



**Estudio computacional y experimental de los sistemas binarios  $\text{ReB}_2$  y  $\text{ReN}_x$   
para la producción de recubrimientos multicapa  $\text{ReN}_x/\text{ReB}_2$  obtenidos  
mediante pulverización catódica por plasma**

Mauricio Arroyave Franco

Trabajo de grado presentado para optar al título de Doctor en Ingeniería de  
Materiales

Director

Gilberto Bejarano Gaitán, Doctor (PhD) en Ingeniería de Materiales

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería

Doctorado en Ingeniería de Materiales

Medellín

2022

<b>Cita</b>	(Arroyave Franco, 2022)
<b>Referencia</b>	Arroyave Franco M., (2022). <i>Estudio computacional y experimental de los sistemas binarios ReB2 y ReNx para la producción de recubrimientos multicapa ReNx/ReB2 obtenidos mediante pulverización catódica por plasma</i> [Tesis doctoral]. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.
<b>Estilo APA 7 (2020)</b>	



Doctorado en Ingeniería de Materiales, Cohorte IX

Grupo de Investigación Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales (CIDEMAT).

Sede de Investigación Universitaria (SIU).



Biblioteca Carlos Gaviria Díaz

**Repositorio Institucional:** <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - [www.udea.edu.co](http://www.udea.edu.co)

**Rector:** John Jairo Arboleda Céspedes.

**Decano de la Facultad de Ingeniería:** Jesús Francisco Vargas Bonilla.

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

## **Agradecimientos**

Primero que todo, a mi esposa e hijos, los más pacientes y comprensivos en este proceso, lleno de dificultades e historias para contar, pero siempre con la motivación de por medio de tenerlos a mi lado; por supuesto a toda mi familia, mi padre, mis grandes hermanos, mis sobrinos, mis cuñados... por su permanente expectativa y buenos deseos porque este trabajo llegara a buen puerto. También al profesor Gilberto Bejarano, mi asesor, por sus inmensas contribuciones y paciencia en el ritmo de mis avances. A mis compañeros de departamento, por su permanente preocupación y aportes en muchas de las discusiones propias de esta investigación, en especial a los profesores Jorge y Mario Elkin, quienes han contribuido grandemente a este trabajo. A mis colegas en la institución, en especial al profesor Alexander Ossa, por estar siempre dispuesto a apoyarme con las caracterizaciones. También a los estudiantes (Javier Hernández, Pablo Echeverri, Laura Rojas y Carolina Ruiz) del pregrado de Ingeniería Física y la maestría en Física Aplicada, que, bajo mi tutoría, hicieron aportes significativos a los proyectos en los que se enmarcó esta tesis doctoral. Por último, a la Universidad EAFIT, mi segundo hogar en los últimos 17 años, por el soporte vital que me brindó a través de sus directivas (Juan Luis Mejía, Gabriel Arango, Luciano Ángel), para que yo pudiera obtener mi anhelada formación de doctorado, ¡gracias mil!

## Resumen

En este documento, se presenta una investigación sobre la producción de recubrimientos duros con estructura de multicapa de los sistemas binarios Diboruro de Renio ( $\text{ReB}_2$ ) y Nitruro de Renio ( $\text{ReN}_x$ ), por la técnica de pulverización catódica asistida por plasma o *magnetron sputtering*. Como un proceso previo a la producción de los recubrimientos, se desarrolló un estudio computacional para conocer las posibles fases cristalinas que podrían formarse y las propiedades mecánicas que estos dos sistemas binarios podrían tener. Las estructuras candidatas se generaron inicialmente con el software USPEX y la optimización y caracterización de las estructuras se realizaron con el software Crystal. Posteriormente, se llevó a cabo una fase experimental en la que se obtuvieron los recubrimientos en monocapa de ReN y  $\text{ReB}_2$ , en los que se evidenció una elevada reactividad de los materiales basados en renio, principalmente con el oxígeno, no obstante, a partir de la optimización de las condiciones experimentales para la deposición del ReN, se lograron fases estables que exhibieron alta dureza. Por otro lado, para el caso de la deposición de las monocapas de  $\text{ReB}_2$ , fue necesario utilizar materiales como aluminio y titanio para obtener recubrimientos estables que resistieran la fase de caracterización, lográndose los mejores resultados en términos de durabilidad en el tiempo sin problemas de deterioro y/o desprendimiento con la adición de titanio en co-deposición con el crecimiento de las capas de  $\text{ReB}_2$ . A partir de estos resultados, se emprendió la fase de desarrollo de las multicapas ReN/ $\text{ReB}_2$ , las cuales exhibieron elevada resistencia al desgaste (tasa de desgaste  $< 0.4 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{N m}$ ), buena resistencia a la corrosión ( $I_{\text{corr}} < 6.15 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$ ) y durezas del orden de los 39 GPa, las cuales están en el límite superior de la alta dureza y en el bajo de la superdureza.

# Contenido

Agradecimientos .....	2
Lista de figuras .....	7
Lista de tablas.....	10
Definición de unidades.....	11
1. Introducción y justificación .....	12
2. Objetivos.....	15
2.1 General.....	15
2.2 Específicos .....	15
3. Fundamentos teóricos .....	16
3.1 Plasma .....	16
3.2 Pulverización catódica R.F. (RF- Magnetron Sputtering ) .....	17
3.3 Sputtering reactivo.....	20
3.4 Materiales duros y superduros.....	21
3.5 Teoría microscópica de la dureza .....	24
3.6 Modelos microscópicos para predicción de dureza.....	26
3.6.1 Modelo de resistencia de enlace (unión).....	27
3.6.2 Modelo de fuerza del enlace.....	29
3.6.3 Modelo de electronegatividad .....	30
3.7 Recubrimientos superduros nanoestructurados.....	31
3.8 Métodos de primeros principios .....	32
3.8.1 Teoría del funcional de densidad ( <i>DFT - Density Functional Theory</i> ).....	32
4. Estado del arte .....	34
5. Metodología.....	37
5.1 Fase computacional.....	37
5.2 Fase experimental .....	38
5.2.1 Producción de las monocapas de Nitruro de Renio (ReNx) .....	39
5.2.2 Producción de las monocapas de Diboruro de Renio .....	43
5.2.3 Producción de las multicapas de ReNx/ReB <sub>2</sub> .....	46
5.2.4 Caracterización de los recubrimientos depositados .....	47
6. Resultados y discusión .....	49
6.1 Resultados de las simulaciones .....	49
6.1.1 Estructuras de ReN .....	49
6.1.2 Estructuras de ReB <sub>2</sub> .....	52

6.1	Resultados del crecimiento de las monocapas de $\text{ReN}_x$ .....	53
6.1	Resultados del crecimiento de las monocapas de $\text{ReB}_2$ .....	67
6.2	Resultados del crecimiento de las multicapas Substrato/Ti/TiN/ReN/ReB <sub>2</sub> .....	74
7.	Conclusiones y Recomendaciones .....	99
8.	Bibliografía.....	101

## Lista de figuras

Figura 1. Esquema de un sistema de pulverización catódica por plasma (tomado de D.M. Mattox [26]).....	18
Figura 2. Gráfica de eficiencia de pulverización en función de la energía de los iones de argón (Tomada de K. Wasa et al [26]) .....	20
Figura 3. Gráfica de la tasa de pulverización en función del flujo de gas reactivo .....	20
Figura 4. Esquema del rompimiento de enlaces con un indentador [34] .....	27
Figura 5. Diagrama esquemático de un recubrimiento multicapa nanoestructurado .....	32
Figura 6. Flujo de trabajo de la fase computacional .....	37
Figura 7. Equipo de pulverización catódica H2 Intercovamex .....	39
Figura 8. Estructuras calculadas para el compuesto $\text{ReN}_3$ . a) Cúbico centrado en el cuerpo. b) Cubico simple. c) Cubico simple. d) Hexagonal.....	50
Figura 9. Estructuras de $\text{ReN}$ obtenidas de los cálculos y optimizaciones. ....	50
Figura 10. Estructuras de $\text{ReB}_2$ obtenidas de los cálculos y optimizaciones. ....	52
Figura 11. Micrografías SEM de recubrimientos deteriorados producidos en la primera fase experimental. a) muestra crecida a una presión de 15mTorr, potencia de 100 watts, flujo de argón de 10 sccm, flujo de nitrógeno de 15 sccm, voltaje bias de -75 voltios y temperatura de sustrato de 350 °C. b) muestra crecida a una presión de 15mTorr, potencia de 200 watts, flujo de argón de 20 sccm, flujo de nitrógeno de 5 sccm, voltaje bias de -25 volts y temperatura de sustrato de 350 °C. ....	54
Figura 12. Espectro EDS de la muestra crecida a una presión de 15mTorr, potencia de 100 watts, flujo de argón de 10 sccm, flujo de nitrógeno de 15 sccm, voltaje bias de -75 volts y temperatura de sustrato de 350 °C. ....	54
Figura 13. Micrografías SEM de recubrimientos estables producidos en la primera fase experimental. a) muestra crecida a una presión de 5mTorr, potencia de 100 watts, flujo de argón de 5 sccm, flujo de nitrógeno de 5 sccm, voltaje bias de 0 voltios y temperatura de sustrato de 350 °C. b) muestra crecida a una presión de 5mTorr, potencia de 150 watts, flujo de argón de 10 sccm, flujo de nitrógeno de 10 sccm, voltaje bias de -25 volts y temperatura de sustrato de 350 °C. ....	55
Figura 14. Patrones XRD de las muestras crecidas sobre acero H13.....	56
Figura 15. Espectro XPS amplio de la muestra producida en el experimento 4 del primer diseño experimental .....	57
Figura 16. Espectros XPS de alta resolución de la muestra producida en el experimento 4 del primer diseño experimental. a) Región N1s. b) Región Re4f. c) Región O1s. ....	57
Figura 17. Micrografías SEM de las muestras a) 40 sccm Ar/2 sccm $\text{N}_2$ , 100°C. b) 40 sccm Ar/2 sccm $\text{N}_2$ , 175°C. c) 40 sccm Ar/2 sccm $\text{N}_2$ , 250°C. d) 40 sccm Ar/6 sccm $\text{N}_2$ , 100°C. e) 40 sccm Ar/6 sccm $\text{N}_2$ , 175°C. f) 40 sccm Ar/6 sccm $\text{N}_2$ , 250°C. g) 40 sccm Ar/8 sccm $\text{N}_2$ , 100°C. h) 40 sccm Ar/8 sccm $\text{N}_2$ , 175°C. i) 40 sccm Ar/8 sccm $\text{N}_2$ , 250°C.....	58
Figura 18. Medida de espesor de las 4 bicapas de Ti/TiN.....	59
Figura 19. Imagen FIB-SEM de la zona de erosión y la sección transversal de la muestra 3N12 depositada sobre acero H13.....	60
Figura 20. Medidas XRD de las muestras 1N12 a 9N12. ....	61
Figura 21. Espectro XPS de alta resolución en la región 4f para las muestras 1N12 a 9N12 .....	63

Figura 22. Espectro XPS de alta resolución en la región N1s para las muestras 1N12 a 9N12. .....	63
Figura 23. Espectro XPS de alta resolución en la región N1s para las muestras 1N12 a 9N12. .....	63
Figura 24. Medidas de nanodureza por AFM en la muestra 2N12. ....	64
Figura 25. Micrografías TEM de campo claro a Figura 1alta resolución. a) Muestra 3N12. b) Muestra 6N12. c) Muestra 9N12 .....	65
Figura 26. MicrografíaTEM (a) y patron SAED (b) de los recubrimientos depositados a un flujo de nitrógeno de 8 sccm y una temperatura de sustrato de 250 °C.....	66
Figura 27. Medida de distancia interplanar en los recubrimientos depositados a un flujo de nitrógeno de 8 sccm y una temperatura de sustrato de 250 °C.....	67
Figura 28. Evolución del esfuerzo residual en función del número de bicapas Ti/TiN. ....	69
Figura 29. Imágenes de las muestras Ti/TiN/ReB <sub>2</sub> . a) 4 bicapas Ti/TiN. b) 10 bicapas Ti/TiN. c) 12 bicapas Ti/TiN.....	69
Figura 30. Micrografía SEM de un recubrimiento Si/Ti/TiN/ ReB <sub>2</sub> con puntos activos de alteración .....	70
Figura 31. Espectro XPS de alta resolución de la muestra Si/Ti/TiN/ ReB <sub>2</sub> . a) Región Re 4f. b) Región B 1s. ....	70
Figura 32. Espectros EDS de los recubrimientos de ReB <sub>2</sub> co-depositados con Aluminio. a) 10 watts en el blanco de Al. b) 15 watts en el blanco de Al. c) 50 watts en el blanco de Al.....	71
Figura 33. Análisis XPS de la muestra 3N15. ....	72
Figura 34. Imagen AFM de las nanoindentaciones en la muestra 3N15.....	73
Figura 35. Micrografías SEM de las muestras a) 6N18, 11 bicapas ReN/ReB <sub>2</sub> . b) 7N18, 13 bicapas ReN/ReB <sub>2</sub> . c) 8N18, 18 bicapas ReN/ReB <sub>2</sub> . d) 9N18, 27 bicapas ReN/ReB <sub>2</sub> . ....	74
Figura 36. Micrografías SEM y espectros EDS de la muestra 8N18. a) Espectro EDS puntual en primera fase. b) Espectro EDS puntual en segunda fase. ....	75
Figura 37. Micrografías AFM de las muestras. a) 6N18. b) 7N18. c) 8N18. d) 9N18. ....	76
Figura 38 .Micrografías SEM en la sección transversal de las muestras. a) 6N18. b) 7N18. c) 8N18. d) 9N18. ....	77
Figura 39. Espectros amplios de las multicapas ReN/ReB <sub>2</sub> de a) 150 nm de periodo de modulación. b) 120 nm de periodo de modulación. c) 90 nm de periodo de modulación. d) 60 nm de periodo de modulación.....	78
Figura 40. Espectros de alta resolución de la región Re 4f. a) 150 nm de periodo de modulación. b) 120 nm de periodo de modulación. ....	80
Figura 41. Espectros de alta resolución de la región Re 4f. a) 90 nm de periodo de modulación. b) 60 nm de periodo de modulación. ....	80
Figura 42. Espectros de alta resolución de la región B 1s. a) 104 nm de periodo de modulación. b) 66 nm de periodo de modulación. ....	81
Figura 43. Espectros de alta resolución de la región B 1s para la muestra de 21 nm de periodo de modulación. ....	81
Figura 44. Espectros de alta resolución de la región N 1s. a) 150 nm de periodo de modulación. b) 90 nm de periodo de modulación. ....	82
Figura 45. Espectros de alta resolución de la región N 1s de la muestra con 60 nm de periodo de modulación. ....	82
Figura 46. Espectros de alta resolución de la región Ti 2p. a) 104 nm de periodo de modulación. b) 66 nm de periodo de modulación. c) 30 nm de periodo de modulación.....	83



Figura 47. Espectros de alta resolución de la región O 1s. a) 104 nm de periodo de modulación. b) 66 nm de periodo de modulación.....	84
Figura 48. Espectros de alta resolución de la región O 1s. a) 66 nm de periodo de modulación. b) 21 nm de periodo de modulación.....	84
Figura 49. Medidas XRD de las muestras N18 a) 6N18, 11 bicapas ReN/ReB <sub>2</sub> . b) 7N18, 13 bicapas ReN/ReB <sub>2</sub> . c) 8N18, 18 bicapas ReN/ReB <sub>2</sub> . d) 9N18, 27 bicapas ReN/ReB <sub>2</sub> . .....	85
Figura 50. Patrón XRD de las multicapas con $\Lambda = 150$ nm.....	86
Figura 51. Patrón XRD de las multicapas con $\Lambda = 60$ nm.....	87
Figura 52. Micrografías AFM de las nanoindentaciones en las muestras crecidas con a) 11 bicapas de ReN/ReB <sub>2</sub> . b) 13 bicapas de ReN/ReB <sub>2</sub> . c) 17 bicapas de ReN/ReB <sub>2</sub> . d) 28 bicapas de ReN/ReB <sub>2</sub> . .....	88
Figura 53. Gráfico de la dureza en función del periodo de modulación $\Lambda$ .....	89
Figura 54. Curvas de polarización potenciodinámica de las muestras a) 9N18. b) 8N18. c) 7N18 y d) 6N18.....	89
Figura 55. Imágenes ópticas de pistas de desgaste en las multicapas preparadas a) 6N18. b) 7N18. c) 8N18 y d) 9N18. ....	91
Figura 56. Imágenes ópticas de los contracuerpos de Alumina usados en los ensayos de desgaste en las multicapas preparadas a) 6N18. b) 7N18. c) 8N18 y d) 9N18. ....	92
Figura 57. Micrografías SEM de la multicapa con $\Lambda = 66$ nm. a) Imagen SE. b) Imagen BSE. ....	93
Figura 58. Micrografías SEM de la multicapa con $\Lambda = 66$ nm. a) Imagen SE. b) Imagen BSE. ....	93
Figura 59. Micrografías SEM de la multicapa con $\Lambda = 60$ nm. a) Imagen SE. b) Imagen BSE. ....	94
Figura 60. Gráficas del coeficiente de fricción vs. tiempo para la muestra 6N18 ( $\Lambda = 104$ nm). a) Zona de desgaste 1. b) Zona de desgaste 2. c) Zona de desgaste 3.....	95
Figura 61. Gráficas del coeficiente de fricción vs. tiempo para la muestra 7N18 ( $\Lambda = 66$ nm). a) Zona de desgaste 1. b) Zona de desgaste 2. c) Zona de desgaste 3.....	95
Figura 62. Gráficas del coeficiente de fricción vs. tiempo para la muestra 8N18 ( $\Lambda = 30$ nm). a) Zona de desgaste 1. b) Zona de desgaste 2. c) Zona de desgaste 3.....	96
Figura 63. Gráficas del coeficiente de fricción vs. tiempo para la muestra 9N18 ( $\Lambda = 60$ nm). a) Zona de desgaste 1. b) Zona de desgaste 2. c) Zona de desgaste 3.....	96
Figura 64. Micrografía AFM de huella de nanodesgaste en la muestra 6N18 ( $\Lambda = 104$ nm). 97	
Figura 65. Micrografía AFM de huella de nanodesgaste en la muestra 7N18 ( $\Lambda = 66$ nm)... 97	
Figura 66. Micrografía AFM de huella de nanodesgaste en la muestra 8N18 ( $\Lambda = 30$ nm)... 98	
Figura 67. Micrografía AFM de huella de nanodesgaste en la muestra 9N18 ( $\Lambda = 21$ nm)... 98	
Figura 68. Tasa de desgaste en deslizamiento de las multicapas ReN/ReB <sub>2</sub> crecidas. ....	99

## Lista de tablas

Tabla 1. Factores y niveles del diseño experimental .....	40
Tabla 2. Matriz experimental del diseño ortogonal .....	40
Tabla 3. Parámetros de crecimiento monocapas de ReN <sub>x</sub> con variación de potencial bias..	41
Tabla 4. Parámetros con variación en la proporción de nitrógeno frente al argón .....	42
Tabla 5. Experimentos con variación de temperatura y de la relación de flujos Ar/N <sub>2</sub> .....	43
Tabla 6. Parámetros de crecimiento iniciales para depositar las monocapas de ReB <sub>2</sub> .....	44
Tabla 7. Experimentos iniciales para el crecimiento de las monocapas de ReB <sub>2</sub> .....	44
Tabla 8. Experimentos para el crecimiento de monocapas de ReB <sub>2</sub> en co-deposición con Al .....	45
Tabla 9. Experimentos para el crecimiento de las monocapas de ReB <sub>2</sub> en co-deposición con Ti .....	46
Tabla 10. Primer diseño experimental para las multicapas con capa final de Ti. ....	46
Tabla 11. Condiciones experimentales para el crecimiento de las multicapas ReN/ReB <sub>2</sub> ....	47
Tabla 12. Constantes elásticas para las estructuras de ReN optimizadas .....	51
Tabla 13. Módulos shear (G), bulk (B), relación de Poisson y dureza para las fases de nitruro de renio calculadas. ....	51
Tabla 14. Constantes elásticas para las estructuras de ReB <sub>2</sub> optimizadas.....	52
Tabla 15. Módulos shear (G), bulk (B), relación de Poisson y dureza para las fases de diboruro de renio calculadas.....	53
Tabla 16. Espesores de los recubrimientos depositados sobre Silicio.....	59
Tabla 17. Ángulos de difracción, distancia interplanar y parámetros de red del plano (111) de ReN, para las muestras 1N12 a 9N12 .....	62
Tabla 18. Proporciones de renio y nitrógeno calculadas para el compuesto ReN <sub>x</sub> .....	64
Tabla 19. Medidas de nanodureza de las muestras 1N12 a 9N12 .....	65
Tabla 20. Número de bicapas Ti/TiN y espesor total aproximado.....	68
Tabla 21. Esfuerzo residual calculado para diferente número de bicapas Ti/TiN.....	68
Tabla 22. Concentración de aluminio y otros elementos en los recubrimientos ReB <sub>2</sub> :Al. ....	72
Tabla 23. Medidas de rugosidad de las multicapas ReN/ReB <sub>2</sub> . ....	76
Tabla 24. Espesores totales y periodos de modulación de las multicapas ReN/ReB <sub>2</sub> .....	77
Tabla 25. Medidas de nanodureza de las muestras N18.....	88
Tabla 26. Valores de los parámetros de corrosión de las 4 multicapas crecidas, obtenidas de las curvas Tafel.....	90

## Definición de unidades

Scm: Standard cubic centimeters per minute (centímetros cúbicos estándar por minuto).

GPa: Gigapascal.

Torr: Torricelli.

mTorr: miliTorr.

V: Voltios.

A: Amperios.

nm: Nanometros.

nN: Nanonewton.

W: Vatios.

°C: Grados Celsius.

Rpm: Revoluciones por minuto.

eV: Electronvoltios.

Cm<sup>2</sup>: Centímetro cuadrado.

Ohm: Ohmios.

## 1. Introducción y justificación

El desarrollo de nuevos materiales es una de las áreas científicas y tecnológicas más activas de la actualidad, la posibilidad de resolver los problemas asociados a las limitaciones de los materiales convencionales (como por ejemplo la durabilidad frente a procesos corrosivos, erosivos, de impacto, entre otras condiciones de servicio) produciendo otros materiales con propiedades que permiten superar tales limitaciones, genera una gran dinámica de trabajo tanto a nivel científico como tecnológico. En este contexto, los materiales duros, como por ejemplo el Diamante ( $H \sim 85 \text{ GPa}$ ) y el Nitruro de Boro Cúbico (BN-c) ( $H \sim 50 \text{ GPa}$ ) [1–3], generan gran expectativa, por cuanto permiten desplegar una gran variedad de aplicaciones para la producción de herramientas abrasivas y de corte; no obstante cuando estos materiales se quieren utilizar como recubrimientos protectores antidesgaste, aparecen limitaciones en su aplicación; el diamante por ejemplo, sufre fenómenos de solubilidad del carbono, cuando se deposita sobre aleaciones ferrosas, y también presenta problemas de estabilidad térmica en alta temperatura. Por su parte el BN es difícil de sintetizar a bajas presiones y temperaturas [2].

Estas restricciones justifican que se propongan materiales diferentes, con los cuales se puedan superar estas problemáticas, pero manteniendo altos valores de dureza y de resistencia al desgaste; como por ejemplo el Diboruro de Renio ( $\text{ReB}_2$ ) ( $H \geq 40 \text{ GPa}$ ) y el Nitruro de Renio ( $H \geq 40 \text{ GPa}$ ), que debido a su elevada dureza y compatibilidad con los aceros, vienen ganando importancia por su potencial uso en aplicaciones típicas antidesgaste [4–15]. Adicionalmente, no existe un número abundante de técnicas de síntesis de nuevos materiales que permitan un crecimiento rápido en nuevas opciones de materiales a la velocidad que lo demanda la ciencia y la ingeniería, sin embargo, recientemente se han vuelto más comunes los casos en los que se reporta la generación de nuevos materiales de elevada dureza, como por ejemplo nitruros de metales de transición, nitruros y boruros de metales pesados, a través del uso de técnicas de alta presión y temperatura (HPHT – High Pressure High Temperature) [8,16]. En contraste, las técnicas de procesamiento de materiales que utilizan plasma han generado alternativas frente a los procesos HPHT, debido a las altas energías que se pueden lograr en beneficio de la posibilidad de producir materiales con altas exigencias energéticas para su formación, sin que ello implique utilizar elevadas temperaturas y presiones contribuyendo además a mitigar problemas ambientales como menor costo energético, muy baja emisión de gases y ninguna emisión de partículas sólidas, entre otros aspectos [13].

Por otro lado, la ciencia computacional de materiales se ha convertido en un importante apoyo para los desarrollos experimentales en materiales, ya que a partir de los métodos computacionales es posible entender el comportamiento

del material a escalas atómicas, y obtener datos cuantitativos sobre propiedades relevantes para aplicaciones industriales, como por ejemplo, propiedades mecánicas, eléctricas, electrónicas, químicas, entre otras. No obstante, existen desafíos importantes en aspectos como la determinación precisa de las energías electrónicas y en la exploración eficiente del espacio configuracional, lo cual puede ser mejorado con alta capacidad computacional. Tanto en el diseño de nuevos materiales como en la optimización de las propiedades de los ya existentes, el uso de métodos de simulación computacional atomística se ha convertido en la herramienta clave para predecir las propiedades críticas de los materiales en las áreas aeroespacial, automotriz, cerámicos, energía, petróleo, electrónica, metalurgia, entre otras [17].

Teniendo en cuenta los interesantes resultados que se han venido reportando en la obtención de  $\text{ReB}_2$  y  $\text{ReN}_x$ , pero también considerando lo incipientes que aún estos son, en especial en lo que tiene que ver con la producción de estos materiales en forma de recubrimiento (por cuanto su estabilidad y alta dureza aún no son plenamente comprobadas en esta forma); en este trabajo se propuso hacer un estudio para, de manera preliminar, hacer una aproximación computacional a estos dos materiales, y a partir de dichos cálculos, estructurar una fase experimental de laboratorio en el que se produjeran recubrimientos monocapa y multicapa de  $\text{ReB}_2$  y  $\text{ReN}_x$ , por medio de la técnica de pulverización catódica asistida por plasma (*Magnetron Sputtering*).

Como ya se mencionó, el  $\text{ReB}_2$  ha sido estudiado en los últimos años debido a las altas durezas (>50GPa) y los altos módulos de Young reportados (>500 GPa), además de su elevado punto de fusión ( $\sim 2.400^\circ\text{C}$ ), y su baja resistividad eléctrica, no obstante su carácter cerámico ( $\sim 40 \mu\Omega \text{ cm}$  a 300 K) [18–20]. Una de las razones más importantes por las que éste material tiene una alta relevancia científica y tecnológica en la actualidad, es que no obstante su alta dureza, difícilmente alcanzada por otros materiales, no presenta ninguna reactividad química con las aleaciones ferrosas; contrario a lo que sucede con el Diamante y el Nitruro de Boro Cúbico (c-BN) (en menor medida), cuyas durezas son superiores, pero presentan problemas de disolución con el hierro, como ya se mencionó, lo cual favorece poco las aplicaciones en aceros y en herramientas de corte de alta velocidad y tirajes de producción en serie [3,21]. Por su lado el  $\text{ReN}_x$  es un material con muy pocos referentes de uso como recubrimiento duro, no obstante también es potencialmente duro [13], y puede convertirse en un material que compatibilice la aplicación de recubrimientos de  $\text{ReB}_2$  sobre aceros, a partir del crecimiento de una intercapa de Titanio, de TiN o de multicapas  $\text{ReB}_2/\text{ReN}_x$ . Con base en lo anteriormente expuesto, los materiales propuestos en esta investigación podrían encontrar aplicación en todos aquellos procesos que operan en condiciones severas de trabajo y ambientes agresivos, donde se requiera una apropiada combinación de

elevada dureza, alta resistencia al desgaste, a la corrosión aún a altas temperaturas, conservando una buena adherencia a los sustratos. Ejemplo de ellos son las herramientas de corte y mecanizado en serie, elementos y partes en la industria aeronáutica, aeroespacial y automóvil, herramientas, partes de equipos y maquinaria en la industria minera y petroquímica, entre otras.

Considerando la discusión anterior, las hipótesis principales, que guiaron el desarrollo de la presente investigación, son.

- Es posible encontrar por técnicas de primeros principios, implementadas computacionalmente, fases estables para los sistemas binarios  $\text{ReB}_2$  y  $\text{ReN}_x$ ?
- A partir de los resultados de la fase computacional, será posible diseñar un plan experimental adecuado para producir tales fases binarias ( $\text{ReB}_2$  y  $\text{ReN}_x$ ) por la técnica de Magnetron Sputtering?
- Por la técnica Magnetron Sputtering, es posible obtener un sistema multicapa Substrato/ $\text{ReN}_x$ / $\text{ReB}_2$  de elevada dureza, apropiado para aplicaciones antidesgaste y anticorrosivas?

## 2. Objetivos

### 2.1 General

Desarrollar recubrimientos multicapa de Nitruro de Renio ( $\text{ReN}_x$ ) y Diboruro de Renio ( $\text{ReB}_2$ ) utilizando la técnica de *Magnetron Sputtering*, con experimentos apoyados por un estudio computacional de los sistemas binarios  $\text{ReB}_2$  y  $\text{ReN}_x$ .

### 2.2 Específicos

Obtener las fases cristalinas posibles más estables para las aleaciones  $\text{ReB}_2$  y  $\text{ReN}_x$  mediante cálculos computacionales con técnicas de primeros principios.

Calcular las propiedades elásticas y la dureza de las estructuras cristalinas más estables de  $\text{ReB}_2$  y  $\text{ReN}_x$  después de aplicar métodos de optimización para reducir el número de estructuras generadas en la primera fase computacional.

Utilizar la metodología de diseño estadístico de experimentos para estructurar la matriz de experimentos con los que se producirán los recubrimientos monocapa de  $\text{ReB}_2$  y  $\text{ReN}_x$ , tomando en consideración los resultados de la fase de simulaciones computacionales.

Determinar la influencia del voltaje bias, la temperatura y el flujo de  $\text{N}_2$  sobre las propiedades microestructurales, químicas y mecánicas de los recubrimientos de  $\text{ReN}_x$  y de  $\text{ReB}_2$ .

Producir recubrimientos multicapa con la disposición Substrato/ $\text{ReN}_x$ / $\text{ReB}_2$  a partir de la optimización del proceso experimental buscando un apropiado balance entre dureza/adherencia de los sistemas multicapa.

Evaluar el efecto del periodo de modulación de bicapa, sobre las propiedades químicas, microestructurales, electroquímicas, mecánicas y tribológicas de las multicapas  $\text{ReN}_x$ / $\text{ReB}_2$ .

### 3. Fundamentos teóricos

#### 3.1 Plasma

En 1879 el científico inglés William Crookes formuló algunas ideas sobre la existencia de un cuarto estado de la materia, lo denominó “materia radiante”, pero su interpretación fue errada ya que consideró a los rayos catódicos como corrientes de moléculas ordinarias. En 1927, el científico Irving Langmuir utiliza el término “plasma” para referirse a un estado distinto al gaseoso, sus trabajos en el laboratorio permitieron el desarrollo de lámparas incandescentes de tungsteno, bombas de vacío y soldadura con hidrógeno atómico. En 1942 el físico sueco Hannes Alfvén hizo varios estudios sobre ondas en el plasma, lo que significó valiosos aportes que actualmente son aplicados en aceleradores de haces de partículas, fusión termonuclear controlada, vuelo supersónico, vehículos espaciales, astrofísica, entre otros [22].

El plasma ha sido descrito por varios modelos teóricos, los más usados en la física del plasma son los modelos discretos, los modelos cinéticos continuos y los modelos de fluidos o hidrodinámicos. En el modelo cinético, debido a que el plasma está compuesto por un gran número de partículas (cargadas y neutras), es razonable utilizar los métodos de la mecánica estadística para describir su comportamiento. Cuando la densidad de partículas del plasma es suficientemente grande, es conveniente utilizar una función de distribución promediada, la cual representa la densidad de partículas contenida en una región infinitesimal del espacio de fases (espacio cuyas coordenadas son posiciones y velocidades). La ecuación que gobierna la evolución temporal de las funciones de distribución es la ecuación de Boltzman. Cuando las colisiones son despreciables, la ecuación de Boltzman se reduce a la ecuación de Vlasov. Los modelos cinéticos suelen emplearse cuando la densidad numérica de partículas es tan grande que un modelo discreto resulta inabordable.

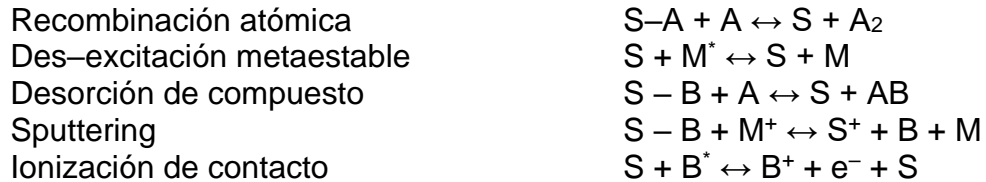
Algunos plasmas incluyen especies a temperaturas relativamente bajas, en estas condiciones las colisiones inelásticas adquieren importancia y permiten la creación de especies con una gran reactividad química. Entre los diferentes tipos de reacciones que se pueden dar en un plasma se tienen [23]:

- Reacciones por colisión inelástica con electrones:





- Reacciones heterogéneas con superficies:



- Reacciones por colisión inelástica entre partículas pesadas:



Donde M corresponde a un gas inerte o substrato, A, B, C gases de la reacción, y S a la superficie sólida en contacto con el plasma [24].

### 3.2 Pulverización catódica R.F. (RF- Magnetron Sputtering )

Un sistema de pulverización catódica es un dispositivo que permite depositar películas delgadas por pulverización de un material (denominado blanco) en una descarga de plasma debido a la transferencia de momentum de las partículas (usualmente iones) de tamaño atómico que inciden en el blanco. El flujo de átomos pulverizados tiene la misma composición del blanco, no obstante, en algún instante, la superficie del blanco puede estar enriquecido con el material que tenga la menor eficiencia de pulverización. En algunos casos, cuando la mezcla de materiales tiene diferencias significativas de masa y de eficiencia de pulverización, la composición del recubrimiento puede ser diferente a la composición del blanco.

Los sistemas de pulverización catódica por plasma RF se basan en la producción de campos eléctricos y magnéticos perpendiculares entre sí, en una región próxima al cátodo de la descarga. A partir del suministro de un voltaje entre el cátodo y el ánodo se inicia una descarga tipo *glow*, debido a que los electrones libres son repelidos desde el cátodo o blanco y colisionan con los átomos del gas de trabajo, creando iones y nuevos electrones. En condiciones

de baja presión, los iones positivos son acelerados hacia el blanco, que, al colisionar con éste, producen su pulverización. Las partículas removidas desde la superficie del blanco son transportadas al substrato y a las paredes internas de la cámara de vacío. No son solamente átomos los que son emitidos por el blanco, también son emitidos electrones debido a la interacción del flujo de iones con la superficie del blanco. La cantidad de electrones emitidos con cada ión que se aproxima es conocida como la eficiencia de emisión de electrones secundarios, y depende de las propiedades del material del blanco, la energía de los iones y el tipo de partículas que se bombardean. Los electrones secundarios son necesarios para la ionización del gas de trabajo y para el sostenimiento de la descarga [25].

En la Figura 1 se presenta un sistema típico de pulverización por plasma. El campo magnético mantiene a los electrones en una región muy próxima al blanco, en lo que se conoce como la trampa, la cual es creada por la intersección entre los campos eléctrico y magnético; los electrones oscilan en esta trampa hasta que se dan varias colisiones ionizantes con los átomos del gas de trabajo y el plasma se localiza sobre la superficie del blanco, debido también a la presencia del campo magnético. Por lo tanto, la superficie del blanco es pulverizada en áreas localizadas entre los magnetos del sistema magnético, lo cual genera una zona de erosión en forma de lazo cerrado y cuya forma está determinada por éste sistema [25].

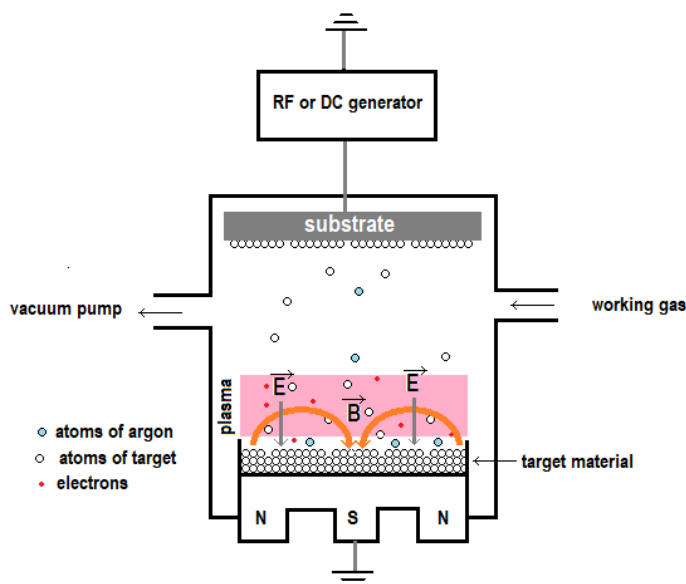


Figura 1. Esquema de un sistema de pulverización catódica por plasma (tomado de D.M. Mattox [26])

El plasma R.F. es producido por ionización electrónica, la cual exhibe un movimiento oscilatorio a la frecuencia del magnetrón RF de 13.56 MHz. A esta frecuencia, los iones no pueden seguir las oscilaciones por su inercia mecánica, pero los electrones si, entonces la excitación es mucho más efectiva que la ionización con electrones secundarios no oscilantes, lo que lleva a la disminución del voltaje de la descarga RF. Durante el semiciclo positivo, el blanco actúa como ánodo, por lo tanto, la densidad de plasma frente al substrato es significativamente más alta para RF. Los iones positivos son acelerados en la caída de potencial del cátodo, momento en el cual se produce la pulverización; al mismo tiempo los electrones y iones negativos (como el O<sup>-</sup>) son movilizadas desde el blanco al substrato, junto con los átomos de argón neutro reflejados, para generar el crecimiento de la película. Las propiedades de las películas depositadas por pulverización catódica RF están fuertemente influenciadas por el bombardeo de la película en crecimiento con especies del blanco y del plasma, así mismo el plasma está condicionado por parámetros como la presión y la composición del gas de trabajo, la distancia entre el blanco y el substrato y el voltaje bias en el substrato. El control de estos parámetros es esencial para modificar las propiedades estructurales de los recubrimientos, su composición y características mecánicas. Las condiciones energéticas y térmicas de la superficie del substrato, influenciadas por las diferentes especies en el plasma, determinan procesos elementales (adsorción, difusión, reacciones químicas) así como la microestructura y la estequiometría de la película en crecimiento, por consiguiente la energía disponible por cada partícula incidente y la proporción entre iones y átomos, es de suma importancia para el procesamiento de superficies sólidas, cuando de crecimiento de películas se trata. La eficiencia de la pulverización catódica o *sputtering yield* ( $S$ ), puede ser estimado con la siguiente relación:

$$S = \frac{\Delta m}{M_T n} N_0 \quad \text{Ec. 1}$$

Donde  $\Delta m$  es el cambio de masa del blanco entre antes y después de la pulverización,  $M_T$  es la masa atómica del blanco,  $n$  es el número de iones incidentes, y  $N_0$  es el número de Avogadro. En la Figura 2 se muestra la gráfica de la eficiencia de pulverización  $S$ , en función de la energía de los iones de argón incidentes [26].

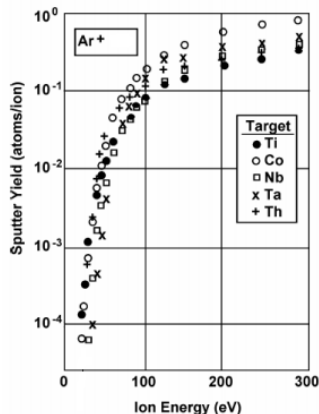


Figura 2. Gráfica de eficiencia de pulverización en función de la energía de los iones de argón (Tomada de K. Wasa et al [26])

### 3.3 Sputtering reactivo

Cuando el proceso de pulverización catódica se da en presencia de gases reactivos, como oxígeno, nitrógeno, etc; se activan reacciones entre los átomos eyectados del blanco y los átomos del gas de trabajo, en la superficie de los substratos, los blancos y las paredes del reactor. Este tipo de proceso es muy eficiente para depositar compuestos de alta calidad en forma de películas delgadas como por ejemplo óxidos tipo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  y nitruros tipo  $\text{TiN}$ ,  $\text{AlN}$ , entre otros. Un efecto típico de los procesos de pulverización o *sputtering* reactivo es el de envenenamiento del blanco, el cual se presenta para flujos muy altos del gas de trabajo (usualmente por encima de 10 sccm) y afecta negativamente la tasa de deposición del proceso. En la Figura 3, se presenta una gráfica que permite ver la manera en que evoluciona la tasa de pulverización del blanco en función del flujo de gas reactivo, presentándose un comportamiento con histéresis [26].

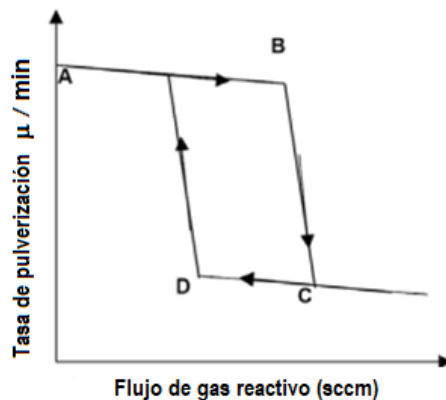


Figura 3. Gráfica de la tasa de pulverización en función del flujo de gas reactivo

Cuando se incrementa el flujo de gas reactivo (punto A), el blanco es pulverizado esencialmente por el gas no reactivo, usualmente argón; posteriormente con un mayor incremento del flujo de gas reactivo, la tasa de absorción de éste gas en el blanco excede la tasa de pulverización (punto B), en este punto es donde se da la transición del modo metálico al modo compuesto; a partir de allí comienza el descenso vertiginoso de la tasa de pulverización hasta un valor mínimo que es denominado el modo de envenenamiento del blanco (punto C). La disminución del flujo de gas reactivo no garantiza una recuperación inmediata de la tasa de pulverización, ya que la capa de compuesto formado en el blanco afecta la velocidad de pulverización en tanto es removida dicha capa de pasivación (punto D) y se recupera nuevamente la velocidad de remoción de material en la transición del modo compuesto al modo metálico [27].

Las propiedades funcionales de los recubrimientos producidos por pulverización catódica son determinadas en gran parte por las características intrínsecas de éstos, lo cual no solo está definido por las propiedades del material, también en gran medida por el mecanismo de crecimiento de las películas, lo que incluye adsorción, nucleación y aumento del espesor hasta que la película es formada [25].

### 3.4 Materiales duros y superduros

En la mayoría de las aplicaciones, la fractura está relacionada con la propagación de una grieta o un tipo pre-existente o una iniciada por alguna deformación plástica causada en la preparación. Tal propagación de grieta, a menudo como una inestabilidad, ocurre cuando la fuerza, consistente en una combinación de esfuerzo tensil aplicado  $\sigma$ , y la longitud de la grieta  $a$ , lo cual se denomina el factor de intensidad de esfuerzo  $K_I = \sigma (\pi a)^{1/2}$ , alcanza un valor crítico de  $K_{Ic} = (EG_{IC}/\pi a)^{1/2}$  donde  $E$  es el módulo de Young y  $G_{IC}$  es el trabajo específico de la fractura, también referida como la tasa crítica de liberación de energía. En sustancias covalentes frágiles y la mayoría de nanocompuestos que exhiben comportamiento frágil,  $G_{IC}$  es a menudo tan bajo como el doble de la energía libre de superficie, pero se puede adaptar para que sea considerablemente más alto. La dureza a la indentación, es la resistencia de un material a la deformación plástica. Esta se determina en un experimento en el cual un indentador muy rígido y duro (para materiales duros y superduros se usa una punta de diamante de determinada forma) es presionado contra la superficie del material a evaluar con una carga dada  $F_{max}$ , y el área de contacto  $A_c$ , remanente del sitio deformado plásticamente, es medida por medio de un

microscopio. La dureza a la indentación se define por  $H = F_{max}/A_c$ . Los instrumentos modernos automatizados han permitido medir la profundidad de la indentación plástica, directamente de las curvas de descarga, de las cuales se puede determinar el área de contacto y consecuentemente la dureza. La resistencia a la tracción de las películas frágiles puede ser estimada con medidas automatizadas de carga – penetración, usando la teoría Hertziana, para calcular la tensión de tracción radial en la periferia del contacto entre el indentador y el material bajo prueba, lo cual puede ser incorrecto, ya que el radio del círculo de fractura es por lo general significativamente mayor que el radio del área de contacto [28].

Los materiales super y ultraduros [18,29–31], son aquellos cuyas durezas a la indentación son  $\geq 40$  y  $\geq 80$  GPa, respectivamente. Por comparación, el diamante natural presenta durezas entre 70 y 90 GPa, mientras un diamante industrial puede tener una mayor dureza debido a un proceso de fortalecimiento en solución sólida, donde cerca de 100 partes por millón (ppm) de átomos de nitrógeno sustituyen átomos de carbono en determinados sitios de la red. Mientras las propiedades elásticas y la resistencia plástica son usualmente cristalográficamente anisotrópicas, para la mayoría de las aplicaciones el comportamiento isotrópico es el preferido. El módulo elástico, que determina la resistencia del material, contra la deformación elástica, está relacionado con la curvatura del potencial de enlace interatómico o energía interna  $U_c$ , del cristal en la posición de equilibrio (cero esfuerzo y tensión). Así, la relación derivada para el módulo de Young es la siguiente:

$$E = \left( \frac{\partial^2 U_c}{\partial \varepsilon^2} \right)_{\varepsilon=0} \quad \text{Ec. 2}$$

Y la relación derivada para el módulo volumétrico es la siguiente:

$$B = \left( \frac{\partial^2 U_c}{\partial \varepsilon_d^2} \right)_{\varepsilon_d=0} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde  $\varepsilon = da/a_0$  es el esfuerzo uniaxial y  $\varepsilon_d = dV/V_0$  es la dilatación. Entonces el módulo elástico se define por un esfuerzo infinitesimal alrededor del punto de equilibrio. Mientras este módulo puede ser usado para describir la inestabilidad de decohesión ideal, no puede ser usado para describir la resistencia a la fractura, la cual es gobernada por las imperfecciones y ocurre al final del esfuerzo, típicamente del orden del 1 al 2% en metales semi-frágiles y menos del 0.1% en cerámicos y vidrios frágiles. Para un material ideal, libre de defectos, el esfuerzo de fractura es 10 al 20%. A tal esfuerzo, la estructura electrónica del sólido puede cambiar significativamente, resultando a menudo en transiciones de fase, precediendo a la fractura y posiblemente debilitamiento. Por tanto, para predecir la resistencia de un material, no se puede confiar solamente de los valores del módulo elástico, así fueran obtenidos por métodos experimentales por medidas de difracción de rayos X a

alta presión, o de cálculos teóricos con técnicas de primeros principios. Se debe considerar la relación entre el esfuerzo aplicado y la deformación resultante para valores finales de deformación hasta  $>10\%$ . Las curvas de esfuerzo tensil vs. deformación, en ausencia de defectos, dan la curva ideal de de-cohesión, lo cual es relevante en fractura frágil, mientras que las curvas de esfuerzo cortante vs. deformación, son relevantes para la deformación plástica que ocurre bajo un volumen constante. Muchos materiales cristalinos muestran cierta correlación entre dureza y módulo de corte o cizallamiento  $G$ , sin embargo, con una gran dispersión en los datos. Tal correlación es presente cuando la deformación plástica ocurre por plasticidad del cristal, involucrando la generación y movimiento de las dislocaciones, donde la energía de una dislocación de línea, es proporcional al módulo de corte  $G$ , y donde también la mayoría de procesos resistentes al movimiento de dislocaciones, involucran interacciones elásticas proporcionales a  $G$  [28].

En otras situaciones, incluso en los casos de deformación de metales amorfos, polímeros y vidrios, la resistencia plástica es enormemente gobernada por las interacciones elásticas y la resistencia plástica se mantiene proporcional al módulo de corte. No obstante, en la conexión entre resistencia plástica y el nivel de la dureza de indentación, otros aspectos, tales como la microestructura (grano y las fronteras de las fases) pueden afectar significativamente la forma de conexión entre el mecanismo intrínseco y el nivel de dureza final. Por lo tanto, se deben tener precauciones cuando se suponen altos niveles de dureza, a partir de altos valores de módulo elástico. Por ejemplo, el Osmio tiene altos valores de módulo elástico ( $\sim 445\text{GPa}$ ) en comparación con el diamante ( $\sim 442\text{GPa}$ ), pero presenta muy baja dureza ( $\sim 4\text{GPa}$ ), a pesar de que también tiene un alto módulo de corte ( $\sim 222\text{GPa}$ ). Una situación similar se ha encontrado en los diboruros de metales 5d ( $W$ ,  $Os$ ,  $Re$ ), los cuales se han sugerido superduros, como por ejemplo el  $ReB_2$  por sus altos valores de módulo elástico y también a partir de trabajos experimentales que habían reportado durezas superiores a  $50\text{GPa}$  para éste material [2,3]. No obstante, nuevos reportes indican que su dureza puede ser menor [32], ya que en el reporte inicial se utilizaron muy bajas cargas, lo cual pudo inducir una respuesta en el régimen elasto-plástico del material ante tales pruebas. La correlación entre la dureza y el módulo de corte está limitado a la plasticidad del cristal, siempre que la resistencia al movimiento de dislocación sea baja. Considerando que la deformación plástica ocurre en cizalla a gran deformación en nivel atómico, esto puede provocar que la estructura electrónica pueda llegar a ser inestable, lo cual lleva a transformaciones a fases más blandas.

A través de cálculos de primeros principios de curvas de esfuerzo deformación, se ha mostrado que, para grandes deformaciones, en orden de 0.2 o más, los materiales pueden llegar a presentar inestabilidades electrónicas debido a la interacción de electrones no enlazados, que producen transformaciones a fases

blandas. Por ejemplo, tales inestabilidades podrían implicar la formación de dímeros de Boro que debilitarían los enlaces Re-B y después de un esfuerzo de corte adicional, producirían otras transformaciones estructurales [33].

### **3.5 Teoría microscópica de la dureza**

En 1722 el científico Francés R. A. F. de Réaumur acuñó el término dureza; desde entonces la dureza ha sido usada como una propiedad mecánica fundamental de los materiales. La dureza puede ser definida macroscópicamente como la habilidad de un material para resistir a ser rayado o hundido “abollado” por otro material. A pesar de que la dureza gobierna las aplicaciones tecnológicas de numerosos materiales, ésta no está tan bien definida como otras propiedades físicas, especialmente a escala atómica [34]. Experimentalmente la dureza es caracterizada de manera precisa por la indentación de un material usando un indentador duro. De acuerdo con la naturaleza y forma del indentador, se han desarrollado varias escalas como la Vickers, Knoop, Brinell, y Rockwell [35]. La más comunes son las escalas Vickers y Knoop, cuyos indentadores deben ser puntas de diamante en forma piramidal, con una base cuadrada para Vickers y una base en rombo alargada para Knoop. La dureza es medida de la relación entre la fuerza en el indentador y el área de indentación asociada. La dureza deducida usualmente depende de la forma del indentador, de la carga y tasa de carga, del tamaño de indentación, del tiempo, de la orientación de la muestra, así como de las condiciones de la superficie. Para los materiales frágiles o materiales cuya dureza se aproxime a la del diamante, el proceso de indentación no es controlado por la deformación plástica solamente. La microfractura frágil de la muestra, y la deformación del indentador, también juegan un papel, llevando a cambios de dureza con diferentes cargas [34,35].

Para los metales y sus aleaciones, la dureza observada incrementa con la disminución del tamaño de indentación. Grandes gradientes de deformación inherentes a pequeñas indentaciones, producen necesariamente dislocaciones geoméricamente, causando que se mejore el endurecimiento. La dureza puede ser determinada de manera confiable de la región asintótica de la dureza en un proceso muy bien controlado de indentación. Los valores de dureza varían ampliamente en diferentes materiales, desde decenas a gigapascales o menos para los cristales iónicos, a varios gigapascales o menos para metales puros y hasta decenas de gigapascales para cristales covalentes. Como es generalmente aceptado por la ciencia de los materiales, los materiales con durezas mayores a 40 GPa, son clasificados como superduros [30,36–38].

En las últimas décadas, un gran número de estudios se han dedicado a los nuevos materiales superduros, para dos propósitos prácticos y científicos. Los



prácticos, para sintetizar materiales robustos con las propiedades deseadas para modernas tecnologías, y los científicos, para revelar los factores que controlan la dureza de un material a escala microscópica [34]. Los materiales superduros son de una gran importancia en varias áreas industriales, como los recubrimientos resistentes al desgaste, los abrasivos, las herramientas para corte y maquinado [39–41]. Como se mencionó anteriormente, el diamante es por lejos la sustancia más dura conocida ( $H_v=95$  GPa), con el más alto módulo de corte y el más alto módulo de Young [42,43]. No obstante, la aplicabilidad del diamante es limitada por su reactividad química con los materiales ferrosos y es no resistente a la corrosión. El Nitruro de Boro cúbico, el segundo material más duro con estructura de diamante, puede ser usado para cortar metales ferrosos; sin embargo, su dureza es de 66GPa, es decir 30% más baja que el diamante. Las últimas investigaciones sobre nuevos materiales superduros, se enfocan en compuestos de sistemas B-C-N-O con enlaces covalentes cortos y fuertes; y materiales formados por elementos livianos (B, C, y N) y metales de transición pesados que pueden introducir alta densidad de electrones de valencia en los correspondientes compuestos tales como  $\text{ReB}_2$ ,  $\text{OsB}_2$ ,  $\text{WB}_4$ ,  $\text{PtC}$ ,  $\text{IrN}_2$ ,  $\text{OsN}_2$ ,  $\text{PtN}_2$ . La alta densidad de electrones de valencia introduce resistencia a la deformación elástica y plástica [44].

Las propiedades de los materiales dependen de sus estructuras electrónicas, en principio es posible diseñar nuevos materiales con propiedades definidas, no obstante, la conexión entre la estructura electrónica y las propiedades macroscópicas (ingenieriles) de los materiales es uno de los grandes desafíos de la ciencia computacional de materiales. En el campo de los materiales duros, el diseño de estos materiales, basados en arreglos atómicos con estructura cristalina, necesita urgentemente de modelos que permitan la cuantificación de la dureza y su definición a nivel microscópico, la cual es fundamental para entender el origen físico de esta propiedad. Los modelos empíricos originalmente correlacionaron la dureza con las propiedades elásticas de los cristales, lo que permitió establecer una correlación lineal entre la dureza y el módulo volumétrico, posteriormente se propuso una correlación mejorada entre dureza y módulo de corte, no obstante, estas correlaciones fueron cuestionadas [34].

El módulo volumétrico caracteriza la incompresibilidad del material, y tiene una relación directa con la densidad electrónica de valencia; más electrones corresponden a más repulsiones en la estructura. El módulo de corte por su parte, caracteriza la resistencia a los cambios de forma a volumen constante. Un mayor módulo de corte, resulta en una gran habilidad de resistir fuerzas de cizallamiento; mientras la dureza caracteriza a la deformación plástica permanente, en la actualidad es aceptado que la dureza no depende monotonicamente del módulo volumétrico o del módulo de corte, de acuerdo con una simple correlación lineal, considerando que este módulo elástico

corresponde a la deformación reversible elástica. Consecuentemente se han propuesto modelos macroscópicos de dureza, considerando la relación  $k=G/B$  (módulo Pugh); el parámetro  $k$  se correlaciona estrechamente con la fragilidad/ductilidad de los materiales, así como sobresale una relación entre las propiedades elásticas y plásticas de los metales policristalinos puros: Los materiales frágiles tienen alto valor de  $k$  y los materiales dúctiles tienen bajo valor de  $k$ .

En principio, los materiales covalentes con alta dureza, son obviamente frágiles, con un alto módulo Pugh. Chen [45] correlacionó a  $k$  con la dureza, brindando una mejor confiabilidad debido a que  $k$  responde a la elasticidad y plasticidad del material, para lo cual propuso que la dureza puede ser calculada con la relación  $H = 2 (k^2 G)^{0.585} - 3$ ; esta ecuación puede ser utilizada para predecir la dureza de una gran variedad de materiales y está bastante de acuerdo con datos experimentales, sin embargo el 3 es un intercepto sin sentido físico, por lo cual Tian y otros propusieron una corrección a esta expresión así;  $H = 0.92 k^{1.137} G^{0.708}$ .

Por otro lado, la cuantificación directa de la dureza con parámetros microscópicos puede revelar los factores fundamentales que controlan la dureza de los materiales y proveer valores base para buscar nuevos materiales superduros. Algunos modelos con diferentes consideraciones físicas, han sido recientemente propuestos para evaluar la dureza intrínseca de cristales ideales con parámetros microscópicos [34,46]. Estos modelos pueden arrojar resultados razonables basados en la estructura cristalina o en parámetros obtenidos desde primeros principios.

Considerando que los parámetros de entrada para la evaluación de la dureza son directamente obtenidos de la estructura cristalina o deducidos desde los elementos constituyentes, estos modelos son llamados modelos microscópicos. Estos modelos microscópicos habilitan la predicción de la dureza para cristales covalentes, covalentes polares, y aún iónicos, basados en las estructuras cristalinas, esto ayuda enormemente en el diseño de nuevos materiales superduros, sin embargo, una descripción general y satisfactoria para la dureza de cristales iónicos, covalentes y metales, aún elude detalles debido a las complejidades inherentes [34].

### **3.6 Modelos microscópicos para predicción de dureza**

La dureza cuantifica la resistencia a la deformación de un cristal. Esta resistencia está relacionada con el tipo de enlaces químicos en los cristales. En los metales simples, la unión es deslocalizada; la resistencia a la deformación depende no solamente de la densidad de dislocaciones creada por una

indentación, también depende de la densidad de dislocaciones previamente almacenadas. Usualmente, la densidad de dislocaciones en los metales es lo suficientemente alta como para dominar los valores de dureza. En éste caso, la medida de la dureza es extrínseca para los metales. En cristales covalentes y polares, la unión es localizada en pares de electrones; consecuentemente, la dureza es intrínseca y depende enteramente de la resistencia de los enlaces químicos del cristal en el área de indentación. Por simplicidad, la discusión a continuación se limitará a la dureza intrínseca de los cristales individuales. Las discusiones serán válidas para cristales covalentes y covalentes polares, y en algunos casos para cristales iónicos [34].

### 3.6.1 Modelo de resistencia de enlace (unión)

Cuando un indentador es forzado contra la superficie de un cristal, los enlaces químicos bajo el indentador resisten a la compresión, y los enlaces alrededor del indentador resisten al doblado y el estiramiento (Figura 4).

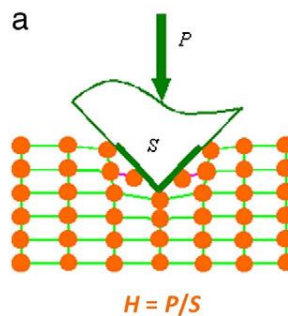


Figura 4. Esquema del rompimiento de enlaces con un indentador [34]

Basado en ese simple esquema, fue propuesta la suposición intuitiva de que la dureza para cristales covalentes y covalentes polares es equivalente a la suma de la resistencia al indentador de cada enlace por unidad de área. La hipótesis clave es correlacionar la deformación plástica (asociada con la creación y movimiento de dislocaciones) con el rompimiento de enlaces de pares de electrones en los cristales. La dureza entonces mide la resistencia combinada a la indentación de los enlaces químicos. Más enlaces en una región de la superficie, corresponde a cristales más duros. En los cristales covalentes romper energéticamente un enlace de pares de electrones, significa dos electrones excitados de la banda de valencia a la banda de conducción. La energía de activación requerida para un deslizamiento plástico es el doble del *band gap* ( $E_g$ ). La fuerza de la resistencia del enlace puede ser evaluada con

la correspondiente  $E_g$ . La dureza de los cristales puramente covalentes debería tener la forma [34]:

$$H(\text{GPa}) = A N_a E_g, \quad \text{Ec. 4}$$

Donde  $A$  es una constante proporcional,  $N_a$  es el número de enlaces covalentes por unidad de área, lo cual puede ser evaluado de la densidad de electrones de valencia  $N_e$ , así:

$$N_a = \left( \sum_i n_i Z_i / 2V \right)^{2/3} = \left( N_e / 2 \right)^2 \quad \text{Ec. 5}$$

Donde  $n_i$  es el número del  $i$ -ésimo átomo en la celda unitaria,  $Z_i$  es el número de electrones de valencia del  $i$ -ésimo átomo atribuido al enlace covalente, y  $V$  es el volumen de la celda unitaria. Para cristales covalentes polares, los electrones de valencia son preferencialmente distribuidos al lado aniónico, lo cual debilita el enlace de los dos átomos. La componente iónica debe ser tomada en cuenta para los cálculos de dureza, además de la componente covalente. El band gap para un cristal binario covalente polar  $AB_m$ , se puede separar en un gap homopolar covalente  $E_h$ , y en un gap heteropolar iónico  $C$ , como sigue:

$$E_g^2 = E_h^2 + C^2 \quad \text{Ec. 6}$$

La componente homopolar  $E_h$  determina las energías de activación de un deslizamiento de dislocación en cristales covalentes polares, y puede ser estimada en electronvoltios, con la expresión empírica  $E_h = 39.74 d^{-2.5}$ , donde  $d$  es la longitud del enlace en angstroms. La componente iónica resulta en una pérdida de carga del enlace covalente y es tomada en cuenta a través del factor de corrección exponencial que describe el efecto de apantallamiento de cada enlace. La ecuación para la dureza intrínseca, que relaciona la densidad de electrones de valencia con la longitud del enlace y la ionicidad del enlace químico  $f_i$ , se muestra a continuación:

$$H_V(\text{GPa}) = 556 \frac{N_a e^{-1.191 f_i}}{d^{2.5}} \quad \text{Ec. 7}$$

En donde:

$$f_i = 1 - \frac{E_h^2}{E_g^2} \quad \text{Ec. 8}$$

Excepto por la ionicidad  $f_i$ , todos los anteriores parámetros pueden ser deducidos con cálculos de primeros principios, lo cual hace a este modelo microscópico una poderosa herramienta para estimar la dureza de estructuras cristalinas diseñadas. Teniendo en cuenta el efecto de la metalicidad sobre la dureza, se ha introducido un factor de metalicidad  $f_m = n_m/n_e$ , donde  $n_m = k_B T D_F$  es el número de electrones que pueden ser excitados a temperatura ambiente,  $n_e$  es el número de electrones de valencia en la celda unitaria y  $D_F$  es la densidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi. Tomando estas consideraciones y el efecto del tipo de hibridación presente en los compuestos metálicos de transición, en los cuales se espera que la dureza sea mayor por la existencia de hibridación s-p-d, se presenta una ecuación para la dureza Vickers intrínseca para cristales metálicos y con hibridación s-p-d.

$$H_V(GPa) = 1051 \frac{N_e^{2/3} e^{-1.191f_i - 32.2f_m^{0.55}}}{d^{2.5}} \quad Ec. 9$$

### 3.6.2 Modelo de fuerza del enlace

Un esquema alternativo para la predicción de la dureza fue propuesto por Simunek and Vackar , en lugar de relacionar la resistencia a la energía del gap del enlace, se asumió que la resistencia debe ser proporcional a la fuerza del enlace  $S_{ij}$  entre los átomos i y j, así [34]:

$$S_{ij} = \frac{\sqrt{e_i e_j}}{(d_{ij} n_{ij})}, \quad Ec. 10$$

Donde  $e_i = Z_i / R_i$  es la energía de referencia,  $Z_i$  es el número de electrones de valencia del átomo i, y  $n_{ij}$  es el número de enlaces entre el átomo i y sus átomos vecinos j a la distancia  $d_{ij}$ . El radio  $R_i$  para cada átomo en un cristal es determinado de manera tal que una esfera alrededor de un átomo con radio  $R_i$ , contiene exactamente  $Z_i$  electrones de valencia. La dureza de un cristal individual ideal es proporcional a la fuerza del enlace  $S_{ij}$  y al número de enlaces en la celda unitaria. Para un cristal simple, con un elemento, la dureza se expresa como:

$$AH = (C/\Omega) \frac{\sqrt{e_i e_j}}{(d_{ij} n_{ij})} \quad \text{Ec. 11}$$

Para un compuesto binario con dos tipos de átomo a y b, la dureza se expresa así:

$$H = (C/\Omega) \frac{\sqrt{e_a e_b}}{(d_{ab} n_{ab}) e^{-\sigma f_e}}, \quad \text{Ec. 12}$$

Donde el factor exponencial describe fenomenológicamente la diferencia entre  $e_a$  y  $e_b$ . A las constantes  $C$  y  $\sigma$  típicamente se les asigna los valores 1450 y 2.8 respectivamente. Este modelo funciona bien para la estimación de la dureza de cristales covalentes, covalentes polares e iónicos.

### 3.6.3 Modelo de electronegatividad

Este modelo predice la dureza de materiales monobanda y multibanda, en términos de la electronegatividad (EN). La electronegatividad de un elemento se define como [34]:

$$\chi_j = 0.48 \frac{n_j}{R_j} \quad \text{Ec. 13}$$

Donde  $n_j$  es el número de electrones de valencia del átomo  $j$ ,  $R_j$  es su radio covalente cristalino expresado en angstrom, y 0.481 es un coeficiente adimensional. Para cualquier enlace  $a$ - $b$  con números de coordinación  $CN_a$  y  $CN_b$  de los átomos  $a$  y  $b$ , respectivamente, se puede asumir que este enlace está compuesto de  $(1/CN_a)$  átomos de  $a$  y  $(1/CN_b)$  átomos de  $b$ . Un enlace EN se puede definir como un promedio de energía de retención electrónica de dos átomos distribuidos en los enlaces  $a$ - $b$ , así:

$$X_{ab} = \sqrt{\frac{\chi_a \chi_b}{CN_a CN_b}} \quad \text{Ec. 14}$$

Subsecuentemente, la dureza del enlace puede ser expresada  $H_{ab} = X_{ab}/(\Omega/N)$ , donde  $\Omega$  es el volumen de la celda unitaria y  $N$  es el número de enlaces covalente por celda unitaria. Una vez definido un indicador de ionicidad,  $f_i = |\chi_a - \chi_b|/4\sqrt{\chi_a \chi_b}$ , se propone una expresión para la dureza de cristales covalentes y covalentes polares así:

$$H_k(GPa) = 423.8 N_v X_{ab} e^{-2.7f_i} - 3.4 \quad \text{Ec. 15}$$

Los anteriores modelos microscópicos para calcular la dureza intrínseca difieren unos de otros en el tratamiento físico y en las fórmulas matemáticas; no obstante, todos están basados en la suposición de que la dureza es equivalente a la suma de la resistencia de cada enlace químico al indentador por unidad de área. Las comparaciones entre estos modelos arrojan las luces sobre los factores que deberían ser considerados para buscar materiales superduros. Los factores incluyen cortos y fuertes enlaces químicos, alta densidad de electrones de valencia o alta densidad de enlaces y enlaces fuertemente direccionales; por otro lado, la ionicidad es adversa para la dureza [34].

### **3.7 Recubrimientos superduros nanoestructurados**

Los recubrimientos nanoestructurados, como por ejemplo aquellos cuyos cristalitas tienen dimensiones en el orden de unos pocos nanómetros, exhiben excepcionales propiedades, debido al bajo tamaño de grano y consecuentemente a la gran fracción de volumen de átomos en o cerca de las fronteras de grano. Un recubrimiento nanoestructurado que presenta durezas superiores a los 40 GPa, se define como un recubrimiento superduro nanoestructurado. Debido a los complejos requerimientos de una gran variedad de aplicaciones, un recubrimiento duro debe exhibir una combinación de propiedades tales como dureza, tenacidad, buena adhesión y una resistencia mejorada a la oxidación y corrosión. En el campo de los recubrimientos duros y superduros, están incluidos los recubrimientos nanocristalinos, las multicapas nanoestructuradas, las superredes, los recubrimientos con cambios graduales a nanoescala y los recubrimientos de nanocompuestos [28].

Entre los desarrollos más significativos que se tienen en recubrimientos superduros nanoestructurados, están la preparación de recubrimientos multicapa a escala nano y los recubrimientos de nanocompuestos, los cuales se denominan recubrimientos duros de tercera generación. Se han reportado recubrimientos multicapa con espesores de bicapa del orden de unos pocos nanómetros, con los que se ha alcanzado durezas superiores a los 40 GPa. Adaptando el espesor de las monocapas, es posible producir multicapas con valores de dureza esperados; adicionalmente la presencia de un gran número de interfaces finas y la diferencia en el módulo de corte entre las dos capas de material, son los principales factores responsables de la alta dureza en recubrimientos multicapa. Otros mecanismos como por ejemplo la deformación coherente y el endurecimiento Hall-Petch, también han sido usados para explicar el mejoramiento de la dureza en recubrimientos multicapa nanoestructurados.

Las multicapas son estructuras preparadas por deposición secuencial de dos o más materiales sobre cierto tipo de substrato. En la Figura 5 se observa un esquema de un recubrimiento multicapa nanoestructurado; la selección de los materiales que componen la multicapa y el espesor de cada monocapa, juegan un papel determinante en sus propiedades, así como el espesor de bicapa, usualmente denominado el periodo de modulación ( $\Lambda$ ).

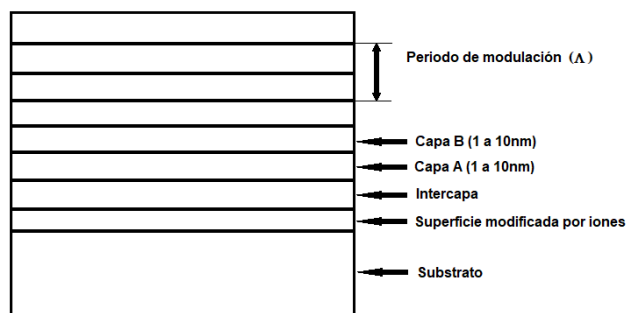


Figura 5. Diagrama esquemático de un recubrimiento multicapa nanoestructurado

Se han estudiado una gran variedad de multicapas y superredes de bicapas metal/metal, metal/cerámico y cerámico/cerámico, estas últimas se destacan por las excepcionales propiedades mecánicas y de resistencia al desgaste [28]. En diversas investigaciones se han reportado aumentos en la dureza de hasta 3 veces el material cerámico homogéneo, cuando este se dispone en una estructura multicapa [40,47–49].

### 3.8 Métodos de primeros principios

#### 3.8.1 Teoría del funcional de densidad (*DFT - Density Functional Theory*)

La ecuación de Schrödinger es la base para la implementación de cualquier tipo de cálculo de estructura electrónica de un material [50],

$$\mathcal{H} \Psi = E \Psi,$$

Ec. 16

Siendo  $\mathcal{H}$  el operador hamiltoniano,  $E$  la energía, y  $\Psi$  la función de onda. Un aspecto importante en la mecánica cuántica es que  $\mathcal{H}$  es un operador que se



comporta de una manera muy diferente a una función en un sistema clásico. La ecuación de Schrödinger describe la energía de los electrones y el núcleo de un material. Los electrones interactúan con el núcleo atómico cargado positivamente a través de un potencial electrostático, cuya forma es la que se muestra a continuación [51].

$$v = -Z_{\alpha}/r_{i\alpha} \quad \text{Ec. 17}$$

En donde  $-Z_{\alpha}$  es la carga nuclear y  $r_{i\alpha}$  es la distancia desde el núcleo hasta el  $i$ -ésimo electrón. Si el sistema tiene  $N$  electrones y  $M$  núcleos, el Hamiltoniano es como sigue:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{ext}(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{j>i} 1 \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{Ec. 18}$$

Donde el potencial electrostático actuando sobre un electrón  $i$  desde el núcleo  $M$  es una suma sobre todo el núcleo  $M$ .

$$v(\mathbf{r}_i) = -\sum_{\alpha=1}^M \left( \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \right) \quad \text{Ec. 19}$$

Estas ecuaciones están en unidades atómicas, en las cuales las constantes fundamentales  $m$ ,  $e$ ,  $\hbar$  son todas iguales a 1. La función de onda  $\Psi$  depende de la posición de los electrones,  $\mathbf{r}$ , entonces la función de onda, como función de la posición de  $N$  electrones, se escribe como  $\Psi = \Psi(\mathbf{r}^N)$ , donde  $\mathbf{r}^N$  es la notación corta para la cantidad  $\{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$  [50].

De otro lado, la densidad de electrones en el sistema,  $\rho$ , es el número de electrones por unidad de volumen, como se expresa a continuación.

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int \dots \int |\Psi(\mathbf{r}^N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad \text{Ec. 20}$$

Y la normalización de las funciones de ondas es  $\int \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = N$ .

Si la ecuación de Schrödinger pudiera resolverse de forma exacta, la solución sería la función de onda y la energía, con lo cual se tendría una descripción completa de las propiedades electrónicas, sin embargo, no es posible resolver la ecuación para la mayoría de los sistemas, a excepción de problemas muy simples. Existen diferentes tipos de métodos que asumen una función de onda aproximada y con los que se encuentran soluciones variacionales, uno de ellos por ejemplo es el método de aproximación *Hartree*, en el que la función de onda total consiste en funciones de una sola partícula para cada electrón, lo cual genera una inexactitud. Otro método es el denominado *Hartree-Fock (H-F)*, en el cual las funciones de onda se construyen de manera que ellas son antisimétricas con respecto al intercambio de los electrones, lo cual produce resultados superiores a los generados por el método *Hartree*. No obstante, el método *H-F* desprecia la energía de correlación que da cuenta de la energía asociada con los movimientos de los electrones correlacionados, para que permanezcan separados unos de otros. En la actualidad, el método de aproximación más utilizado es el basado en la formulación de la teoría del funcional de densidad (*DFT-Density Functional Theory*) de la mecánica cuántica [50,52]. En el método *DFT*, la energía se escribe como función de la densidad electrónica, la cual es una función de la posición, entonces la energía es un funcional de la densidad [50], donde la densidad que minimiza la energía es la densidad de carga real del sistema. Planteando el hamiltoniano de un sistema como sigue:

$$\mathcal{H} = T + V + U \quad \text{Ec. 21}$$

Donde  $T$  es la energía cinética del sistema,  $V$  es el potencial del sistema y  $U$  es el potencial de interacción entre las partículas del sistema. Conocida la relación entre el estado  $\psi$  de un sistema y la densidad de carga de éste  $\rho(\mathbf{r})$ , es posible demostrar que el potencial es un funcional único de la densidad de carga, dicho funcional puede ser planteado de la siguiente forma.

$$F[\rho(\mathbf{r}_1)] = \langle \psi | T + U | \psi \rangle \quad \text{Ec. 22}$$

#### 4. Estado del arte

En los últimos años se han venido depurando diferentes metodologías tendientes al diseño de materiales duros ultra-incompresibles de alto interés en aplicaciones industriales. Una metodología común de diseño es a partir de la combinación de metales de transición, como Titanio (Ti), Vanadio (V), Cromo (Cr), Zirconio (Zr), Tungsteno (W), Osmio (Os), Molibdeno (Mo), Renio (Re), entre otros; con elementos livianos y de pequeño radio atómico, como por

ejemplo Nitrógeno (N), Boro (B), Carbón (C) y Oxígeno (O) [44]. Las combinaciones binarias y ternarias de los elementos mencionados han posibilitado el desarrollo de materiales con durezas superiores a los 40 GPa, como por ejemplo el  $\text{ReB}_2$  (Diboruro de Renio), un boruro metálico refractario que no presenta reactividad química con aleaciones ferrosas como si lo presenta el Diamante o el BN [21]. Existen diversos reportes en la literatura sobre la síntesis de  $\text{ReB}_2$  por medio de técnicas metalúrgicas a altas y bajas temperaturas (*High-Pressure High-Temperature-HPHT*) [18,20,44], no obstante existen pocos reportes sobre la síntesis de  $\text{ReB}_2$  por medio de técnicas de deposición física en fase vapor (PVD) y asistidas por plasma a baja temperatura. GuangQing y otros, en 2011 [53], reportaron el crecimiento de multicapas de  $\text{ReB}_2/\text{TaN}$  utilizando Magnetron Sputtering no reactivo, los resultados de análisis por XRD mostraron la presencia de  $\text{ReB}_2$  y TaN cristalino, de estructura hexagonal, la máxima dureza alcanzada con éste sistema fue de 38.71 GPa y el máximo módulo elástico se reportó en 474.07 GPa. Chrzanowska y otros, en 2015 [2], reportaron el crecimiento de películas de  $\text{ReB}_2$  por la técnica PLD (*Pulsed Laser Deposition*) y el efecto de los parámetros del proceso en dicho crecimiento. Latini y otros reportaron en 2008 [3] la preparación y caracterización de recubrimientos superduros de Diboruro de Renio por la técnica PLD, los resultados muestran el crecimiento de una película delgada (~300nm) con una única fase cristalina presente de  $\text{ReB}_2$  y con una alta dureza (~52GPa). Bliem y otros en 2018 [54], presentaron el crecimiento de películas delgadas de  $(\text{Re,Al})\text{B}_2$  por Magnetron Sputtering reactivo a 900°C, encontrando durezas elevadas (~40 GPa) y la mejora en la estabilidad del  $\text{ReB}_2$  a condiciones ambientales, ya que los problemas de degradación del material en condiciones normales de presión y temperatura empezaron a ser reportadas como un inconveniente para el desempeño en condiciones de servicio del  $\text{ReB}_2$ , como se puede ver en el reporte generado por Granados-Fitch y colaboradores a inicios de 2018 [55].

Por otro lado Soto y otros, en 2012 [13], reportaron la síntesis del sistema binario  $\text{ReN}_3$  por medio de la técnica de Magnetron Sputtering. Los recubrimientos se prepararon a temperatura ambiente sobre obleas de Silicio, no obstante, la cristalografía de las fases obtenidas fue la misma que la que se ha reportado por las técnicas *HPHT*. Las pruebas de nanoindentación sobre estos recubrimientos mostraron que aparentemente tienen un comportamiento frágil, sin embargo, no se obtuvieron evidencias de indentación. Oktay y otros en 2015 [56], reportaron la producción de recubrimientos de (Ti, Re)N combinando las técnicas de arco catódico y Magnetron Sputtering. Los resultados mostraron que se formaron fases cristalinas solamente de TiN, sin embargo, los análisis XPS permitieron ver la formación de diversos compuestos, entre ellos el  $\text{ReN}_{x>1.33}$ . La adición del Renio al sistema produjo una importante disminución en el coeficiente de fricción (desde 0.56 hasta 0.17 contra esferas de Alúmina) de los recubrimientos a temperaturas hasta de

150°C, sin embargo, no produjo cambios importantes en la dureza del sistema manteniéndose en el orden de los 31 GPa.

Los reportes sobre investigaciones teóricas que incluyan los materiales de interés en esta propuesta también son escasos. Zhou y otros [57] en 2007, reportaron un estudio sobre las propiedades electrónicas, dinámicas y termodinámicas de  $\text{ReB}_2$  combinando técnicas teóricas de primeros principios con técnicas experimentales con dispersión de neutrones. Los resultados muestran una buena correlación con relación a los reportes experimentales de constantes elásticas de los cristales, módulos y dureza; los análisis de propiedades electrónicas y fonónicas indican que los fuertes enlaces covalentes de B-B y Re-B son la principal razón por la que el  $\text{ReB}_2$  es súper incompresible y súper duro, Zhong [33] y otros en 2013, reportaron cálculos de primeros principios para investigar la estabilidad estructural, el esfuerzo elástico, las entalpías de formación y la dureza de diferentes diboruros metálicos ( $\text{MB}_2$ , M=Tc, W, Re, Os).

Se encontró que la entalpía de formación para todos los sistemas estudiados es negativa, denotando que son termodinámicamente estables y que pueden ser sintetizados experimentalmente. Se encontró que la dureza teórica más alta predicha para estos sistemas la tiene el  $\text{ReB}_2$ , lo cual está de acuerdo con los reportes experimentales, también el módulo de Young y la relación de Poisson calculados muestran que es potencialmente un material superduro. Maździarz y Mościcki [20], reportaron en 2016 un estudio de propiedades estructurales, mecánicas, ópticas y termodinámicas de 3 distintos polimorfos de  $\text{ReB}_2$  diferentes a la fase hexagonal más conocida de este material, se encontró que la dureza de estos sistemas está por encima de 40GPa. Marin y otros [58], también en 2016, reportaron 3 nuevas fases hipotéticas de  $\text{ReB}_2$  utilizando técnicas de DFT, calcularon las constantes elásticas para estas fases y la anisotropía elástica, además utilizaron modelos semi-empíricos para hacer estimaciones de dureza de las fases reportadas, encontrando que dos de las 3 fases, son de alta dureza. Por otro lado Zhao y otros [59] reportaron estudios con técnicas de primeros principios de  $\text{ReN}_2$ . Los autores encontraron varias estructuras (cúbicas, tetragonales y ortorrómbicas) estables, mecánica y termodinámicamente.

Du y otros en 2010 [15] reportaron análisis de propiedades mecánicas y estructurales de los sistemas binarios  $\text{ReN}_2$  y  $\text{WN}_2$ . Los autores encontraron propiedades elásticas superiores para las fases tetragonales de estos dos sistemas binarios, con lo cual proponen que ambos son candidatos a materiales superduros. En la búsqueda de patentes que se realizó, solamente se encontró una directamente relacionada con los materiales propuestos, se trata de una patente de una multicapa de  $\text{ReB}_2/\text{TaN}$ , con la que se obtienen durezas del orden de 34 GPa [53]. El aporte en el estado del arte del presente trabajo fue el desarrollo de multicapas estables de  $\text{ReN}/\text{ReB}_2$ , de las que no se encontró

antecedentes en la literatura, con durezas hasta de 39 GPa, alta resistencia al desgaste y a la corrosión. Para ello se hicieron aportes en el crecimiento de recubrimientos de nitruro de renio (ReN) por magnetrón sputtering, con estructura fcc, y durezas de hasta 25 GPa (tampoco se encontraron antecedentes de reportes de dureza experimental en ReN); se encontró además que el crecimiento del ReN está muy influenciado por parámetros como la presión del proceso, la temperatura del substrato, el voltaje bias y la proporción del nitrógeno en la mezcla Ar/N<sub>2</sub>, lo que se ha reportado en [7]. Adicionalmente se logró depositar recubrimientos de ReB<sub>2</sub>, en los que se pudo controlar y retardar los procesos de deterioro de este material en condiciones ambientales, adicionando aluminio y titanio en co-deposición con el ReB<sub>2</sub>.

## 5. Metodología

De acuerdo con los objetivos propuestos en esta investigación, en la cual se plantea el estudio computacional y experimental de los compuestos binarios ReB<sub>2</sub> y ReN<sub>x</sub> y multicapas con estos sistemas, la metodología de trabajo abordada tuvo una fase computacional y una fase experimental. En este orden de ideas en esta sección del informe se presentarán primero las descripciones que corresponden a la fase computacional y posteriormente la fase experimental.

### 5.1 Fase computacional

Esta fase fue desarrollada a través de una metodología bien establecida y apropiada por el grupo GEMA, que se representa en la Figura 6.

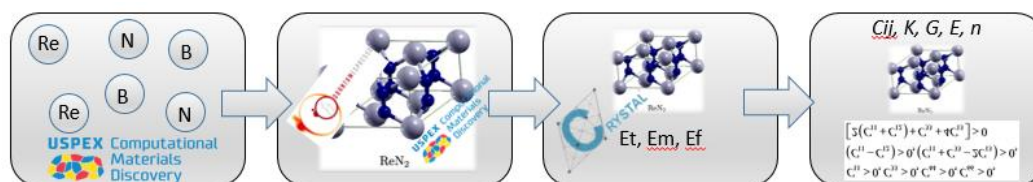


Figura 6. Flujo de trabajo de la fase computacional

El flujo del proceso computacional se da en la siguiente secuencia:

- Inicialmente se hace una búsqueda de las posibles fases a partir de la composición química y las posibles simetrías cristalinas del material de

- interés, usando un algoritmo genético implementado en el software USPEX (*Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography*) [60].
- b. Posteriormente, el software USPEX se enlaza con el software Quantum Espresso, para generar las estructuras candidatas y verificar su estabilidad energética y vibracional.
  - c. Los archivos que resultan de la fase de generación de las estructuras se cargan en el software CRYSTAL14 [61], en el que está implementada la teoría del funcional de densidad (*DFT-Density Functional Theory*) [52]. En esta fase se hace la optimización de los parámetros de red y las posiciones atómicas, además de la caracterización energética de las estructuras generadas en el paso previo. Los cálculos se realizan con conjuntos de funciones base de combinaciones lineales de orbitales atómicos (*LCAO- Linear Combination of Atomic Orbitals*) combinados con un potencial de correlación de intercambio híbrido DFT-HF (DFT-Hartree-Fock) y el funcional de la densidad universal PBEO [62]. También con el software CRYSTAL14 se calculan los elementos del tensor de constantes elásticas de cada una de las estructuras optimizadas.
  - d. Con las constantes elásticas halladas, se determina la estabilidad mecánica de las estructuras optimizadas, aplicando el criterio de estabilidad de Born [63].

## 5.2 Fase experimental

A continuación, se presentan las actividades desarrolladas para completar la fase experimental de la presente investigación.

Todas las fases experimentales de crecimiento de las monocapas y multicapas se desarrollaron en un equipo de pulverización catódica por plasma multicátodo Intercovamex H2, el cual se presenta en la Figura 7.

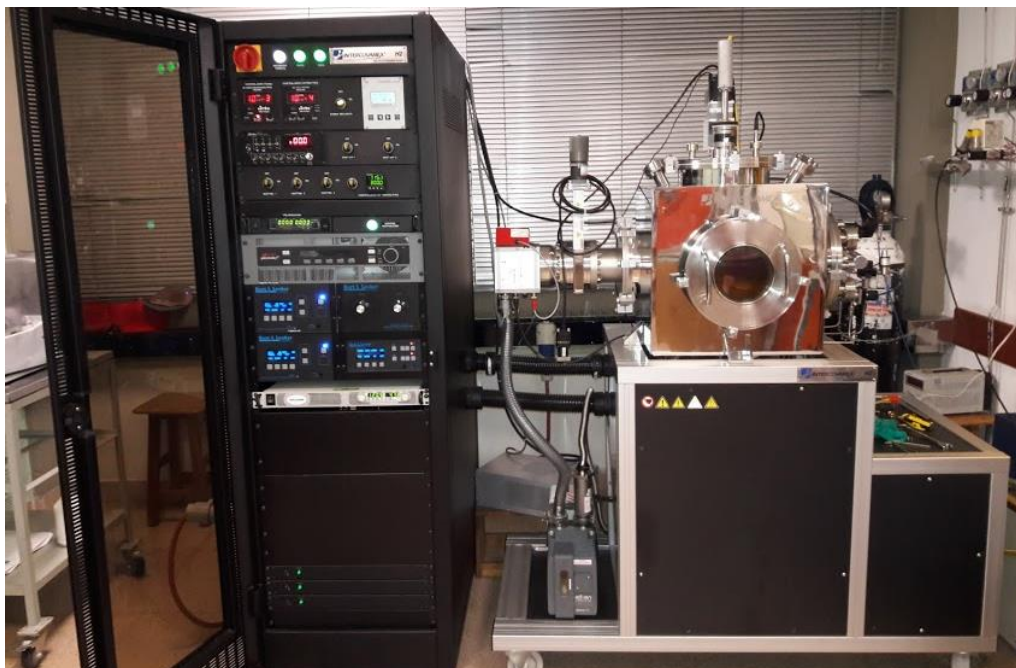


Figura 7. Equipo de pulverización catódica H2 Intercovamex

Este equipo está configurado por 3 magnetrones de 2 pulgadas de diámetro y 1 magnetrón de 4 pulgadas de diámetro, alimentados por dos fuentes de radio frecuencia de 13.56MHz y una fuente DC pulsada, con opción de aplicación de bias DC y de calentamiento a los substratos hasta 400°C. Los procesos en éste equipo se desarrollaron conforme los diseños experimentales que se presentarán más adelante.

### 5.2.1 Producción de las monocapas de Nitruro de Renio (ReNx)

El desarrollo de esta etapa se dio en torno al diseño estadístico y experimental de las pruebas para producir los recubrimientos de ReNx, y con las cuales se pretendía optimizar las condiciones de deposición del material para obtener recubrimientos estables, variando en cada uno de los diseños ciertos parámetros que tenían una influencia directa sobre la estabilidad del material.

Para el primer diseño experimental se decidió utilizar una metodología genérica y que podía aplicarse para optimizar las condiciones experimentales una vez se hubiesen encontrado los factores que no tenían una incidencia sobre la respuesta del experimento, por lo que se usó el diseño ortogonal tipo Tachuchi L16, con cinco factores y cuatro niveles cada uno. En este tipo de diseño la interacción entre los factores es despreciada, lo cual reduce el número de experimentos, que en este caso fueron 16.

Los factores en este diseño experimental fueron: presión de trabajo, potencia RF, flujo de argón, flujo de nitrógeno y potencial bias, como se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Factores y niveles del diseño experimental

Factores	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
	(L1)	(L2)	(L3)	(L4)
(A) Presión de trabajo [mTorr]	5	15	45	90
(B) Potencia RF [W]	100	150	200	250
(C) Flujo de argón [Sccm]	5	10	15	20
(D) Flujo de nitrógeno [Sccm]	5	10	15	20
(E) Potencial bias [V]	0	-25	-50	-75

La matriz anterior de la tabla 1 arrojó una matriz de experimentos, la cual se puede apreciar en la Tabla 2.

Tabla 2. Matriz experimental del diseño ortogonal

Experimento	Factores				
	A	B	C	D	E
1	5	100	5	5	0
2	5	150	10	10	-25
3	5	200	15	15	-50
4	5	250	20	20	-75
5	15	100	10	15	-75
6	15	150	5	20	-50
7	15	200	20	5	-25
8	15	250	15	10	0
9	45	100	15	20	-25
10	45	150	20	15	0
11	45	200	5	10	-75
12	45	250	10	5	-50
13	90	100	20	10	-50
14	90	150	15	5	-75







A partir de los diseños experimentales previamente presentados y los resultados obtenidos aplicando tales diseños, se decidió realizar nuevos experimentos para observar el efecto del voltaje bias y la proporción de nitrógeno en la estabilidad y propiedades de los recubrimientos de nitruro de renio.

Adicionalmente, como estrategia para mejorar la adherencia de los recubrimientos de ReNx, se depositaron una bicapa de Titanio/Nitruro de Titanio (Ti/TiN), con un espesor aproximado de 60 nm, haciendo sputtering reactivo con un blanco de Titanio de alta pureza (>99.99%) en una mezcla gaseosa de Argón y Nitrógeno.

En la Tabla 3 se presentan las condiciones experimentales probadas para evaluar el efecto del potencial bias del proceso. Dado que el efecto más notorio que se evidenció fue el desprendimiento de los recubrimientos para valores del voltaje bias por encima de los -100Vdc, como se puede apreciar en las fotografías de la Tabla 3, muy probablemente debido a un alto esfuerzo residual provocado por el potencial *bías*, se decidió hacer pruebas del efecto de la proporción de nitrógeno en la mezcla con argón, utilizando potenciales bias de -100Vdc, y evaluar en primera instancia la estabilidad de los recubrimientos.

Tabla 3. Parámetros de crecimiento monocapas de ReNx con variación de potencial bias

Parámetro	Monocapa ReN			
Vacío de fondo (Torr)	1.0 x10 <sup>-5</sup>	1.0 x10 <sup>-5</sup>	1.0 x10 <sup>-5</sup>	1.0 x10 <sup>-5</sup>
Presión (Torr)	2.9x10 <sup>-3</sup>	2.9x10 <sup>-3</sup>	2.9x10 <sup>-3</sup>	2.9x10 <sup>-3</sup>
Potencia RF (Re Target)	140W	140W	140W	140W
Flujo de Ar (sccm)	40	40	40	40
Flujo de N <sub>2</sub> (sccm)	2	2	2	2
Tiempo (min)	50	50	50	50
Bias DC	-0V	-100V	-150V	-223V
Temperatura de sustrato (°C)	25	25	25	25
Velocidad de rotación (rpm)	80	80	80	80
Foto de la muestra recubierta				

Teniendo en cuenta que un valor elevado del voltaje bias conlleva a una mayor densidad y un mejoramiento de las propiedades mecánicas, y que la muestra

depositada a -100V permaneció estable, se descartan experimentos con valores menores.

En la Tabla 4, se presentan las condiciones experimentales para tales ensayos.

Como última fase experimental para optimizar el crecimiento de las monocapas de  $\text{ReN}_x$ , se desarrolló un grupo de experimentos tendientes a evaluar el efecto de la temperatura y la proporción de flujos  $\text{N}_2/\text{Ar}$  en las propiedades de los recubrimientos, depositando igualmente un sistema de 4 bicapas de  $\text{Ti}/\text{TiN}$  para mejorar el acoplamiento del recubrimiento de  $\text{ReN}_x$  a los substratos, como se puede ver en la

Tabla 5.

Tabla 4. Parámetros con variación en la proporción de nitrógeno frente al argón















Parámetro	Monocapa $\text{ReN}$				
	1N9	2N9	3N9	4N9	5N9
Vacío de fondo (Torr)	$1.0 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-5}$
Presión (Torr)	$2.9 \times 10^{-3}$	$2.9 \times 10^{-3}$	$2.9 \times 10^{-3}$	$2.9 \times 10^{-3}$	$2.9 \times 10^{-3}$
Potencia RF (Re Target)	140W	140W	140W	140W	140W
Tiempo (min)	40	40	40	40	40
Flujo de $\text{N}_2$ (sccm)	1.4	2	4	6	8
Flujo de Ar (sccm)	40	40	40	40	40
Bias DC	-100V	-100V	-100V	-100V	-100V
Temperatura de substrato ( $^{\circ}\text{C}$ )	25	25	25	25	25
Velocidad de rotación (rpm)	80	80	80	80	80
Foto de la muestra recubierta					

Tabla 5. Experimentos con variación de temperatura y de la relación de flujos Ar/N<sub>2</sub>

Parámetro	Capa de Ren								
	1N12	2N12	3N12	4N12	5N12	6N12	7N12	8N12	9N12
Vacío de fondo (Torr)	8.0x10 <sup>-6</sup>	8.0x10 <sup>-6</sup>	8.0x10 <sup>-6</sup>	8.0x10 <sup>-6</sup>	8.0x10 <sup>-6</sup>	8.0x10 <sup>-6</sup>	8.0x10 <sup>-6</sup>	8.0x10 <sup>-6</sup>	8.0x10 <sup>-6</sup>
Presión (Torr)	3.0x10 <sup>-3</sup>	3.0x10 <sup>-3</sup>	3.0x10 <sup>-3</sup>	3.0x10 <sup>-3</sup>	3.0x10 <sup>-3</sup>	3.0x10 <sup>-3</sup>	3.0x10 <sup>-3</sup>	3.0x10 <sup>-3</sup>	3.0x10 <sup>-3</sup>
Potencia RF (Re Target)	140W	140W	140W	140W	140W	140W	140W	140W	140W
Flujo de Ar (sccm)	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Flujo de N <sub>2</sub> (sccm)	2	2	2	6	6	6	8	8	8
Tiempo (min)	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Bias DC	-100V	-100V	-100V	-100V	-100V	-100V	-100V	-100V	-100V
Temperatura de sustrato (°C)	100	175	250	100	175	250	100	175	250
Velocidad de rotación (rpm)	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Foto de la muestra recubierta									

### 5.2.2 Producción de las monocapas de Diboruro de Renio

En trabajos previos realizados por el grupo GEMA [64], ya se había enfrentado el problema de la producción de recubrimientos de ReB<sub>2</sub> por magnetrón sputtering reactivo, en esos trabajos se identificó la gran dificultad de producir este material por métodos reactivos; principalmente no se logró obtener una película bien adherida y estable. A partir de tales resultados e identificando las dificultades para crecer las películas de ReB<sub>2</sub>, en esta investigación se decidió explorar la deposición de películas de ReB<sub>2</sub> por magnetrón sputtering no reactivo, para lo cual se adquirió un blanco de esta aleación con una pureza  $\geq 99.8\%$ .

Teniendo en cuenta que el proceso de crecimiento del ReB<sub>2</sub> sería no reactivo, se decidió utilizar parámetros típicos para la deposición no reactiva de boruros y no generar un diseño estadístico para los experimentos como el que se hizo inicialmente para el ReN. A continuación, se presenta la

Tabla 6, con los parámetros seleccionados para depositar el ReB<sub>2</sub>.

Tabla 6. Parámetros de crecimiento iniciales para depositar las monocapas de ReB<sub>2</sub>

Parámetro	Valor para capa ReB <sub>2</sub>
Vacío de fondo (Torr)	8.6 x10 <sup>-6</sup>
Presión (Torr)	3.0x10 <sup>-3</sup>
Potencia RF	100W
Flujo de Ar (sccm)	40
Tiempo (min)	60 (~nm)
Bias DC	-100V
Temperatura de sustrato (°C)	100
Velocidad de rotación (rpm)	80

El comportamiento de la película depositada con los parámetros de la tabla anterior generó la necesidad de utilizar bicapas de Titanio/Nitruro de Titanio (Ti/TiN) para que funcionaran como intercapas de acoplamiento, tal como fue necesario en el crecimiento de las monocapas de ReNx, debido a serios problemas de adherencia del recubrimiento. Una de las principales razones para que se presentara la mala adherencia, fue el alto nivel de esfuerzo residual que se genera entre la capa de ReB<sub>2</sub> y el sustrato, por cuanto fue necesario incrementar el número de capas paulatinamente, hasta que no se presentaran desprendimientos de las capas, más adelante se presentará un análisis del efecto del número de bicapas en el esfuerzo residual remanente, en las capas de Ti/TiN/ReB<sub>2</sub>.

En la Tabla 7 se presentan los parámetros de crecimiento de las capas Ti/TiN/ReB<sub>2</sub>.

Tabla 7. Experimentos iniciales para el crecimiento de las monocapas de ReB<sub>2</sub>

Parámetro	Valor para capa Ti	Valor para capa TiN	Valor para capa ReB <sub>2</sub>
Vacío de fondo (Torr)	8.6 x10 <sup>-6</sup>	8.6 x10 <sup>-6</sup>	8.6 x10 <sup>-6</sup>
Presión (Torr)	3.2 x10 <sup>-3</sup>	3.3 x10 <sup>-3</sup>	3.0 x10 <sup>-3</sup>
Potencia DC Pulsada Ti (W)	200W	200W	0
Potencia R.F. ReB <sub>2</sub> (W)	0	0	100W
Flujo de Ar (sccm)	50	50	40
Flujo de N <sub>2</sub> (sccm)	0	1.4	0
Tiempo (min)	4	4	40
Bias DC	-100V	-100V	-100V
Temperatura de sustrato (°C)	100	100	100
Velocidad de rotación (rpm)	80	80	80

No obstante, los recubrimientos obtenidos en los experimentos de la tabla anterior se mantuvieron estables en los primeros días después de su crecimiento, al cabo de 2 días, empezaron a sufrir un acelerado deterioro, por cuanto se decidió utilizar Aluminio como elemento estabilizante que se co-depositó con el  $\text{ReB}_2$ , tomando como base un reporte de la literatura en el que muestran una mejora importante con la adición de este elemento, dado que el Aluminio forma un óxido protector que inhibe la oxidación y deterioro del  $\text{ReB}_2$  [54].

A continuación, se presenta la Tabla 8 con las condiciones experimentales que se depositaron las capas, no obstante, utilizando una temperatura mucho menor a la utilizada por el reporte anteriormente mencionado.

Tabla 8. Experimentos para el crecimiento de monocapas de  $\text{ReB}_2$  en co-deposición con Al

Parámetro	Valor para capa $\text{ReB}_2$ : Al		
	1N15	2N15	3N15
Vacío de fondo (Torr)	$8.6 \times 10^{-6}$	$8.6 \times 10^{-6}$	$8.6 \times 10^{-6}$
Presión (Torr)	$3.0 \times 10^{-3}$	$3.0 \times 10^{-3}$	$3.0 \times 10^{-3}$
Potencia R.F. $\text{ReB}_2$ (W)	150	150	150
Potencia R.F. Al (W)	10	15	50
Flujo de Ar (sccm)	40	40	40
Tiempo (min)	40	40	40
Bias DC	-100V	-100V	-100V
Temperatura de substrato ( $^{\circ}\text{C}$ )	100	100	100
Velocidad de rotación (rpm)	80	80	80

La utilización del Aluminio en co-deposición con el  $\text{ReB}_2$  implicó una mejora en el tiempo de estabilización de los recubrimientos, no obstante, también se evaluó el uso de Titanio como material pasivador, pues la preparación del sistema completo que se planeó en esta investigación (multicapas  $\text{ReN}/\text{ReB}_2$ ), teniendo en cuenta que el sistema requirió la utilización de intercapas de acoplamiento de  $\text{Ti}/\text{TiN}$ , dificultaban su preparación in-situ, por el número de magnetrones disponibles para producir los recubrimientos, por otro lado, no se encontraron reportes en la literatura sobre el uso del Titanio como material estabilizante en la síntesis de diboro de renio.

En la Tabla 9 se presenta el diseño experimental que se definió para crecer las capas de  $\text{ReB}_2$  con co-deposición de Ti.

Tabla 9. Experimentos para el crecimiento de las monocapas de ReB<sub>2</sub> en co-deposición con Ti

Parámetro	Valor para capa ReB <sub>2</sub> : Ti	
	2N16	3N16
Vacío de fondo (Torr)	8.6 x10 <sup>-6</sup>	8.6 x10 <sup>-6</sup>
Presión (Torr)	3.0 x10 <sup>-3</sup>	3.0 x10 <sup>-3</sup>
Potencia R.F. ReB <sub>2</sub> (W)	50	50
Potencia DC pulsada Ti (W)	50	30
Flujo de Ar (sccm)	40	40
Tiempo (min) ReB <sub>2</sub>	40	40
Tiempo (min) Ti	6.5	6.5
Bias DC	-100V	-100V
Temperatura de sustrato (°C)	100	100
Velocidad de rotación (rpm)	80	80

### 5.2.3 Producción de las multicapas de ReN<sub>x</sub>/ReB<sub>2</sub>

A partir de la optimización de las condiciones de crecimiento de las monocapas de ReN<sub>x</sub> y ReB<sub>2</sub>, se estructuraron los experimentos para producir las multicapas, en la Tabla 10, se presenta el diseño experimental para producir las multicapas.

En este diseño se plantea en la Tabla 10 la inclusión de una delgada capa ( $\leq 30$  nm) de Ti para que actúe como pasivante para el ReB<sub>2</sub>. Esta estrategia generó una microdureza mayor ( $\sim 30$  GPa) que la microdureza de los recubrimientos de ReB<sub>2</sub> ( $\sim 21$  GPa) en los que se depositó una capa de espesor similar de Aluminio.

Tabla 10. Primer diseño experimental para las multicapas con capa final de Ti.

Parámetro	Valor para capa Ti	Valor para capa TiN	Valor para capa ReN	Valor para capa ReB <sub>2</sub>	Valor para capa Ti
Presión (Torr)	8.6 x10 <sup>-6</sup>	8.6 x10 <sup>-6</sup>	8.6 x10 <sup>-6</sup>	8.6 x10 <sup>-6</sup>	8.6 x10 <sup>-6</sup>
Vacío de fondo (Torr)	3.2 x10 <sup>-3</sup>	3.3 x10 <sup>-3</sup>	3.0 x10 <sup>-3</sup>	6.3 x10 <sup>-3</sup>	6.3 x10 <sup>-3</sup>
Potencia RF	-	-	140W	100W	-
Potencia DC Pulsada	200W	200W	0	0	50
Flujo de Ar (sccm)	50	50	40	40	40
Flujo de N <sub>2</sub> (sccm)	0	1.4	6	0	0
Tiempo (min)	4	4	40	40	6.5
Bias DC	-100V	-100V	-100V	-100V	-100V
Temperatura de sustrato (°C)	100	100	100	100	100
Velocidad de rotación (rpm)	80	80	80	80	80

Posteriormente se planteó un experimento en el que se co-depositó Titanio durante toda la fase de crecimiento del diboruro de renio, con las mismas condiciones que se presentaron en la Tabla 10. La posibilidad de hacer un mayor control de la presencia de Titanio en el sistema S/Ti/TiN/ReNx/REB<sub>2</sub>, llevó a planear los experimentos de crecimiento de la multicapa haciendo co-deposición de Ti en la última bicapa ReNx/ReB<sub>2</sub>, adicionalmente se planteó un diseño experimental que permitiera evaluar el efecto del cambio en el periodo de modulación de la bicapa de ReN/ReB<sub>2</sub> generando varias relaciones de espesor de bicapa, desde 150 nm hasta 60 nm de periodo de modulación de la multicapa, como se muestra en la Tabla 11.

Tabla 11. Condiciones experimentales para el crecimiento de las multicapas ReN/ReB<sub>2</sub>

Capa	Espesor de capa [nm]	Tiempo [min]	Periodo de modulación $\Lambda$ (nm)	# de Bicapas	Muestra
ReN	50	8		11	6N18
ReB <sub>2</sub>	100	5	150		
ReN	40	6		13	7N18
ReB <sub>2</sub>	80	4	120		
ReN	30	5		18	8N18
ReB <sub>2</sub>	60	3	90		
ReN	20	3		27	9N18
ReB <sub>2</sub>	40	2	60		

#### 5.2.4 Caracterización de los recubrimientos depositados

La caracterización morfológica de todos los recubrimientos se realizó con microscopía electrónica de barrido (*Scanning electron microscopy – SEM*), través de un instrumento JEOL JSM-6490LV que integra la técnica EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy) de Oxford INCA. Para estas medidas también fueron utilizados un SEM Zeiss Evo 10 con EDS integrado, también de la firma ZEISS y un microscopio Phenom G2 Pro.

Para preparación y análisis en sección transversal de algunos de los recubrimientos, se utilizó un microscopio de haz dual de iones enfocados (FIB-SEM) TESCAN Lyra3. Los análisis de morfología superficial a nanoescala y los espesores de los recubrimientos se realizaron con un microscopio de fuerza atómica (*Atomic Force Microscope - AFM*) Nanosurf easyscan2 en modo de no contacto, sobre un área de barrido de 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$ . Se utilizaron puntas AFM

de silicio con capa reflectiva de aluminio (T190R), cuya constante de resorte es de 48 N/m, frecuencia de resonancia de 190 kHz y radio de curvatura de la punta menor a 8 nm. Las medidas de nanodureza y nanodesgaste se realizaron vía AFM con un equipo Park NX10 equipado con un cantiléver de zafiro y punta de diamante piramidal de 3 caras a partir de la esquina de un cubo, con la que se puede aplicar una carga máxima de 215  $\mu$ N.

Los análisis de estructura cristalina se realizaron con difracción de rayos X (*X-Ray diffraction – XRD*) con un equipo D8 Advance Bruker AXS en geometrías estándar y haz paralelo, y fuente de rayos X de cobre ( $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda=0.15418$  nm). Como complemento a algunas de las medidas XRD, se realizaron análisis de microscopía electrónica de transmisión (*transmission electron microscopy – TEM*), con un equipo FEI Tecnai G2 F20, operado a un voltaje de aceleración de 200 kV. Los análisis de composición química completa se realizaron con espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (*X-ray photoelectron spectroscopy – XPS*), con un equipo Specs de fuente monocromática de aluminio ( $\text{Al-K}\alpha$ , 1486.7 eV). El equipo XPS fue calibrado con el pico Ag-3d5/2 a 368.53 eV.

Las medidas de corrosión se hicieron con curvas de polarización potenciodinámica, se realizaron sobre un área de 1.22 cm<sup>2</sup> a una velocidad de barrido de 170 microvoltios por segundo en un intervalo de potencial de -0.4 a 0.4V relativos al OCP en un potenciostato Nova autolab AUT84636 con electrodo de referencia Ag/AgCl y contraelectrodo de grafito en una solución 3.5% NaCl en peso. Las evaluaciones tribológicas se hicieron en un equipo *ball on disc* de fabricación propia, en medio seco, utilizando un contracuerpo de alúmina, a una carga de 2 N, una velocidad de 50 r.p.m. durante 5 minutos y con un radio de la huella de 2 mm. Las gráficas obtenidas de coeficiente de fricción vs. tiempo, se suavizaron con la técnica de media móvil, para tener una tendencia en el valor de coeficiente de fricción de los recubrimientos que se evaluaron por este método.



## 6. Resultados y discusión

### 6.1 Resultados de las simulaciones

Como se presentó en la sección de metodología, el estudio computacional de las propiedades electrónicas, mecánicas y de estabilidad del nitruro de renio ( $\text{ReN}_x$ ) y del diboruro de renio ( $\text{ReB}_2$ ), se desarrolló con base en la teoría del funcional de densidad (DFT). Inicialmente se hizo una búsqueda exhaustiva de la superficie de energía potencial (PES) a través del software USPEX, para predecir la existencia de cristales de los materiales de interés, lo cual arrojó como resultado inicial un gran número de estructuras candidatas, tanto para el  $\text{ReN}_x$  como para el  $\text{ReB}_2$ . Posteriormente se calcularon las propiedades estructurales y mecánicas de los cristales a través del software CRYSTAL-14, y con esta misma herramienta se generaron optimizaciones de los gradientes de energía y los desplazamientos con respecto a las coordenadas atómicas, los parámetros de red, las frecuencias y las propiedades mecánicas para garantizar la estabilidad de los cristales. Para estimar la estabilidad termodinámica, se calculó la energía cohesiva ( $E_{coh}$ ), a través de la siguiente relación:

$$E_{coh} = 1/2(E_{AB} - E_A - E_B), \quad \text{Ec. 23}$$

Donde  $E_{AB}$ ,  $E_A$ , y  $E_B$  son la energía total del cristal  $AB$  del átomo  $A$  y del átomo  $B$ , respectivamente.

#### 6.1.1 Estructuras de $\text{ReN}$

En la Figura 8, se muestran algunas de las geometrías resultantes de la optimización aplicada a las múltiples estructuras inicialmente generadas, para las cuales se obtuvo estabilidad termodinámica, no obstante los valores de las frecuencias fonónicas de estos cristales en los diferentes puntos de la zona de Brillouin son negativos, lo que quiere decir que no tienen estabilidad dinámica [63].

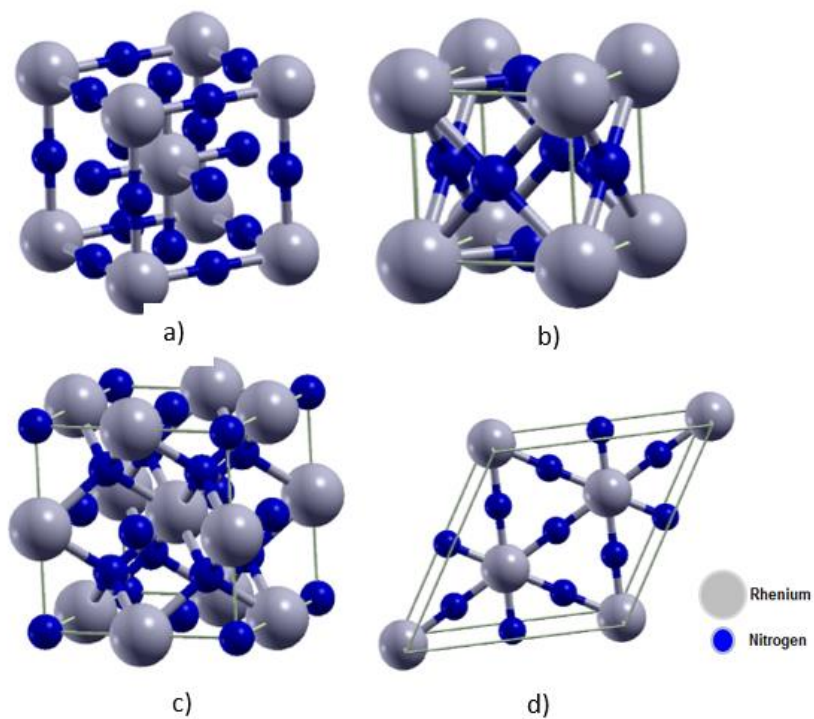


Figura 8. Estructuras calculadas para el compuesto  $\text{ReN}_3$ . a) Cúbico centrado en el cuerpo. b) Cubico simple. c) Cubico simple. d) Hexagonal.

Optimizaciones adicionales permitieron encontrar nuevas estructuras (ver Figura 9), que presentaron estabilidad termodinámica, dinámica, y mecánica. Los resultados de los cálculos de las constantes elásticas para este cristal se presentan en la Tabla 12.

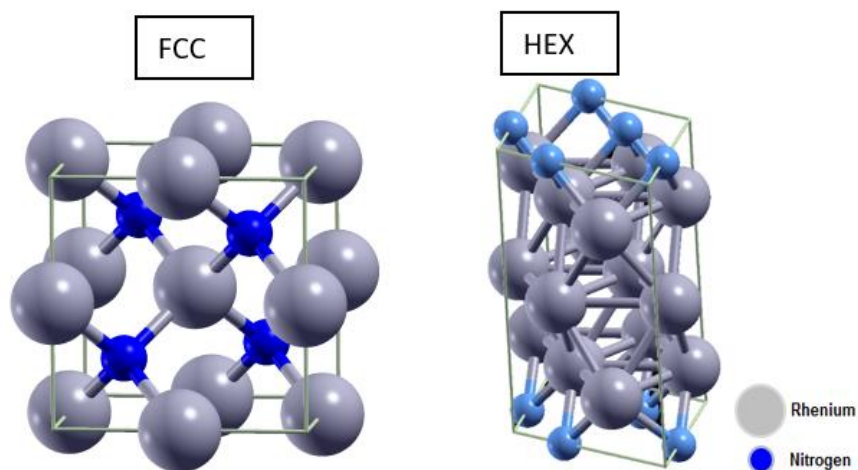


Figura 9. Estructuras de  $\text{ReN}$  obtenidas de los cálculos y optimizaciones.

Tabla 12. Constantes elásticas para las estructuras de ReN optimizadas

Cristal	Constantes elásticas (GPa)								
	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{22}$	$C_{23}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{55}$	$C_{66}$
ReN fcc	332	226	226	332	226	332	44	44	44
ReN hex	446	156	301	446	301	429	129	129	145

A partir de las aproximaciones de Voigt, Reuss y Hill [58], se realizaron los cálculos de los módulos  $G$  (shear),  $B$  (bulk) y  $E$  (Young), y con estos se evaluó el valor de la dureza intrínseca para los cristales optimizados, utilizando el modelo corregido para la relación de Chen [34],  $H = 0.92 k^{1.137} G^{0.708}$ , siendo  $k = G/B$ ; los valores obtenidos se presentan en la

Tabla 13.

Tabla 13. Módulos shear ( $G$ ), bulk ( $B$ ), relación de Poisson y dureza para las fases de nitruro de renio calculadas.

Cristal	Módulos en GPa, relación de Poisson y dureza								
	$B_V$	$B_R$	$B_H$	$G_V$	$G_R$	$G_H$	$E$	$\nu$	$H$ (GPa)
ReN fcc	261	261	261	48	47	48	134	0.41	2.00
Re <sub>3</sub> N hex	315	301	308	118	93	106	285	0.30	7.50

Los valores de dureza obtenidos mediante los cálculos computacionales para las dos estructuras optimizadas son considerablemente bajos en comparación con los valores de dureza encontrados en la fase experimental de esta investigación, en especial el valor de dureza obtenido para la estructura fcc del ReN. El origen de estos resultados puede estar en que el módulo  $G_H$ , que es el promedio de los módulos  $G_V$  y  $G_R$ , presenta valores que conducen a que la relación  $k$  sea menor a 0.5 [34], lo que denotaría un comportamiento dúctil del material, sin embargo, en investigaciones similares, se han reportado valores típicos para  $G_H$ , comparables con las obtenidas en esta investigación [65]. La alta anisotropía y las inestabilidades de los cristales típicamente obtenidos para el ReN, por las técnicas de primeros principios, podrían ser la clave de este comportamiento [31,58].

### 6.1.2 Estructuras de ReB<sub>2</sub>

De forma análoga a como se procedió con las estructuras de ReN, para el ReB<sub>2</sub>, y a partir de las estructuras inicialmente generadas por USPEX, se realizaron optimizaciones que permitieron generar estructuras cristalinas estables de diboruro de renio. Este procedimiento generó las estructuras que se muestran en la Figura 10, y que corresponden a fases hexagonales de ReB<sub>2</sub>.

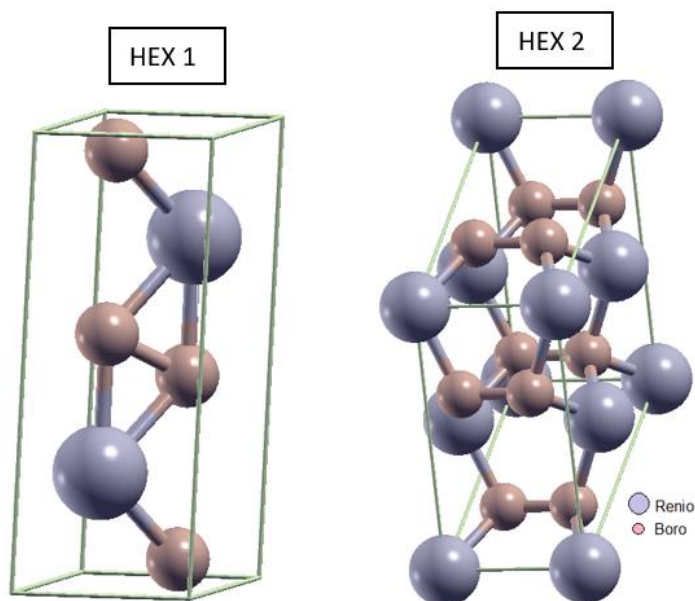


Figura 10. Estructuras de ReB<sub>2</sub> obtenidas de los cálculos y optimizaciones.

Utilizando la misma metodología que se usó para el ReN, también se calcularon las constantes elásticas para las estructuras cristalinas de ReB<sub>2</sub> estables y optimizadas, los valores obtenidos se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14. Constantes elásticas para las estructuras de ReB<sub>2</sub> optimizadas

Cristal	Constantes elásticas (GPa)								
	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{22}$	$C_{23}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{55}$	$C_{66}$
ReB <sub>2</sub> hex 1	676	224	137	676	137	1109	288	288	226
ReB <sub>2</sub> hex 2	382	341	95	382	95	1122	288	288	246

Con los valores de las constantes elásticas para los cristales de  $\text{ReB}_2$ , se realizaron los cálculos de los respectivos módulos, conforme se hizo para el ReN. En la Tabla 15 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 15. Módulos shear (G), bulk (B), relación de Poisson y dureza para las fases de diboruro de renio calculadas.

Cristal	Módulos en GPa, relación de Poisson y dureza								
	$B_V$	$B_R$	$B_H$	$G_V$	$G_R$	$G_H$	$E$	$\nu$	$H$ (GPa)
ReB <sub>2</sub> hex 1	384	374	379	291	275	283	680	0.20	35.93
ReB <sub>2</sub> hex 2	288	286	287	346	49	198	380	0.28	25.50

Los resultados de las estimaciones de la dureza para el  $\text{ReB}_2$ , también resultaron en valores inferiores a los mayormente reportados en investigaciones teóricas y experimentales, incluso menores considerando el valor para el cristal hex 2, a los que reportamos en esta investigación más adelante. A pesar de ello, la aproximación de estos cálculos a los valores de dureza del  $\text{ReB}_2$  hexagonal, no fue tan precaria, por el contrario la fase hexagonal ha sido ampliamente reportada en otros estudios teóricos y experimentales [4,10,32,38,53,66].

## 6.1 Resultados del crecimiento de las monocapas de $\text{ReN}_x$

Las monocapas de nitruro de renio producidas con el diseño experimental presentado en la Tabla 2 tuvieron problemas de adherencia y estabilidad para la mayoría de las condiciones utilizadas en su crecimiento.

Los recubrimientos depositados en presiones relativamente altas (>45mTorr) se deterioraron rápidamente. Como ha sido reportado en la literatura, estos efectos de deterioro pueden aparecer como resultado de la formación de óxidos de renio en ambientes de relativa alta humedad relativa (>50%) que llevan a la formación de una amplia gama de óxidos en la superficie del recubrimiento, como por ejemplo,  $\text{ReO}_2$ ,  $\text{ReO}_3$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_7$  [67]. De hecho esto ha motivado que se desarrolle caracterización *in situ* en otras investigaciones que reportan la producción de nitruro de renio, como una manera de garantizar análisis libres de oxidación [13].

Más adelante, se presentarán los resultados del análisis composicional de los recubrimientos, que permiten validar la formación de los óxidos.

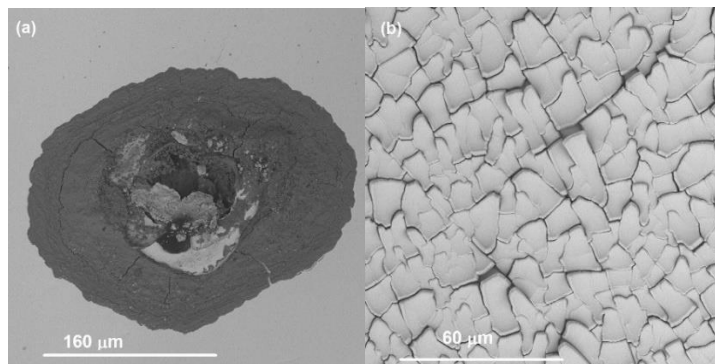


Figura 11. Micrografías SEM de recubrimientos deteriorados producidos en la primera fase experimental. a) muestra crecida a una presión de 15mTorr, potencia de 100 watts, flujo de argón de 10 sccm, flujo de nitrógeno de 15 sccm, voltaje bias de -75 voltios y temperatura de sustrato de 350 °C. b) muestra crecida a una presión de 15mTorr, potencia de 200 watts, flujo de argón de 20 sccm, flujo de nitrógeno de 5 sccm, voltaje bias de -25 volts y temperatura de sustrato de 350 °C.

En la Figura 11 se observan micrografías SEM en las cuales es evidente el deterioro de los recubrimientos de ReNx producidos en el primer diseño experimental, se aprecian problemas de degradación que avanzan hacia la superficie del recubrimiento causando corrosión (evidenciado en el análisis químico de los productos, Figura 12) y desprendimiento.

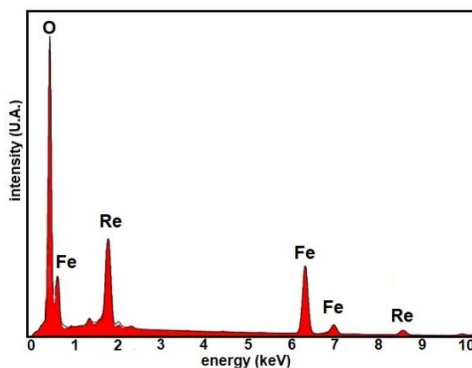


Figura 12. Espectro EDS de la muestra crecida a una presión de 15mTorr, potencia de 100 watts, flujo de argón de 10 sccm, flujo de nitrógeno de 15 sccm, voltaje bias de -75 volts y temperatura de sustrato de 350 °C.

Por el contrario, las muestras producidas a bajas presiones ( $\leq 15$ mTorr) y una relación de flujos de gas  $N_2 / Ar = 1$ , se mantuvieron estables por varias semanas. En la Figura 13 se presentan micrografías SEM de las muestras que exhibieron estabilidad y buena adherencia durante varios días (experimentos 1 y 2 de la Tabla 2). En general, se puede apreciar una superficie lisa en estos recubrimientos a 500X. Sin embargo, después de diez días, estas muestras también sufrieron un efecto de envejecimiento, y los recubrimientos se delaminaron parcialmente en varias áreas de la superficie. Se sugiere que la

baja concentración de nitrógeno y el mayor contenido de renio en los procesos (con mayor potencia aplicada al blanco de renio) tienen una influencia negativa en la estabilidad de los recubrimientos  $\text{ReN}_x$ , como ha sido reportado por otros autores basados en fase análisis de diagramas y estudios termodinámicos [39]. Además de la porosidad, el alto contenido de renio (que se muestra a continuación en los patrones XRD) provocó la oxidación del renio y la formación de  $\text{ReO}_2$ , que culminó con la eliminación del recubrimiento del sustrato.

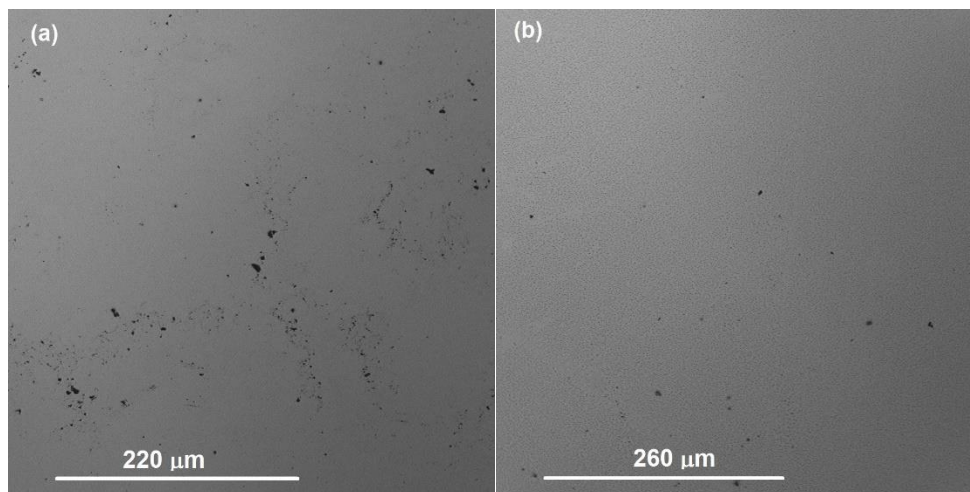


Figura 13. Micrografías SEM de recubrimientos estables producidos en la primera fase experimental. a) muestra crecida a una presión de 5mTorr, potencia de 100 watts, flujo de argón de 5 sccm, flujo de nitrógeno de 5 sccm, voltaje bias de 0 voltios y temperatura de sustrato de 350 °C. b) muestra crecida a una presión de 5mTorr, potencia de 150 watts, flujo de argón de 10 sccm, flujo de nitrógeno de 10 sccm, voltaje bias de -25 volts y temperatura de sustrato de 350 °C.

Los análisis XRD de las muestras crecidas en esta fase experimental se hicieron con geometría de haz paralelo en un ángulo de incidencia bajo, por tanto, no se observó contribución del sustrato en los patrones. Estos análisis permitieron validar la formación de nitruro de renio fcc (*face centered cubic*) y la presencia de renio metálico hcp (*hexagonal close-packaging*) en los recubrimientos. La Figura 14 muestra las mediciones XRD de los recubrimientos producidos con las condiciones de los experimentos 1 a 4 presentados en la Tabla 2 y que fueron los más estables del primer diseño experimental. En todos los patrones se evidencia la existencia de los picos alrededor de  $2\theta = 39,1^\circ$ ,  $2\theta = 44,6^\circ$ ,  $2\theta = 66,1^\circ$  y  $2\theta = 79,0^\circ$ , correspondientes a los planos (111), (200), (220) y (131), respectivamente. Este patrón es consistente para el nitruro de renio cúbico, con átomos de nitrógeno ubicados en intersticios octaédricos correspondientes al grupo espacial  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  [7,13,14,67]. Las desviaciones de los picos experimentales, en comparación con los patrones teóricos reportados por otros autores, probablemente se deba

a las tensiones residuales que quedan en la película cerámica, la cual se encuentra adherida a un sustrato metálico menos duro y con mayor coeficiente de expansión térmica [68–70]. Además, se observaron picos XRD asociados con el renio metálico y se asignaron al plano (010) para los experimentos 2, 3 y 4 y al plano (011) para experimentos 3 y 4 (Tabla 2). En este contexto, la formación de nitruros de renio se puede entender bajo el modelo de la solución sólida intersticial [6]. En los recubrimientos depositados (de acuerdo a los resultados XPS que se muestran más adelante), la cantidad de nitrógeno disponible no es suficiente para incorporarse a la estructura cristalina del renio para formar solo la fase cúbica de ReN y, por lo tanto, esto conduce a la formación de renio metálico en el recubrimiento, como se ve en la Figura 14. Los picos correspondientes al renio son más intensos con el aumento de la potencia aplicada al blanco de renio.

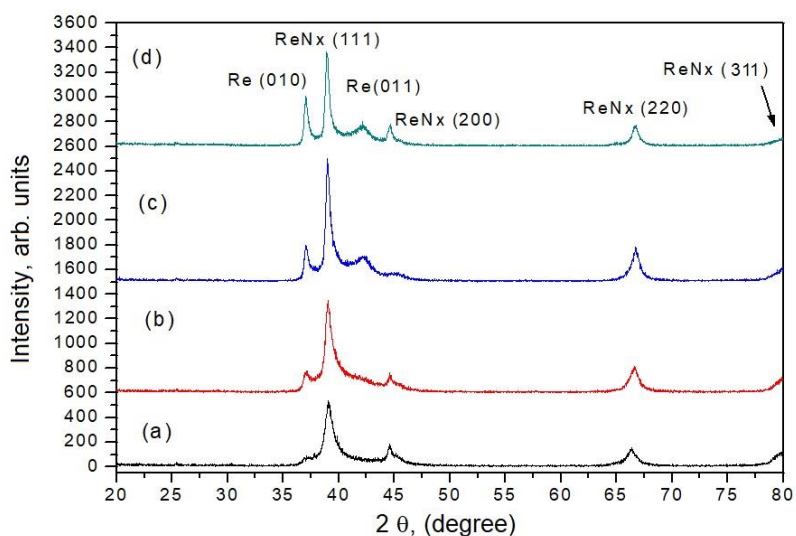


Figura 14. Patrones XRD de las muestras crecidas sobre acero H13.

Los análisis XPS se realizaron solo para las muestras que presentaron una estabilidad moderada, teniendo en cuenta que la degradación fue muy severa para la mayoría de los experimentos del primer diseño. En la Figura 15 se presenta el espectro XPS amplio de la muestra producida en el experimento 1 (Tabla 2) después de la limpieza iónica con argón. Se identifica principalmente la presencia de nitrógeno, renio, oxígeno y carbono.



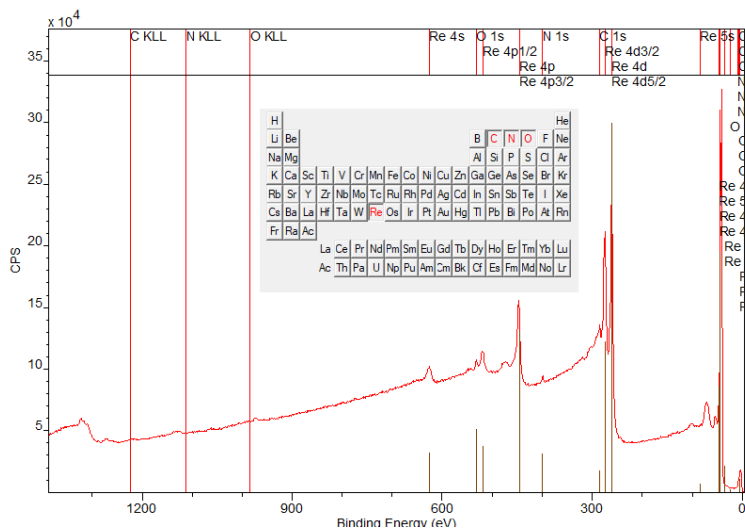


Figura 15. Espectro XPS amplio de la muestra producida en el experimento 4 del primer diseño experimental

Teniendo en cuenta el interés de validar la presencia de compuestos de renio, se tomaron los espectros XPS de alta resolución para el O, N y Re.

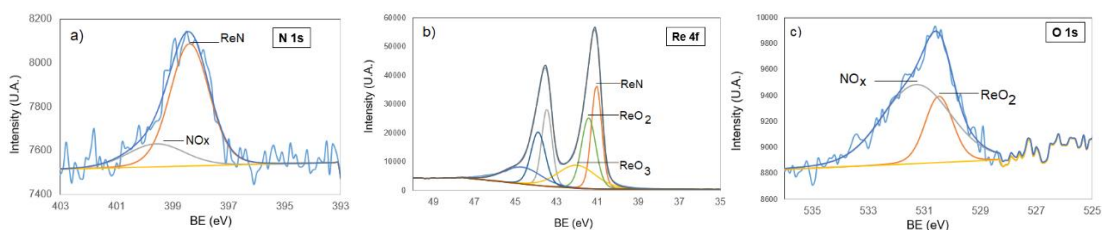


Figura 16. Espectros XPS de alta resolución de la muestra producida en el experimento 4 del primer diseño experimental. a) Región N1s. b) Región Re4f. c) Región O1s.

No obstante, los análisis XPS permitieron validar la formación de un compuesto entre renio y nitrógeno, los cálculos de las proporciones atómicas de cada uno de los elementos arrojaron valores muy bajos de nitrógeno en comparación con el renio.

Para el experimento 4 (ver Tabla 2) esa proporción en porcentajes atómicos fue de 97,6% de renio y 2,4% de nitrógeno, lo cual muestra un bajísimo nivel de incorporación del nitrógeno en la formación del compuesto  $\text{ReN}_x$ , por lo que es probable que esta baja proporción de nitrógeno, deja una alta cantidad de renio metálico que puede después formar diferentes óxidos gracias a la alta reactividad del renio en atmósferas oxidantes y de alta humedad relativa [71].

De hecho, los análisis XPS también permitieron validar la formación de  $\text{ReO}_2$  y  $\text{ReO}_3$ .

Teniendo en cuenta los resultados de la primera fase de experimentos para crecer  $\text{ReN}_x$ , se procedió a fijar los parámetros que mejor funcionaron en la primera fase y a realizar modificaciones en los parámetros en los que no se observó gran influencia. De esta forma, se planearon otras fases experimentales (ver Tabla 4) en la que se decidió utilizar además bicapas de titanio/nitruro de titanio (Ti/TiN), como capas para mejorar el anclaje y acoplamiento de los recubrimientos  $\text{ReN}_x$  a los diversos sustratos de interés en esta investigación. Otros detalles de los resultados en esta fase de la investigación se pueden encontrar en [7]. A continuación, se presentan los resultados de la caracterización de los recubrimientos obtenidos con las condiciones de la fase experimental mostrada en la

Tabla 5. En la Figura 17 se presentan varias micrografías SEM de las muestras crecidas a diferentes temperaturas y proporciones Ar/ $\text{N}_2$  y manteniendo iguales el resto de condiciones de crecimiento.

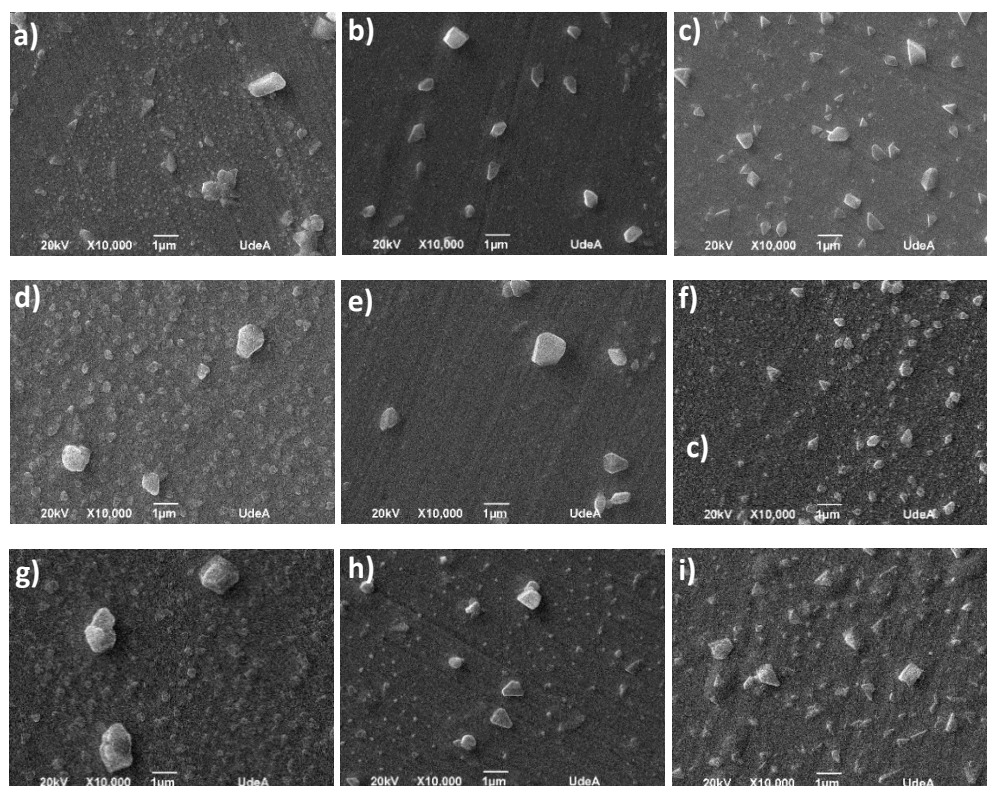


Figura 17. Micrografías SEM de las muestras a) 40 sccm Ar/2 sccm  $\text{N}_2$ , 100°C. b) 40 sccm Ar/2 sccm  $\text{N}_2$ , 175°C. c) 40 sccm Ar/2 sccm  $\text{N}_2$ , 250°C. d) 40 sccm Ar/6 sccm  $\text{N}_2$ , 100°C. e) 40 sccm Ar/6 sccm  $\text{N}_2$ , 175°C. f) 40 sccm Ar/6 sccm  $\text{N}_2$ , 250°C. g) 40 sccm Ar/8 sccm  $\text{N}_2$ , 100°C. h) 40 sccm Ar/8 sccm  $\text{N}_2$ , 175°C. i) 40 sccm Ar/8 sccm  $\text{N}_2$ , 250°C.

En dichas micrografías es posible evidenciar dos tipos de microestructura, por un lado, una microestructura de granos con facetas bien definidas asociados a cristales de óxidos de renio, como ha sido reportado por otros autores [67], y por el otro una microestructura de granos finos que no siempre es posible resolver adecuadamente a la magnificación en la que se presentan las micrografías, no obstante, en las medidas AFM fue posible resolver los granos y determinar sus tamaños promedio, lo cual se muestra más adelante.

Los espesores de las 4 bicapas de Ti/TiN depositadas de manera previa al nitruro de renio y el espesor total de los recubrimientos se midieron en sendos escalones producidos a través de una máscara en los recubrimientos. Las medidas permitieron validar que las 4 bicapas tuvieron un espesor total del orden de 200 nm (Figura 18) y los espesores totales de los recubrimientos 1N12 a 9N12 estuvieron entre 318 nm y 454 nm (Tabla 16).

Tabla 16. Espesores de los recubrimientos depositados sobre Silicio.

Muestra	Espesor (nm)
1N12	400 ± 20
2N12	396 ± 20
3N12	410 ± 20
4N12	454 ± 25
5N12	397 ± 20
6N12	318 ± 15
7N12	359 ± 18
8N12	448 ± 25
9N12	377 ± 18

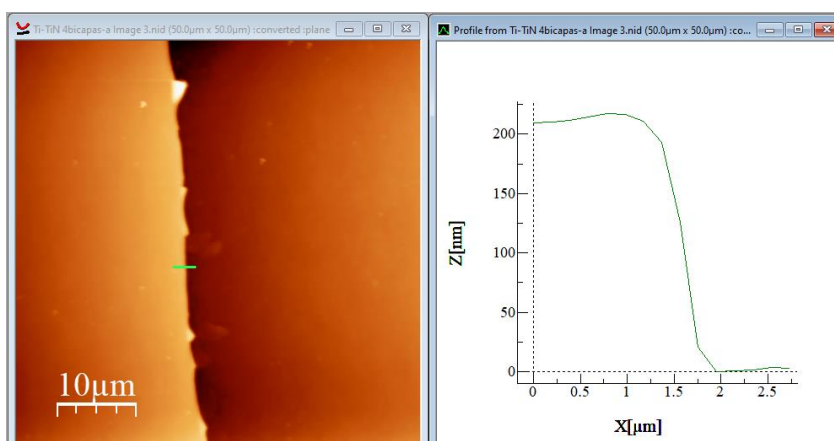


Figura 18. Medida de espesor de las 4 bicapas de Ti/TiN

De las micrografías en la Figura 17, también se puede apreciar que el refinamiento de los granos es de apariencia mayor para las muestras crecidas a 175°C (2N12, 5N12, 8N12).

A través de la preparación y adquisición de imágenes SEM en un instrumento FIB-SEM, fue posible validar la estructura en sección transversal de los recubrimientos de  $\text{ReN}_x$  y de las bicapas Ti/TiN que se utilizaron para brindar un mejor acoplamiento al sustrato, como se puede ver en la Figura 19. Se pudo apreciar que la densificación de la monocapa de  $\text{ReN}_x$  mejoró en relación con los experimentos iniciales desarrollados para este material y parcialmente reportados en [72]. Así mismo, esta micrografía permitió la validación del espesor total del recubrimiento, determinado también por AFM, y de los espesores individuales de las monocapas de Ti, TiN y  $\text{ReN}_x$ . El espectro puntual de EDS tomado en el punto A, permite concluir que esa región de la sección corresponde al  $\text{ReN}_x$  y no la capa de platino depositada para generar la erosión con el FIB.

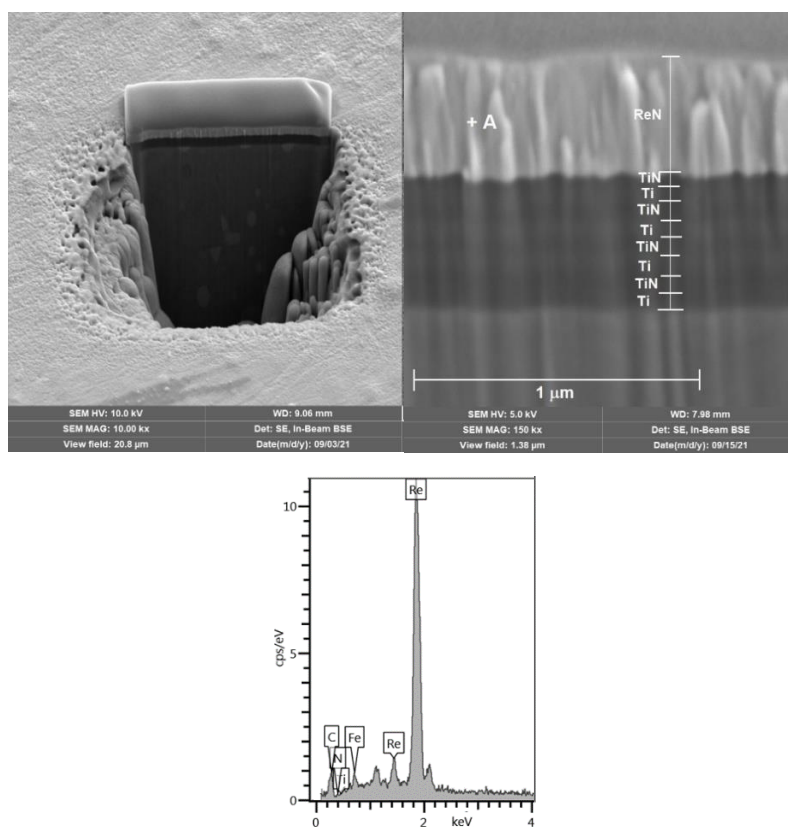


Figura 19. Imagen FIB-SEM de la zona de erosión y la sección transversal de la muestra 3N12 depositada sobre acero H13.

En la Figura 20 se presentan las mediciones XRD para las muestras de esta fase experimental, las cuales permitieron validar también la formación de nitruro de renio con estructura fcc, para la mayoría de las muestras se identificaron los 4 picos más representativos de esta fase de ReN, de acuerdo a los reportes previos en la literatura [7,12,14]. A partir de las mediciones XRD también se obtuvieron los valores de espaciado interplanar,  $d$ , parámetro de red para el pico principal de ReN (111), entendiéndose esta como la orientación preferencial para el ReN en estos experimentos, los cuales se pueden ver en la Tabla 17. Las pequeñas variaciones en el espaciado interplanar entre las diferentes muestras, pueden estar influenciadas por los cambios en la incorporación de nitrógeno en las posiciones octaédricas de la estructura fcc del ReN, lo cual ha sido reportado por G. Soto y otros en [13] y se ha validado con los análisis de estequiometría por XPS que se presentan más adelante (Tabla 18).

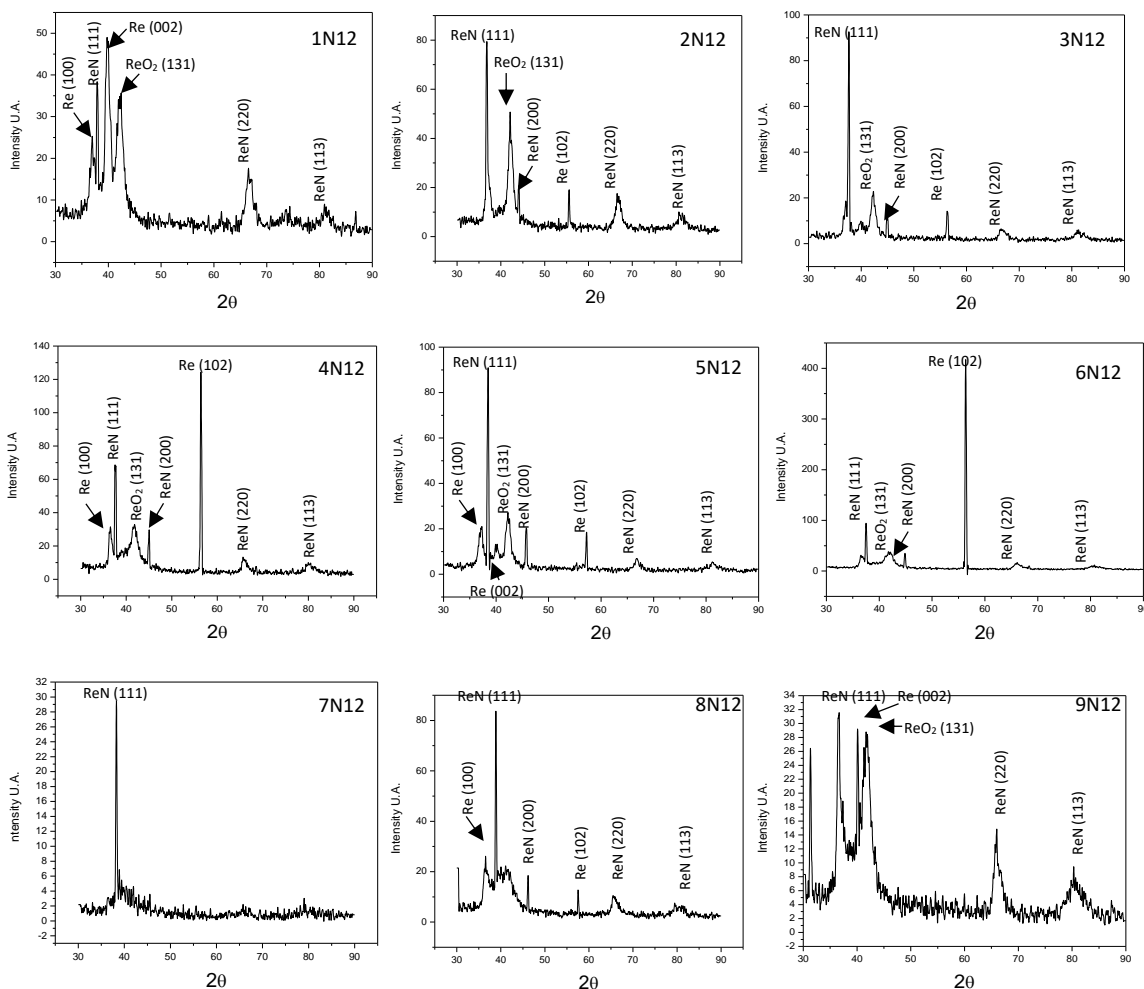


Figura 20. Medidas XRD de las muestras 1N12 a 9N12.

Tal como se reportó en las anteriores fases experimentales, para esta serie de procesos también se identificó la presencia de renio metálico en los recubrimientos, que, de acuerdo a las hipótesis antes planteadas, se debe a la no reacción con el nitrógeno; adicionalmente se identifica la presencia de  $\text{ReO}_2$ , lo cual no se había evidenciado en los análisis de estructura cristalina para las anteriores fases de crecimiento, aunque si en los análisis de composición química por XPS. Este resultado es más consistente con lo observado en las medidas SEM-EDS, en las que se aprecian granos bien definidos como cristales (Figura 17), ricos en renio y oxígeno.

Tabla 17. Ángulos de difracción, distancia interplanar y parámetros de red del plano (111) de ReN, para las muestras 1N12 a 9N12

Muestra	$2\theta_{\text{ReN}(111)}$	$\theta_{\text{ReN}(111)}$	$\text{sen}(\theta)_{(111)}$	$d_{(111)}$ (nm)	$a_{\text{OReN}}$ (nm)
1N12	37,82	18,91	0,3241	0,2379	0,4120
2N12	36,79	18,395	0,3156	0,2443	0,4231
3N12	37,69	18,845	0,3230	0,2387	0,4134
4N12	37,52	18,76	0,3216	0,2397	0,4152
5N12	38,54	19,27	0,3300	0,2336	0,4046
6N12	37,51	18,755	0,3215	0,2398	0,4153
7N12	38,3	19,15	0,3280	0,2350	0,4070
8N12	38,83	19,415	0,3324	0,2319	0,4017
9N12	36,71	18,355	0,3149	0,2448	0,4240

Las mediciones XPS de alta resolución sobre las regiones Re 4f, N 1s y O 1s, permitieron confirmar la presencia de Re metálico y los compuestos de renio  $\text{ReN}_x$ ,  $\text{ReO}_2$  y  $\text{ReO}_3$ , en las muestras crecidas en esta fase experimental, como ya se había evidenciado en las medidas XRD. También se pudo apreciar la formación de compuestos  $\text{NO}_x$ , que puede ser producto de la reactividad del oxígeno residual en la cámara de vacío y del nitrógeno del proceso. En la Figura 21 se puede ver un leve desplazamiento en la energía de enlace del doblete Re 4f de acuerdo a los cambios en la relación de flujos de  $\text{N}_2/\text{Ar}$  y en la temperatura de deposición de los recubrimientos. El mismo comportamiento se observó para los picos N 1s y O 1s que se presentan en la Figura 22 y Figura 23. Otros autores han reportado un efecto más consistente en el corrimiento de las energías de enlace del Re 4f y el O 1s para nitruro de renio superestequiométrico [13,14].

De acuerdo con esto, los leves corrimientos se pueden asociar a variaciones estequiométricas, que fueron validadas con los cálculos que se muestran en la Tabla 18, no obstante, este efecto no fue tan significativo en las muestras preparadas en las diferentes condiciones utilizadas en esta investigación.

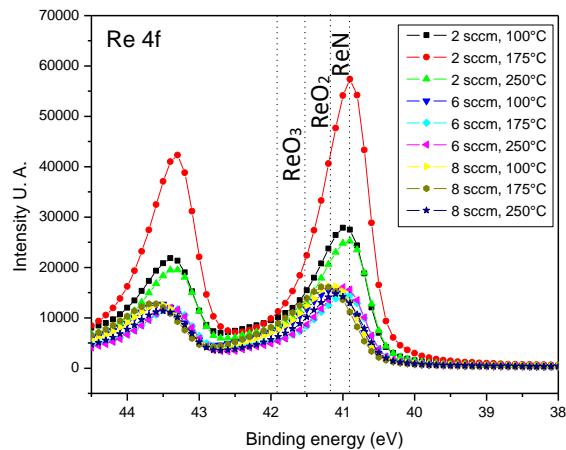


Figura 21. Espectro XPS de alta resolución en la región 4f para las muestras 1N12 a 9N12

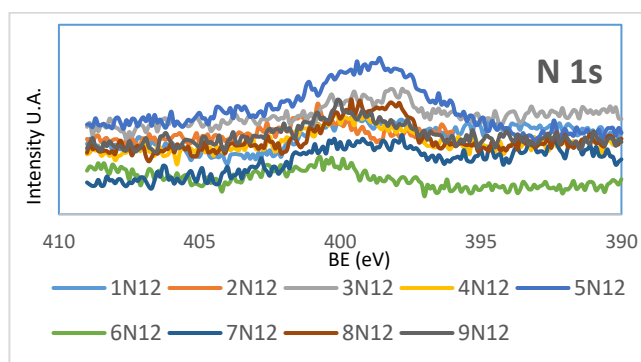


Figura 22. Espectro XPS de alta resolución en la región N1s para las muestras 1N12 a 9N12.

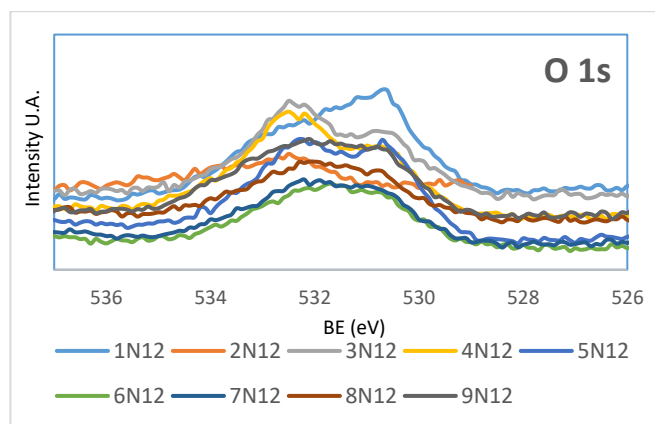


Figura 23. Espectro XPS de alta resolución en la región N1s para las muestras 1N12 a 9N12.

De acuerdo a la estequiometría calculada para el nitruro de renio, a partir de las medidas XPS (Tabla 18), se observa que la relación  $N_2/Ar$  de 2 sccm/40 sccm es la que produce el compuesto de  $ReN_x$  más subestequiométrico, lo cual

deteriora la estabilidad del material y sus propiedades mecánicas, como se evidenció en las anteriores fases de crecimiento de este material y se reportó con mayor detalle en [73].

Tabla 18. Proporciones de renio y nitrógeno calculadas para el compuesto  $\text{ReN}_x$ .

Muestra	%Re	%N	Estequiometria
1N12	29.79	3.77	$\text{ReN}_{0.13}$
2N12	48.34	5.55	$\text{ReN}_{0.12}$
3N12	40.87	3.85	$\text{ReN}_{0.10}$
4N12	38.53	14.85	$\text{ReN}_{0.39}$
5N12	23.30	17.91	$\text{ReN}_{0.77}$
6N12	29.86	12.81	$\text{ReN}_{0.44}$
7N12	37.70	12.05	$\text{ReN}_{0.32}$
8N12	40.75	6.33	$\text{ReN}_{0.16}$
9N12	31.92	12.81	$\text{ReN}_{0.40}$

Teniendo en cuenta que el espesor total de los recubrimientos no superó los 450 nanómetros (Tabla 16), las medidas de dureza debieron realizarse a nanoescala, para minimizar el efecto del sustrato en las mismas. En la Figura 24 se observa una imagen AFM de un conjunto de nanoindentaciones producidas por el instrumento AFM en el modo de evaluación de dureza.

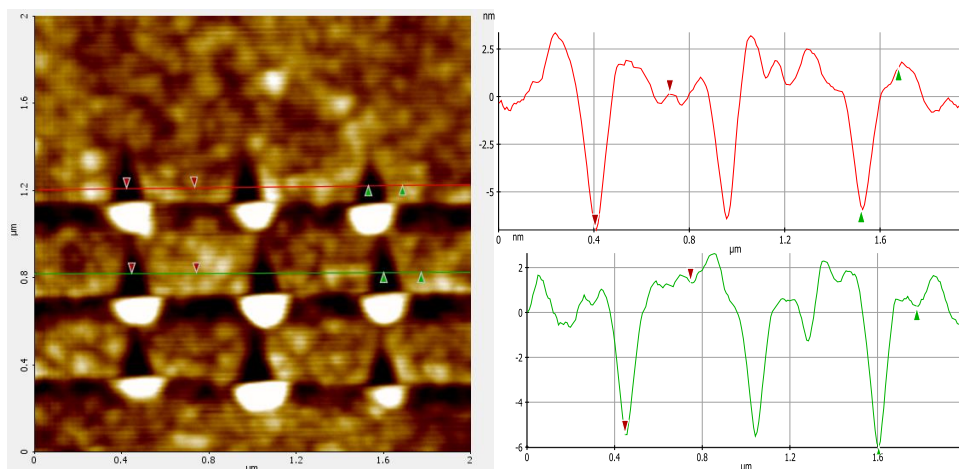


Figura 24. Medidas de nanodureza por AFM en la muestra 2N12.

A partir de las medidas del área proyectada ( $A_c$ ) de las huellas de nanoindentación y conocida la carga máxima aplicada durante el proceso de medida ( $F_{max}$ ), y a través de la ecuación 24, se hallaron los valores de dureza de todas las muestras N12; en la Tabla 19 se pueden ver los valores de dureza alcanzadas en las diferentes muestras.



$$H = F_{max} / A_c$$

Ec. 24

Tabla 19. Medidas de nanodureza de las muestras 1N12 a 9N12

Muestra	Nanodureza promedio (GPa)	Desviación estándar (GPa)	Módulo de Young (GPa)	Desviación estándar (GPa)
1N12	18.5	3.59	95.2	11.4
2N12	14.2	1.61	189	31.3
3N12	15.8	2.82	178	26.8
4N12	18.1	4.63	160	21.6
5N12	15.8	3.13	181	20.9
6N12	24.4	4.41	190	48.4
7N12	18.2	4.5	66.6	6.97
8N12	12.3	0.41	63.4	7.31
9N12	18.8	2.88	43.9	5.16

Estos resultados de dureza muestran un aumento importante para la mayoría de las muestras producidas en la última fase experimental desarrollada para el crecimiento de las monocapas de nitruro de renio en relación con las durezas obtenidas en las fases experimentales previas [7]. Adicionalmente, la dureza obtenida para la muestra 6N12, no presenta antecedentes previos en la literatura, por cuanto se considera como un aporte muy importante en el camino de encontrar los parámetros más adecuados de deposición de nitruro de renio de alta dureza [73].

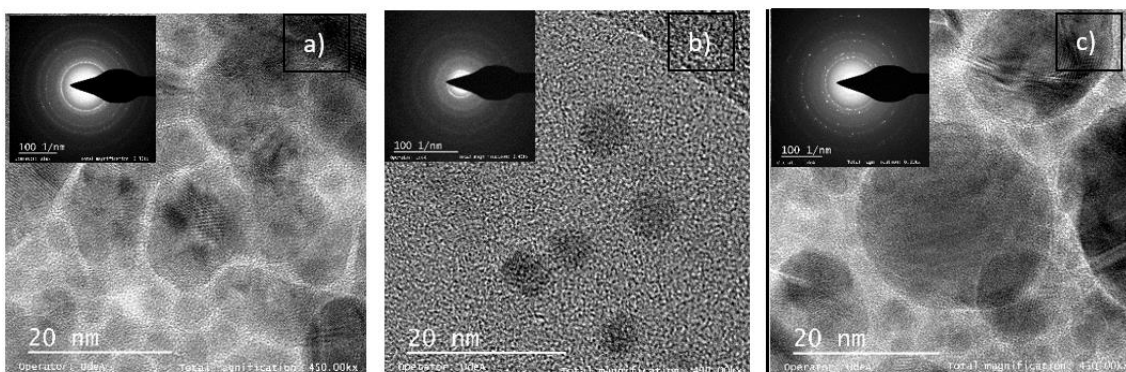


Figura 25. Micrografías TEM de campo claro a alta resolución. a) Muestra 3N12. b) Muestra 6N12. c) Muestra 9N12

Los análisis TEM de alta resolución realizados a las muestras 3N12, 6N12 y 9N12 (Figura 25), crecidas solamente con diferencias en el flujo de nitrógeno en el proceso (2, 6 y 8 sccm respectivamente), muestran particularmente para las muestras 3N12 y 9N12 (Figuras 25a y 25c), granos bien diferenciados de diferentes tamaños, en consistencia con lo observado en los análisis SEM, y

una región intergranular aparentemente amorfa; para el caso de la muestra 6N12 (Figura 25b), se observa por el contrario una estructura amorfa dominante, lo cual se puede validar con el patrón SAED de esta muestra.

A continuación (Figura 26) se presenta una micrografía TEM de alta resolución en la que se pueden apreciar granos nanocristalinos de tamaños entre 5 y 30 nm, embebidos en una matriz aparentemente amorfa, que podría ser  $\text{ReO}_3$ , ya que la presencia de este compuesto se evidenció en los análisis XPS (Figura 21), pero no se tuvo evidencia de su presencia en los análisis XRD (Figura 20) y tampoco en el patrón SAED, también mostrado en la Figura 26, con el cual si fue posible confirmar la presencia de fases policristalinas de ReN con orientaciones (111), (220), y (113), renio metálico en la orientación (002) y la fase  $\text{ReO}_2$  con orientación (131). Estos resultados son consistentes con lo encontrado en los análisis XRD.

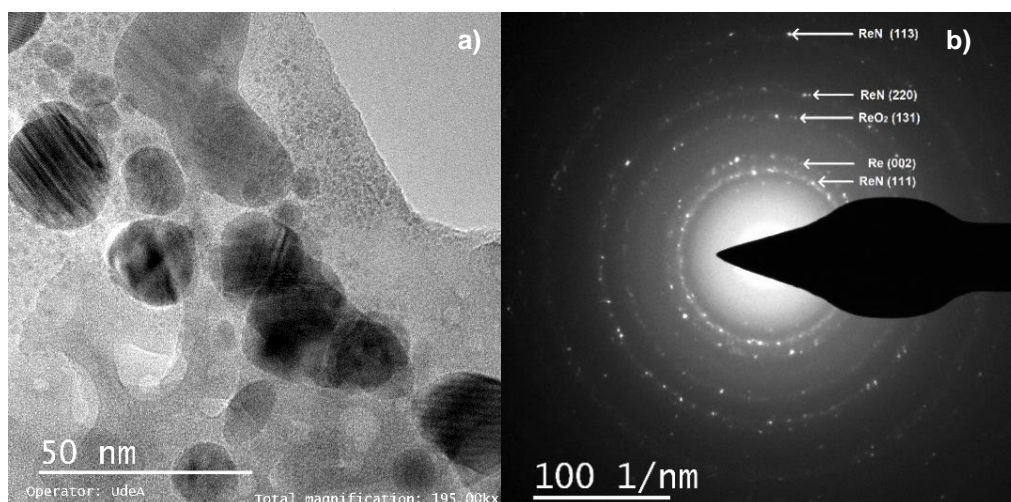


Figura 26. Micrografía TEM (a) y patrón SAED (b) de los recubrimientos depositados a un flujo de nitrógeno de 8 sccm y una temperatura de sustrato de 250 °C.

Con el propósito también de validar las medidas realizadas por XRD, se utilizó el software Gatan Digital Micrograph® para determinar las distancias interplanares de algunos granos seleccionados, como se muestra en la Figura 27. Tales medidas están en concordancia con las fases de ReN (111) cuyo espaciado  $d$  es de 0.24 nm y de  $\text{ReO}_2$  (131), con espaciado de 0.19 nm.

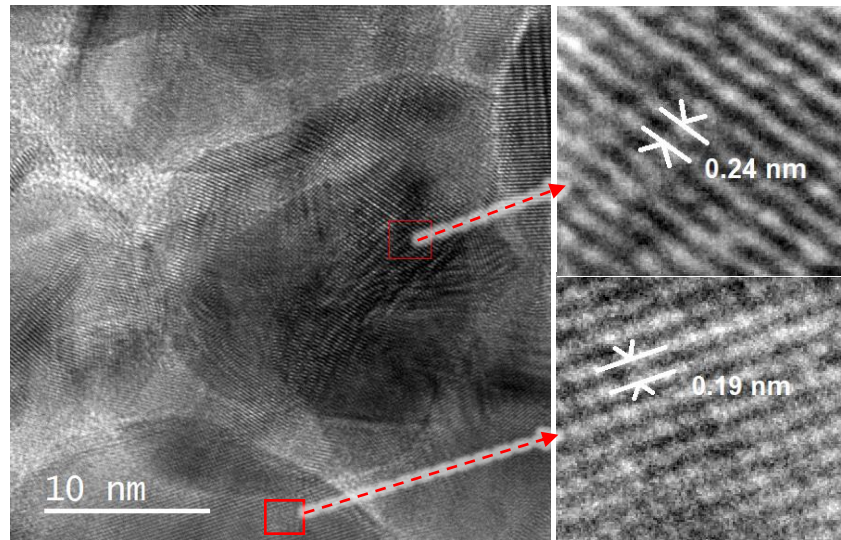


Figura 27. Medida de distancia interplanar en los recubrimientos depositados a un flujo de nitrógeno de 8 sccm y una temperatura de sustrato de 250 °C.

## 6.1 Resultados del crecimiento de las monocapas de ReB<sub>2</sub>

Los resultados de las primeras pruebas de deposición de las monocapas de ReB<sub>2</sub> mostraron que el material se comporta de manera inestable, presentándose degradación y desprendimiento de las películas.

Este efecto ha sido reportado previamente en la literatura, e incluso se han hecho estudios de envejecimiento en ReB<sub>2</sub> producido por mecano-síntesis [55]. Adicionalmente, las características estructurales del ReB<sub>2</sub> promueven el desarrollo de esfuerzos residuales en las películas, que a la postre generan desprendimiento.

Teniendo en cuenta que una de las estrategias más utilizadas para disminuir esfuerzos residuales en capas es la utilización de intercapas de acoplamiento estructural, como se describió en la metodología. Para evaluar la posibilidad de eliminar el desprendimiento en las películas de ReB<sub>2</sub> se hicieron pruebas con variaciones en número par de la cantidad de bicapas Ti/TiN, como se sugiere en [74]. En la Tabla 20 se presentan las diferentes muestras que se crecieron con cambios en número de bicapas Ti/TiN y los espesores totales de las mismas.

Para evaluar el esfuerzo residual ( $\sigma$ ) presente en las muestras con bicapas Ti/TiN, se utilizó el método de la curvatura, utilizando la ecuación de Stoney [74], mostrada a continuación.

$$\sigma = \frac{E t_s^2}{6(1-\nu) t_f} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad \text{Ec. 25}$$

Siendo  $E$ ,  $t_s$ , y  $\nu$ , respectivamente, el módulo de Young, el espesor y la relación de Poisson del material del sustrato de acero inoxidable sobre el que se crecieron las bicapas,  $t_f$  el espesor total de las bicapas,  $R_0$  y  $R$  los radios de curvatura del sustrato, antes y después del crecimiento de las bicapas.

Tabla 20. Número de bicapas Ti/TiN y espesor total aproximado.

Muestra	# de Bicapas Ti/TiN	Espesor aprox. (nm)
1N13	4	468 ± 4.7
4N13	6	568 ± 6.0
2N13	8	668 ± 7.0
10N13	10	678 ± 7.0
1N15	12	888 ± 9.0

En la Tabla 21 se muestran los valores utilizados para calcular el esfuerzo residual por el método en mención. La gráfica del esfuerzo residual en función del número de bicapas (Figura 28), confirma la tendencia esperada en cuanto a la reducción del esfuerzo residual, y con ello una mejor adherencia del recubrimiento al sustrato. Se observa cierta estabilidad en el esfuerzo entre 8 y 10 bicapas, motivada esencialmente por ningún cambio en el espesor, sin embargo, para las 12 bicapas se vuelve a ver una tendencia a la disminución del esfuerzo.

Tabla 21. Esfuerzo residual calculado para diferente número de bicapas Ti/TiN.

Muestra	Módulo de Young $E$ (GPa)	Relación de Poisson, $\nu$	Espesor del sustrato, $t_s$ (m)	Espesor total, $t_f$ (m)	Radio inicial, $R_0$ (m)	Radio final, $R$ (m)	Esfuerzo residual (MPa)
1N13	200	0.29	2.54E-04	4.68 x10 <sup>-7</sup>	0.14	0.053	75.70
4N13				5.68 x10 <sup>-7</sup>		0.061	49.20
2N13				6.68 x10 <sup>-7</sup>		0.082	22.90
11N13				8.88 x10 <sup>-7</sup>		0.082	22.50
1N15				8.88 x10 <sup>-7</sup>		0.091	13.10

La apariencia óptica de las muestras, una vez estas son retiradas de la cámara de proceso, dan cuenta del efecto que tiene el aumento en el número de bicapas en el desprendimiento de la película. En la Figura 29 se observan imágenes de las muestras con distinto número de bicapas Ti/TiN, es apreciable el efecto de inhibición del desprendimiento para las muestras con 10 y 12 bicapas, lo que se corresponde con la disminución del esfuerzo residual que se pudo medir en las mismas muestras.

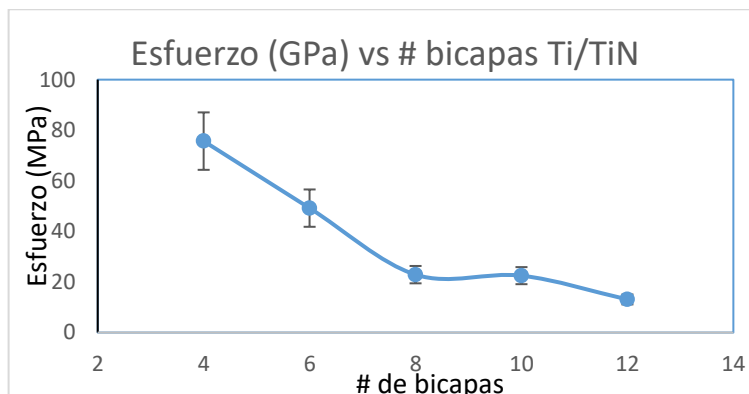


Figura 28. Evolución del esfuerzo residual en función del número de bicapas Ti/TiN.

Es notorio (en la Figura 29) que el resultado con 4 bicapas de Ti/TiN es de muy poca adherencia y en contraste el resultado con 12 bicapas es óptimo, pues no se aprecian desprendimientos del recubrimiento de  $\text{ReB}_2$ .

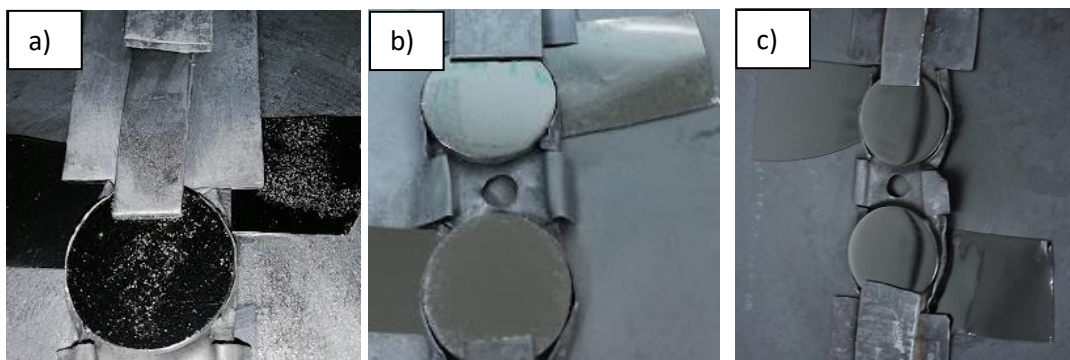


Figura 29. Imágenes de las muestras Ti/TiN/ $\text{ReB}_2$ . a) 4 bicapas Ti/TiN. b) 10 bicapas Ti/TiN. c) 12 bicapas Ti/TiN

A pesar de que el desprendimiento de las capas de  $\text{ReB}_2$  haya sido controlado con las intercapas de Ti/TiN, la degradación del recubrimiento si se siguió presentando por fenómenos de oxidación, sobre todo cuando las muestras no son preservadas en un ambiente de baja humedad relativa (< 50%). En la

Figura 30 se presenta una micrografía SEM de una muestra de  $\text{ReB}_2$  depositada sobre Silicio, en la que se puede apreciar la aparición de puntos activos de oxidación, que producen perforación en el recubrimiento y deteriora sus potenciales propiedades protectoras.

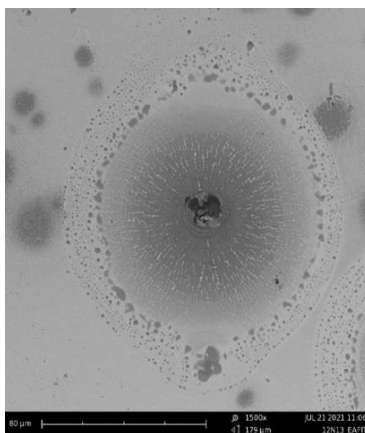


Figura 30. Micrografía SEM de un recubrimiento Si/Ti/TiN/  $\text{ReB}_2$  con puntos activos de alteración

Los análisis XPS de este recubrimiento de Si/Ti/TiN/  $\text{ReB}_2$ , permitieron validar la presencia de  $\text{ReB}_2$ , así como la presencia de productos de la oxidación del renio. Los espectros de alta resolución para B 1s y Re 4f que se muestran en la Figura 31, permitieron identificar los compuestos que se formaron en el proceso de deposición y en la degradación *ex-situ* que sufrió la muestra al estar en contacto con el ambiente por varios días, es de notarse la formación de óxidos estables y la presencia de óxidos en estado iónico (ión  $\text{ReO}_4^-$ ), que dan indicios de una superficie altamente reactiva.

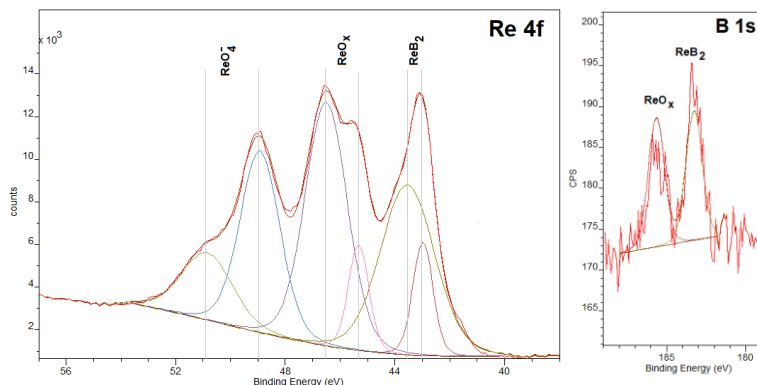


Figura 31. Espectro XPS de alta resolución de la muestra Si/Ti/TiN/  $\text{ReB}_2$ . a) Región Re 4f. b) Región B 1s.

El comportamiento observado en estos experimentos de crecimiento del  $\text{ReB}_2$  permiten validar lo que otros autores han reportado en la literatura respecto a la inestabilidad de este material [54,55], no obstante, su potencialidad como material superduro de alta conductividad, llevaron a que se plantearan en esta investigación estrategias para estabilizar y controlar los problemas de alteración del diboruro de renio, que se detallaron en la metodología. Una de las estrategias fue utilizar el Aluminio como un material estabilizante, por cuanto se desarrollaron varios experimentos en los que se utilizaron diferentes potencias en el blanco de Aluminio en co-deposición con el  $\text{ReB}_2$  (ver Tabla 8). En la Figura 32 se muestran los espectros EDS adquiridos en la superficie de los recubrimientos preparados con adición de aluminio.

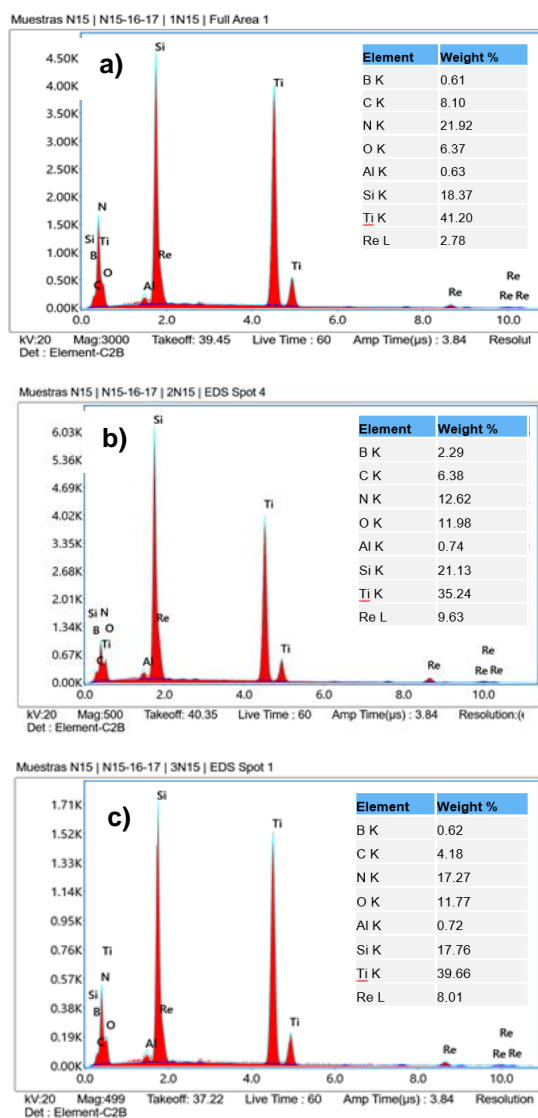


Figura 32. Espectros EDS de los recubrimientos de  $\text{ReB}_2$  co-depositados con Aluminio. a) 10 watts en el blanco de Al. b) 15 watts en el blanco de Al. c) 50 watts en el blanco de Al.

La cuantificación por EDS del contenido de Re, B, Al y O se muestran en la Tabla 22, llama la atención la baja concentración de Aluminio a las 3 potencias utilizadas, a pesar de que se evidenció el efecto de este contenido sobre la estabilidad de los recubrimientos, mejorando su comportamiento a medida que el contenido de Aluminio aumenta. Se debe tener en cuenta que los análisis EDS involucran un micro volumen de la muestra, razón por la que estos análisis no son altamente sensibles a superficie.

Tabla 22. Concentración de aluminio y otros elementos en los recubrimientos  $\text{ReB}_2\text{:Al}$ .

Muestra	% Renio	% Boro	% Aluminio	% Oxígeno
1N15	$2.78 \pm 1.05$	$0.61 \pm 0.59$	$0.63 \pm 0.07$	$6.37 \pm 0.93$
2N15	$9.63 \pm 1.40$	$2.29 \pm 0.80$	$0.74 \pm 0.08$	$11.98 \pm 1.60$
3N15	$8.01 \pm 2.20$	$0.62 \pm 0.60$	$0.72 \pm 0.11$	$11.77 \pm 1.70$

Los análisis XPS de las muestras 2N15 y 3N15 permitieron conocer la composición de los recubrimientos con mayor sensibilidad superficial. En la Figura 33 se observa que los espectros angostos de las regiones Re 4f, B 1s, O 1s y Al 2s adquiridos para la muestra 3N15, permitieron validar la formación de compuestos de Re, B, Al y O. Las concentraciones totales calculadas con estos análisis fueron 17.48 % de Re, 20.48 % de B, 16.75 % de Al y 45.28 % de O. Los análisis XPS de la muestra 2N15 mostraron un porcentaje de presencia cerca al 0% para el Al y el B.

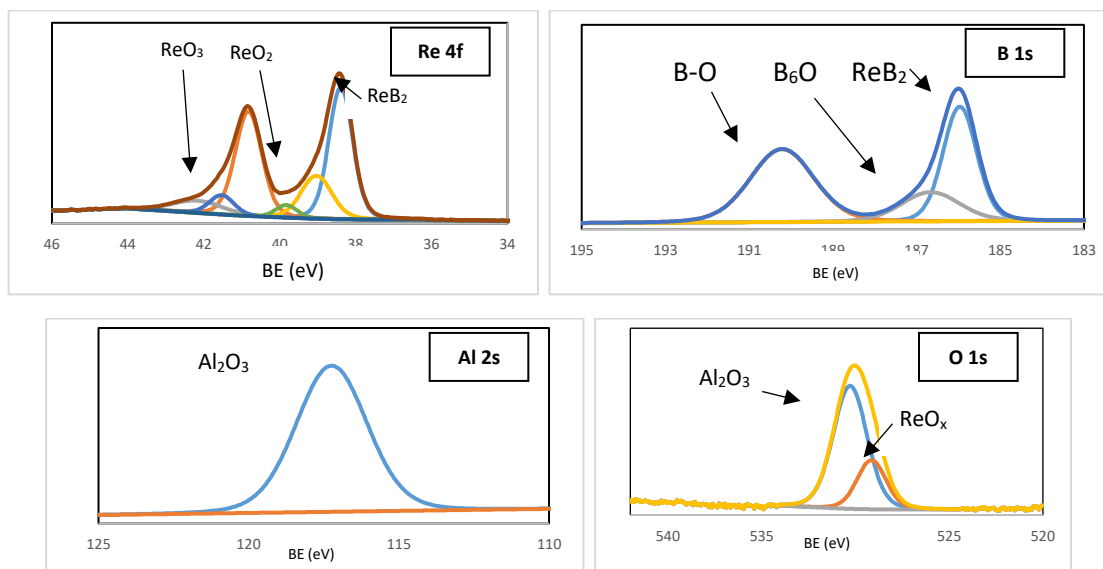


Figura 33. Análisis XPS de la muestra 3N15.

De acuerdo a lo reportado por Bliem y otros en [54], la adición de Aluminio en la co-deposición de  $\text{ReB}_2$ , promueve la formación de una fase de Alumina, que



se convierte en un mecanismo de pasivación del diboruro de renio, que disminuye o inhibe la oxidación de este material. La potencia aplicada en el blanco de Aluminio tiene un efecto importante sobre el efecto que se produce agregando este material, pues las potencias más bajas que se utilizaron en esta parte de la investigación (10 W, muestra 1N15, y 15 W, muestra 2N15), no detuvieron la oxidación del  $\text{ReB}_2$ , como si se logró con una potencia de 50 W (muestra 3N15), al menos a las 16 semanas de su preparación, tiempo en el cual fueron analizadas las muestras por XPS. De acuerdo a estos resultados del análisis composicional, las mediciones de nanodureza para el  $\text{ReB}_2$  co-depositado con Aluminio, solo se realizaron para la muestra que mantuvo mayor estabilidad en el tiempo (muestra 3N15), de las 3 que se prepararon, en la Figura 34 se presenta una imagen AFM de esta muestra, en la que se pueden visualizar las huellas de nanoindentación también producidas en el AFM con una carga máxima de  $214.5 \mu\text{N}$ .

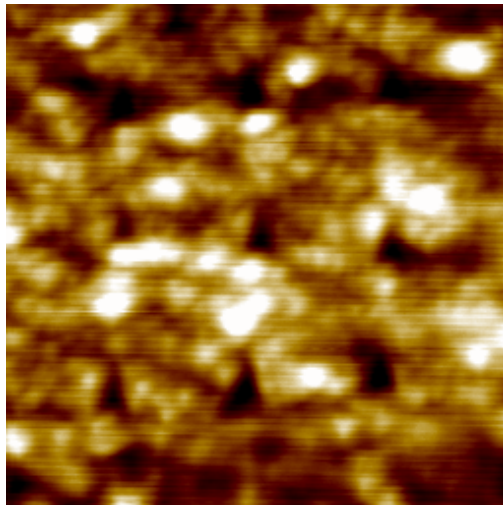


Figura 34. Imagen AFM de las nanoindentaciones en la muestra 3N15

Los cálculos de la nanodureza con estas medidas arrojaron un valor promedio de  $19.5 \pm 8 \text{ GPa}$ , lo cual permite concluir que el  $\text{ReB}_2$  podría sufrir una reducción de la dureza con la incorporación del Aluminio en su estructura, teniendo en cuenta que los reportes encontrados en literatura presentan valores de dureza para el  $\text{ReB}_2$  en un rango entre 20 GPa y 60 GPa [2–4,54,75]. Teniendo en cuenta que la estrategia de adición de Aluminio que se probó en esta parte de la investigación, fue motivada por lo reportado por Bliem y otros [54], es de aclarar que los experimentos desarrollados aquí se hicieron a  $100^\circ\text{C}$ , en comparación con los  $900^\circ\text{C}$  que esos autores utilizaron, buscando con ello viabilizar la utilización del  $\text{ReB}_2$  en sustratos de materiales que no soportan tan altas temperaturas o no son convenientes para los mismos. Un elemento

de mayor novedad que se decidió utilizar como estrategia de estabilización del material, ya que no se encontraron reportes, fue la adición de Titanio en la co-deposición del  $\text{ReB}_2$ , no obstante, esta ruta se decidió implementar directamente en los experimentos de crecimiento de las multicapas  $\text{ReN}/\text{ReB}_2$ , fin último de esta investigación.

## 6.2 Resultados del crecimiento de las multicapas Substrato/Ti/TiN/ReN/ReB<sub>2</sub>

Como se mencionó en la parte final del apartado anterior, para la estabilización de las monocapas de  $\text{ReB}_2$  en el crecimiento de las multicapas, se decidió adicionar Ti, pero en el crecimiento de la última monocapa de  $\text{ReB}_2$ , buscando con esto alterar al mínimo el comportamiento integral de la multicapa, pero atacando el foco de desarrollo de la inestabilidad, la superficie. También se adoptó la estrategia del acoplamiento al sustrato a través de las multicapas Ti/TiN, por los beneficios mostrados anteriormente en la reducción de esfuerzos y mejoras en la adherencia, tanto para el  $\text{ReN}$ , como para el  $\text{ReB}_2$ .

En la Figura 35 se presentan micrografías SEM de las multicapas Si/Ti/TiN/ReN/ReB<sub>2</sub> depositadas, en las que se modificó el número y el período de modulación,  $\Delta$ , de las multicapas  $\text{ReN}/\text{ReB}_2$  de acuerdo con lo mostrado en la Tabla 11.

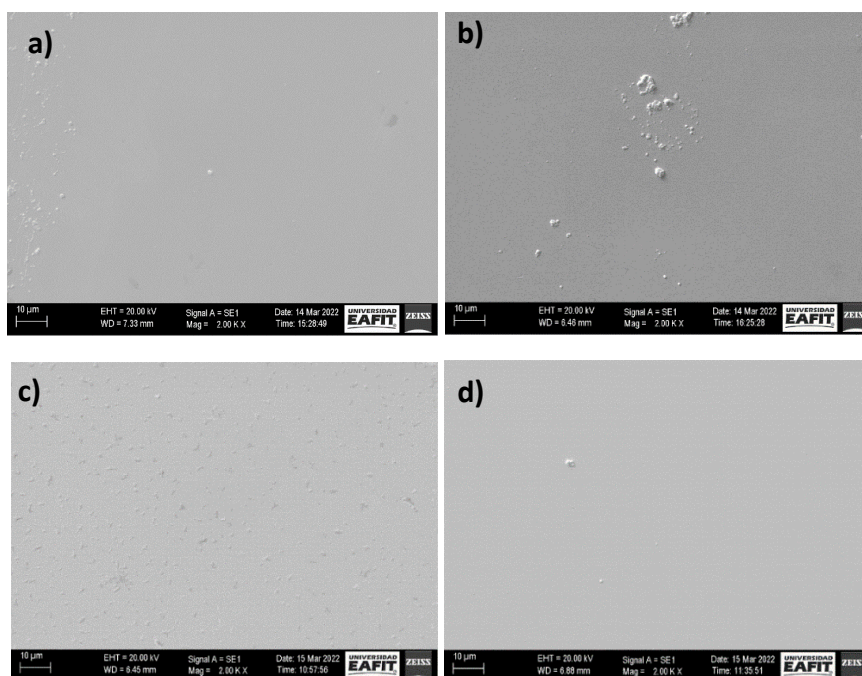


Figura 35. Micrografías SEM de las muestras a) 6N18, 11 bicapas  $\text{ReN}/\text{ReB}_2$ . b) 7N18, 13 bicapas  $\text{ReN}/\text{ReB}_2$ . c) 8N18, 18 bicapas  $\text{ReN}/\text{ReB}_2$ . d) 9N18, 27 bicapas  $\text{ReN}/\text{ReB}_2$ .

En general no se alcanza a observar a la magnificación de 2000X, algún tipo de microestructura, sin embargo, en la muestra 7N18 (Figura 35b) se observan unas partículas, que en los análisis EDS, presentaron alto contenido de Renio (~88%) y muy bajo contenido de oxígeno (~1%). Más adelante, en los análisis por AFM, se logra evidenciar que la microestructura de estas multicapas se caracterizó por presentar un grano muy fino, lo que puede estar asociado a la estructura multicapa de los recubrimientos.

En la muestra 8N18 (Figura 35c), se aprecia la existencia de una aparente segunda fase, que en un análisis posterior a mayor magnificación y con la adquisición puntual de espectros EDS en diferentes regiones, es congruente con un posible inicio de oxidación del recubrimiento, dado que el contenido de oxígeno es mayor de acuerdo la cuantificación para las dos regiones analizadas (Figura 36).

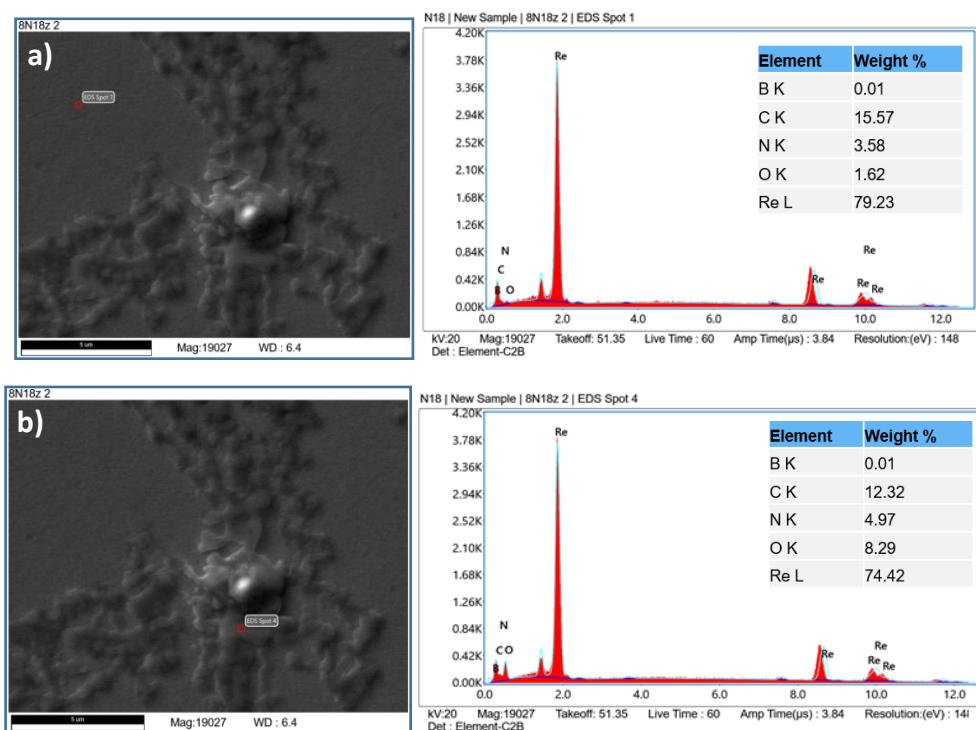


Figura 36. Micrografías SEM y espectros EDS de la muestra 8N18. a) Espectro EDS puntual en primera fase. b) Espectro EDS puntual en segunda fase.

Las medidas de rugosidad de las multicapas ReN/ReB<sub>2</sub> se realizaron por AFM. Los análisis de rugosidad se realizaron con el software WSXM [76].

En la Figura 37 se observan algunas de las micrografías AFM que se obtuvieron para este propósito. En todas las micrografías se observa una microestructura

con alta densificación, sin porosidad aparente y con lo que podrían ser aglomeraciones o clústeres que se superponen en la microestructura, más notorias en las Figura 37 a) y d), que también fueron observadas en las micrografías SEM (Figura 35), lo cual es consistente con la microestructura típica de las multicapas [1,49,77].

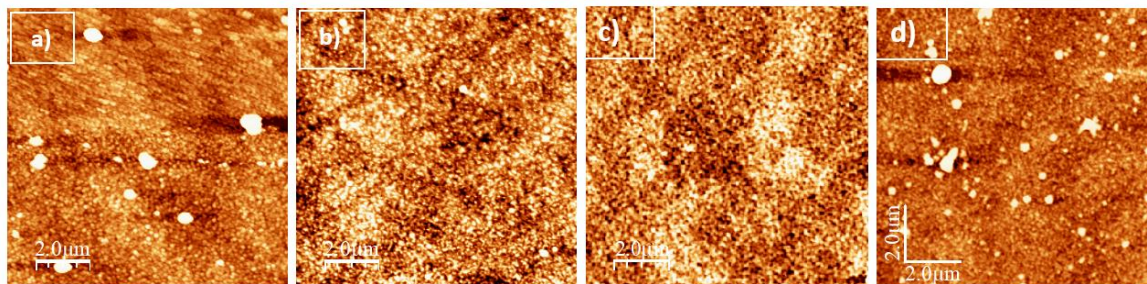


Figura 37. Micrografías AFM de las muestras. a) 6N18. b) 7N18. c) 8N18. d) 9N18.

En la Tabla 23 se presentan los valores de rugosidad promedio de cada una de las muestras de las multicapas ReN/ReB<sub>2</sub>. La rugosidad mostró poca variabilidad a excepción de la muestra 7N18, no obstante, es un valor bajo para todas las muestras, corroborándose de manera cuantitativa lo que se observa cualitativamente en las micrografías SEM.

Tabla 23. Medidas de rugosidad de las multicapas ReN/ReB<sub>2</sub>.

Muestra	# de Bicapas ReN/ReB <sub>2</sub>	Rugosidad promedio
		Ra (nm)
6N18	11	1.99
7N18	13	1.15
8N18	18	2.09
9N18	27	2.13

Para validar la formación de un recubrimiento con estructura de multicapa y medir el espesor total, así como el espesor individual y el periodo de modulación de la multicapa, se obtuvieron micrografías FE-SEM de la sección transversal de los recubrimientos, las cuales se presentan en la Figura 38. Los valores de espesor total y periodo de modulación se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 24. Espesores totales y periodos de modulación de las multicapas ReN/ReB<sub>2</sub>.

Muestra	# de Bicapas ReN/ReB <sub>2</sub>	Espesor total (nm)	Periodo de modulación (nm)
6N18	11	1060	104
7N18	13	800	66
8N18	18	540	30
9N18	27	606	20

Las micrográficas SEM mostradas en la Figura 38, permitieron confirmar la formación de un recubrimiento multicapa, además de conocer el espesor total y el periodo de modulación logrado finalmente en los experimentos de crecimiento de las multicapas ReN/ReB<sub>2</sub>.

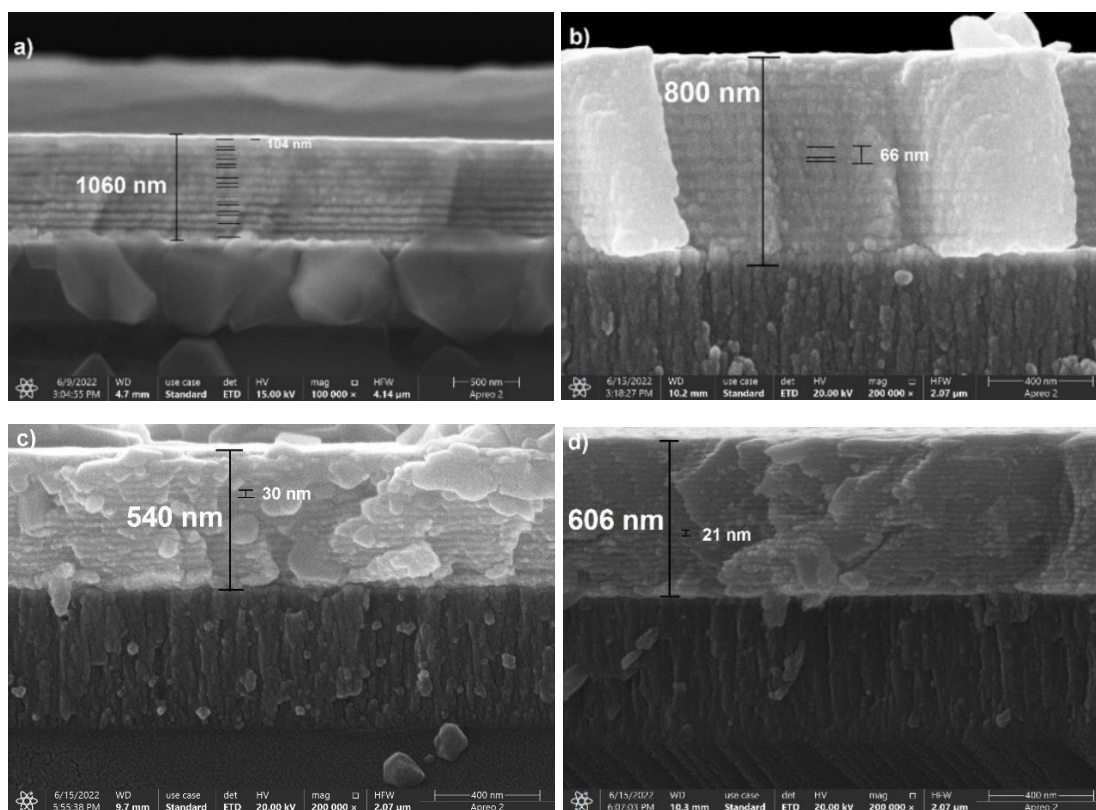


Figura 38 .Micrográficas SEM en la sección transversal de las muestras. a) 6N18. b) 7N18. c) 8N18. d) 9N18.

Para los análisis de composición química de las multicapas, completamente cuantitativos, se realizaron espectros XPS amplios sobre todo el rango energético del espectrómetro (0 a 1400 eV) antes y después de un ataque con iones de argón de 5 keV de energía, durante 3 minutos; posteriormente se adquirieron espectros de alta resolución para las regiones correspondientes a los niveles O 1s, N 1s, B 1s, Re 4f, Ti 2p, con el fin de validar la presencia de estos elementos y compuestos entre ellos, teniendo en cuenta la composición esperada de las multicapas y su espesor.

En la Figura 39, se muestran los espectros amplios de las muestras 6N18 a 9N18, en las que cambia el periodo de modulación de la bicapa ReN/ReB<sub>2</sub>. La presencia de carbono y oxígeno es común a todos los recubrimientos, en diferente magnitud, la cual puede estar motivada por la no remoción completa de la contaminación adventicia por monóxido de carbono (C-O), durante el proceso de limpieza iónica con Ar.

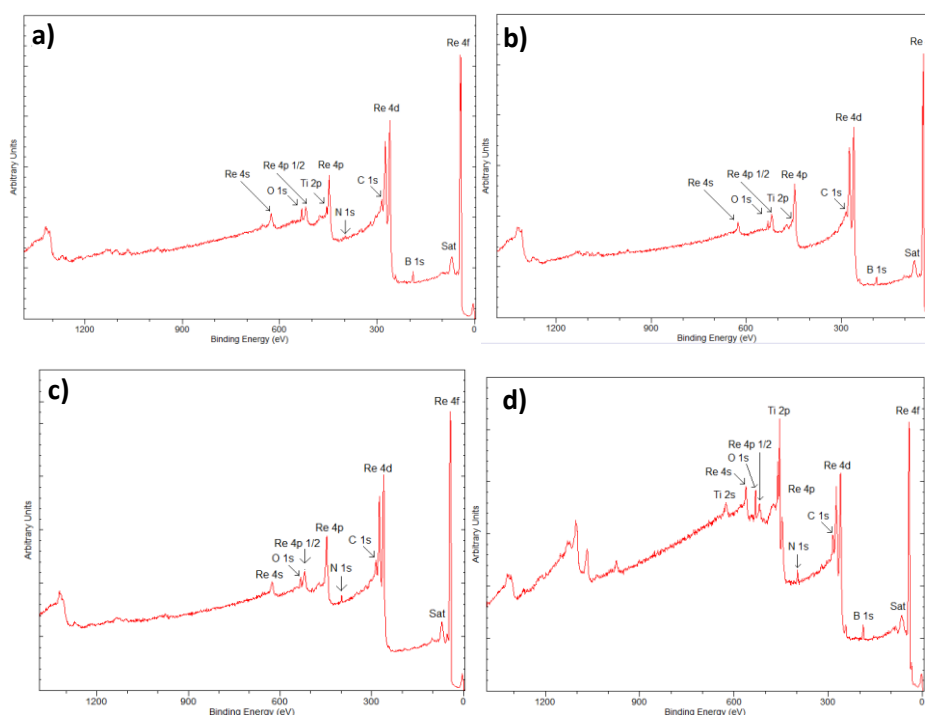


Figura 39. Espectros amplios de las multicapas ReN/ReB<sub>2</sub> de a) 104 nm de periodo de modulación. b) 66 nm de periodo de modulación. c) 30 nm de periodo de modulación. d) 21 nm de periodo de modulación.

En general se confirma la presencia de los elementos esperados de acuerdo con la composición de las bicapas, sin embargo, los resultados pueden estar evidenciando la presencia de óxidos, para lo cual se hace un análisis detallado de los espectros de alta resolución que se muestra más adelante.

Por otro lado, se evidencia la muy baja presencia de nitrógeno en las muestras de mayor periodo de modulación (104 nm y 66 nm), lo cual puede estar motivado por la alta sensibilidad superficial de la técnica XPS, implicando que el análisis en este caso se está logrando esencialmente en la última monocapa de  $\text{ReB}_2$ ; así mismo se evidencia la presencia de titanio en 3 de las 4 multicapas analizadas, que debería corresponder al titanio co-depositado en la capa final de  $\text{ReB}_2$ , con el propósito de aumentar su estabilidad.

La ausencia de titanio en la multicapa con un periodo de modulación de 30 nm, se debe probablemente a que en la limpieza iónica con argón, se eliminó casi por completo la primera monocapa de  $\text{ReB}_2$ , en la que se co-depositó Ti, lo cual se puede confirmar también con la débil presencia de Boro en el espectro amplio de esta muestra (Figura 39c).

La composición detallada de las 4 muestras crecidas con multicapas  $\text{ReN/ReB}_2$  se pudo conocer a través del estudio de los espectros de alta resolución que se presentan a continuación. Los espectros XPS de alta resolución de la región Re 4f (Figura 40 y Figura 41) y la región O 1s (Figura 47 y Figura 48), permitieron confirmar la presencia de diferentes tipos de óxidos de renio.

En todas las multicapas crecidas se encontró la presencia de monóxido de carbono de origen adventicio [71], y de los óxidos de renio antes mencionados, principalmente  $\text{ReO}_2$  y  $\text{ReO}_3$ , los cuales han sido reportados previamente en la literatura, tanto en la síntesis de  $\text{ReN}$ , como de  $\text{ReB}_2$  [12,14,54]. La formación del compuesto  $\text{ReB}_2$  quedó evidenciada en los análisis de alta resolución para la regiones Re 4f y B 1s (Figura 41, Figura 42 y Figura 43), no obstante las multicapas crecidas con 30 nm de periodo de modulación, no presentaron un contenido relevante de Boro y Titanio, de hecho en el espectro amplio de esta muestra (Figura 39c) prácticamente no se nota la presencia de sus correspondientes picos de XPS (B 1s y Ti 2p), como ya se mencionó.

Este resultado se atribuye a que muy probablemente la limpieza con argón y un deterioro aparente de la capa más superficial de la multicapa, eliminaron buena parte de la monocapa de  $\text{ReB}_2$ , de forma que la superficie expuesta al análisis XPS fue principalmente una monocapa de  $\text{ReN}$ , que hace parte del sistema, lo cual es consistente con lo encontrado en el análisis de la región Re4f y N 1s para dicha muestra (Figura 41a, Figura 44 y Figura 45), en los que fue posible ajustar el pico XPS con componentes cuya energía está reportada para el nitruro de renio [7,12,14,56,78].

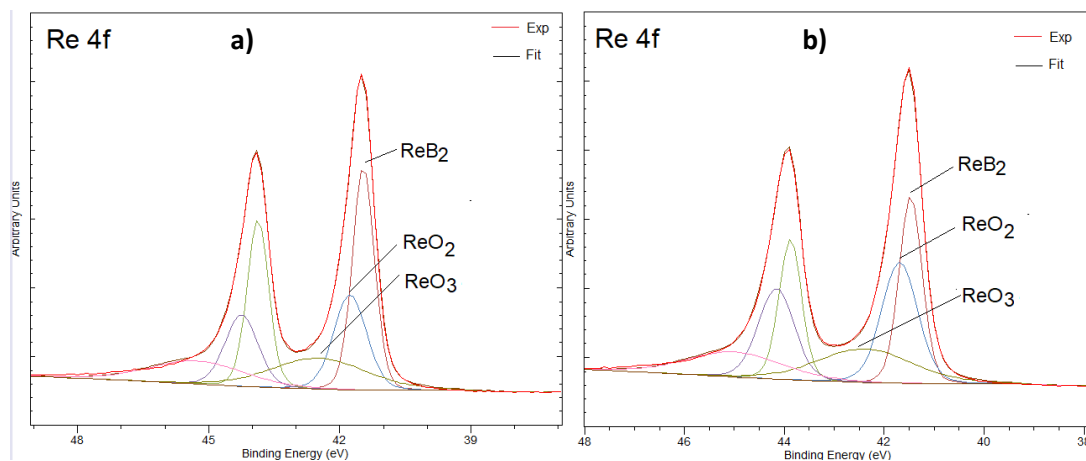


Figura 40. Espectros de alta resolución de la región Re 4f. a) 104 nm de periodo de modulación. b) 66 nm de periodo de modulación.

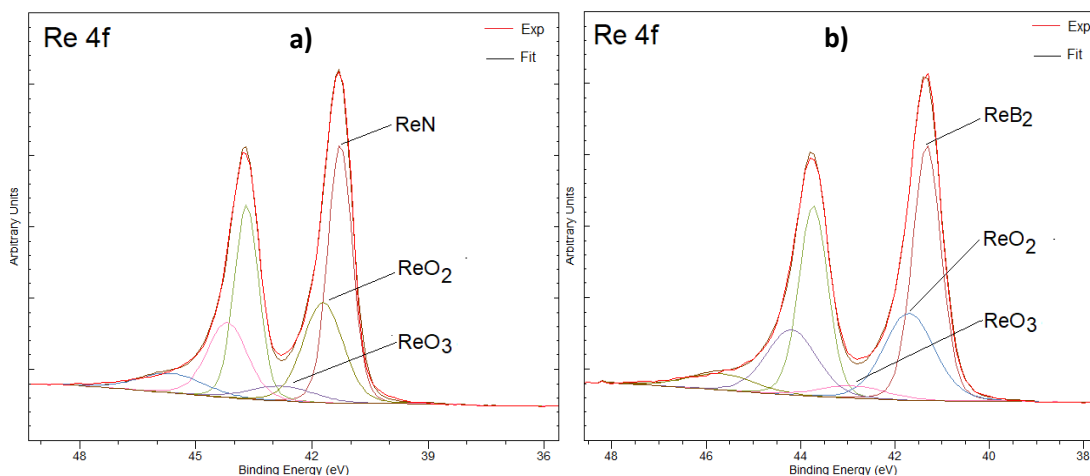


Figura 41. Espectros de alta resolución de la región Re 4f. a) 30 nm de periodo de modulación. b) 21 nm de periodo de modulación.

Los análisis de la región B 1s para las 4 muestras (Figura 42 y Figura 43), también permitieron conocer que en la deposición de las multicapas de 104, 66 y 21 nm de periodo de modulación, se formó el compuesto  $B_6O$ , el cual se encuentra reportado como un material duro, cuya dureza alcanza valores de hasta 20 GPa [79]. El pico XPS correspondiente a la región O 1s no permitió validar la presencia del  $B_6O$ , así como tampoco fue evidente su presencia en los análisis de XRD, que se muestran más adelante.



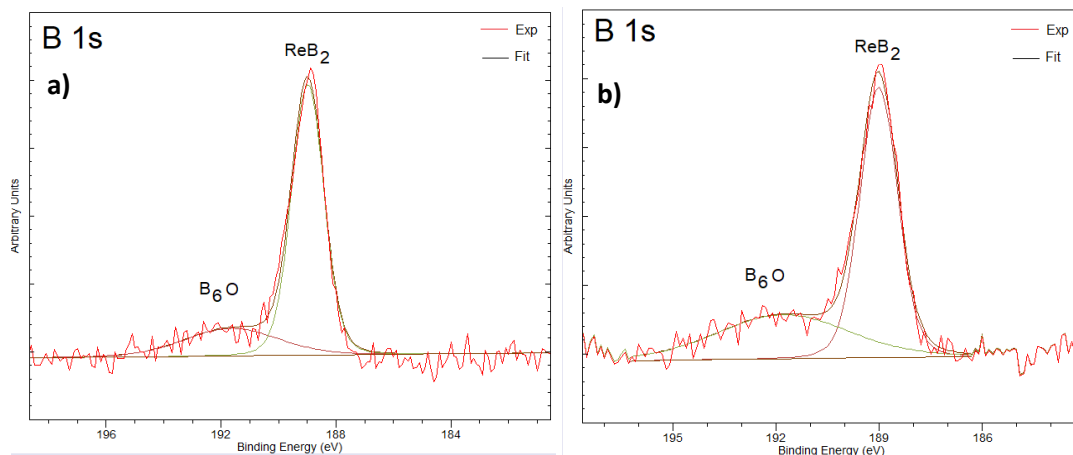


Figura 42. Espectros de alta resolución de la región B 1s. a) 104 nm de periodo de modulación. b) 66 nm de periodo de modulación.

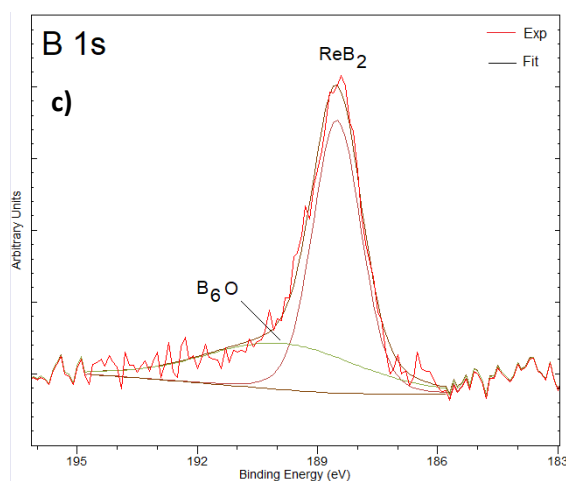


Figura 43. Espectros de alta resolución de la región B 1s para la muestra de 21 nm de periodo de modulación.

La presencia de nitrógeno, detectada por los análisis XPS, en las multicapas ReN/ReB<sub>2</sub>, se ha asociado a la formación de la monocapa de ReN, dado que las bicapas de acoplamiento al sustrato de Ti/TiN se encuentran a una profundidad mayor a los 400nm, misma que no está dentro del alcance en profundidad de estos análisis XPS. En este orden de ideas los picos de alta resolución en la región N 1s que se presentan en la Figura 44 y Figura 45, solamente ajustan para un solo tipo de enlace, el asociado precisamente al nitruro de renio [12].

En conclusión y en especial para la muestra 9N18 (periodo de modulación de 21 nm), es posible asumir que los análisis XPS después de la limpieza con

iones de argón, se realizaron a una profundidad tal, que permitieron registrar la composición de la primera bicapa de ReN/ReB<sub>2</sub>.

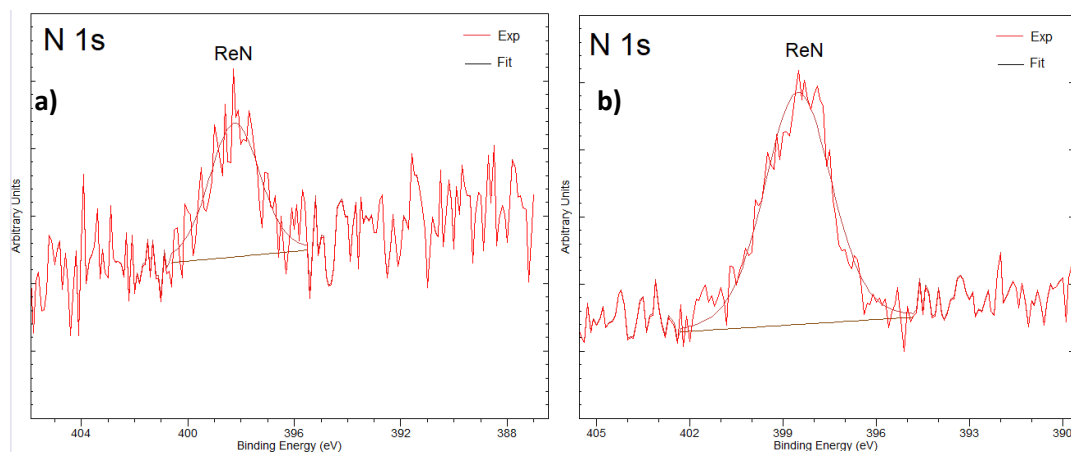


Figura 44. Espectros de alta resolución de la región N 1s. a) 104 nm de periodo de modulación. b) 30 nm de periodo de modulación.

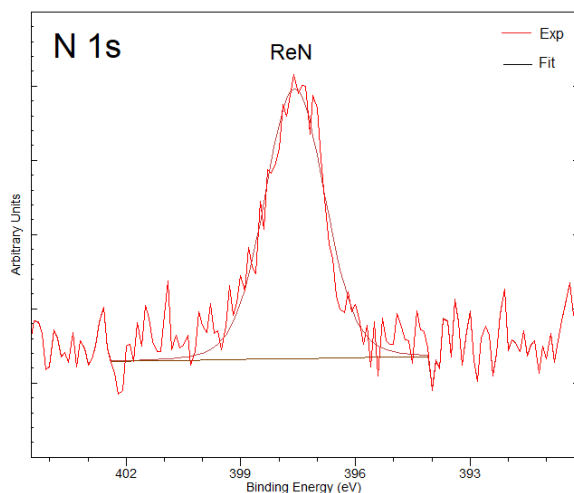


Figura 45. Espectros de alta resolución de la región N 1s de la muestra con 21 nm de periodo de modulación.

La formación de óxidos de titanio (TiO y TiO<sub>2</sub>) también pudo ser confirmada, parcialmente, en los análisis del pico de alta resolución correspondiente a la región Ti 2p de las multicapas de 104 nm y 66 nm de periodo de modulación, como se puede apreciar en la Figura 46. Para el caso de la multicapa con  $\Lambda = 21$  nm, si fue posible validar completamente la presencia del TiO<sub>2</sub>, ya que en el ajuste del pico correspondiente a la región O 1s, también se evidenció la presencia de este óxido (Figura 48b).

En la multicapa de  $\Lambda = 30$  nm, tampoco se registró la presencia de titanio, así como la de boro, como ya se había mencionado.

La formación de dióxido de titanio en la superficie de los recubrimientos se puede atribuir a la co-deposición de titanio durante el crecimiento de la capa final de diboruro de renio y podría ser la clave del aumento en la durabilidad de los recubrimientos en ambientes no controlados y en condiciones de alta humedad relativa, gracias a la respuesta protectora del óxido formado.

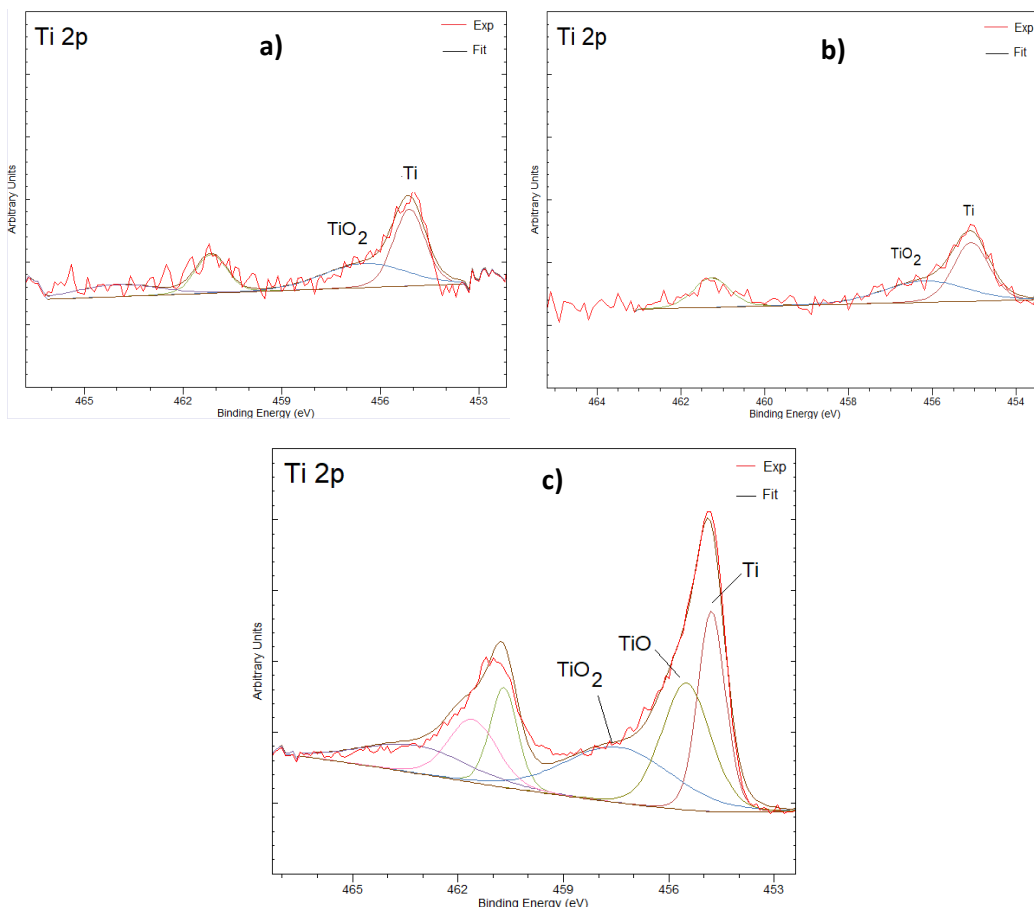


Figura 46. Espectros de alta resolución de la región Ti 2p. a) 104 nm de periodo de modulación. b) 66 nm de periodo de modulación. c) 21 nm de periodo de modulación.

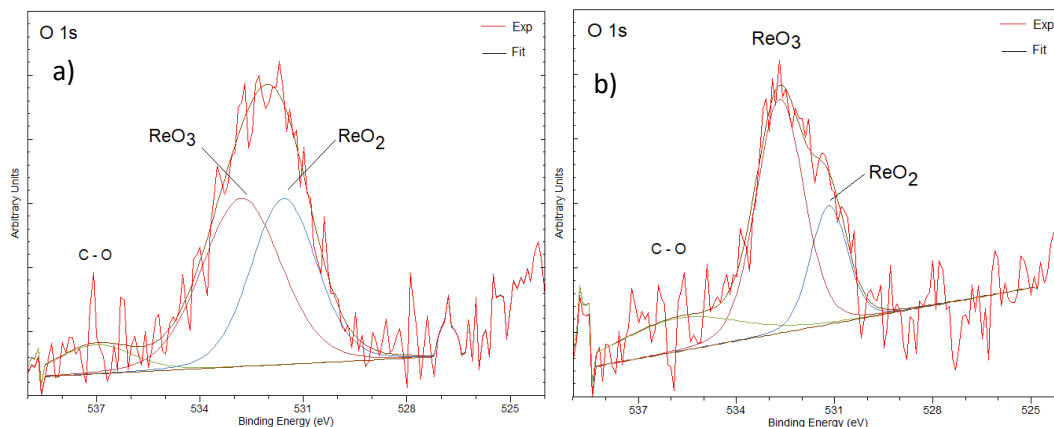


Figura 47. Espectros de alta resolución de la región O 1s. a) 104 nm de periodo de modulación. b) 66 nm de periodo de modulación.

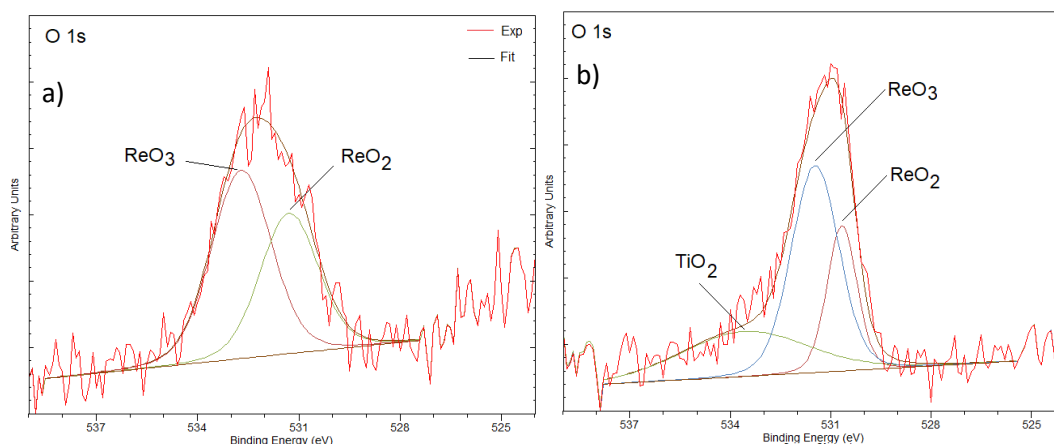


Figura 48. Espectros de alta resolución de la región O 1s. a) 30 nm de periodo de modulación. b) 21 nm de periodo de modulación.

Los análisis de difracción de rayos X de las multicapas, que se muestran en la Figura 49, se realizaron en geometría estándar, teniendo en cuenta que el espesor total de los recubrimientos estuvo en valores superiores a los 500 nm, como se mostró en los análisis por FE-SEM, no obstante, con un fuerte efecto del sustrato expresado en el pico de Silicio (100) como se puede observar en la Figura 49.

Al hacer un análisis más detallado en el eje  $2\theta$  entre  $0^\circ$  y  $65^\circ$  grados, se pudo evidenciar la presencia de  $\text{ReB}_2$  hexagonal con orientación cristalográfica (104) alrededor de  $61.8^\circ$  en el eje  $2\theta$  [80], y renio metálico hexagonal con orientación cristalográfica (002) [7], para las muestras crecidas con 11, 13 y 18 bicapas de  $\text{ReN}/\text{ReB}_2$ .

En todas las muestras se presentó un pico alrededor de  $37^\circ$  en el eje  $2\theta$ , que puede ser asociado a la presencia de la fase fcc de ReN con orientación (111) [14], o a la presencia de la fase hexagonal  $\text{ReB}_2$  con orientación (101) [80].

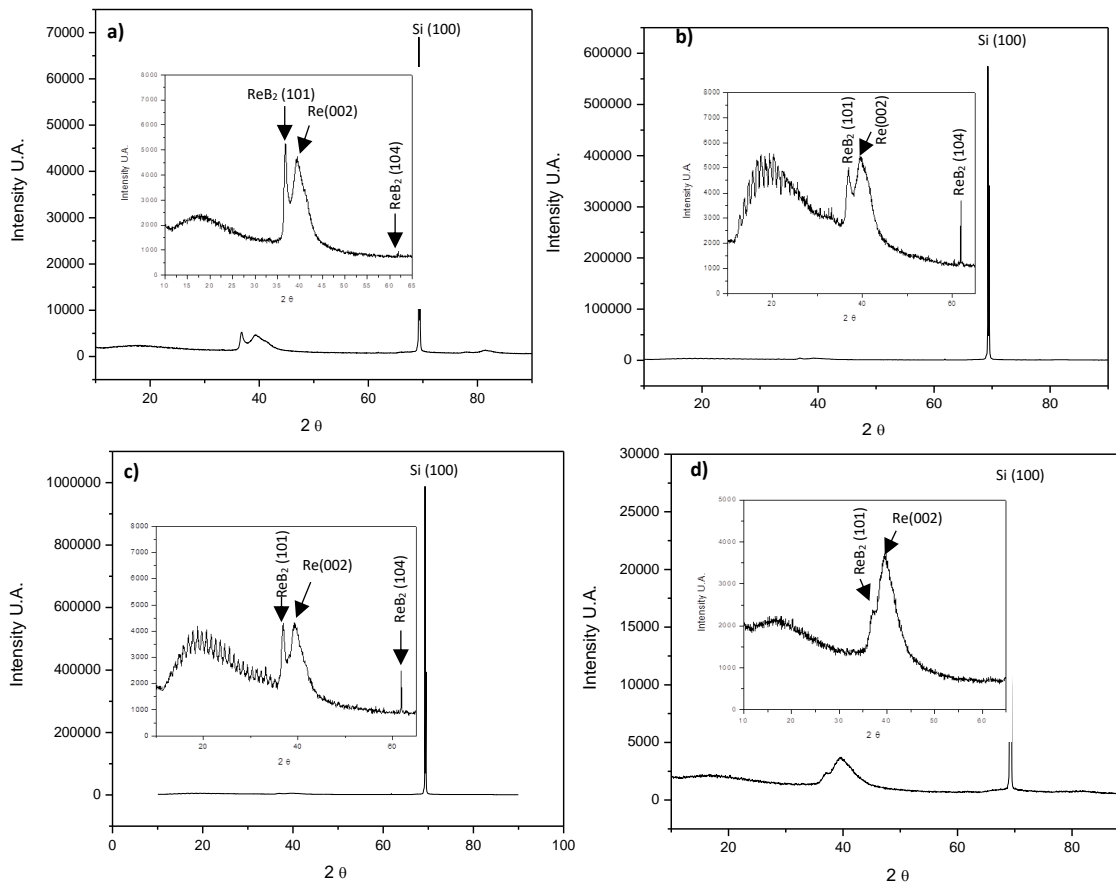


Figura 49. Medidas XRD de las muestras N18 a) 6N18, 11 bicapas ReN/ReB<sub>2</sub>. b) 7N18, 13 bicapas ReN/ReB<sub>2</sub>. c) 8N18, 18 bicapas ReN/ReB<sub>2</sub>. d) 9N18, 27 bicapas ReN/ReB<sub>2</sub>.

Buscando obtener más información estructural de las multicapas, ya que, a pesar del espesor, las medidas de XRD en geometría estándar no permitieron conocer mucho de ellas, se realizaron medidas de difracción de rayos X en bajo ángulo de incidencia ( $3^\circ$ ) en las multicapas con mayor periodo de modulación (104 nm) y en las multicapas con menor periodo de modulación (21 nm). En la Figura 50 se observa el patrón XRD de la muestra 6N18, correspondiente a la multicapa de 104 nm de periodo de modulación.

Los diferentes picos del patrón, que en esta ocasión no presenta efecto de sustrato, son evidencia de la estructura policristalina de la muestra, siendo posible identificar picos asociados al renio metálico hexagonal con orientaciones cristalográficas (100) y (102) y al nitruro de renio fcc que se ha

venido reportando en este trabajo, con orientaciones cristalográficas (113), (220), (200) y preferencial (111); no obstante las posiciones  $2\theta$  de los planos cristalográficos (113) y (111), coinciden con posiciones  $2\theta$  reportadas para las orientaciones (202) y (101) respectivamente, del  $\text{ReB}_2$  hexagonal [3,11,54,81].

Adicionalmente, en la posición  $2\theta = 29.4^\circ$ , se presentó un pico que solo pudo ser asociado a la fase rutilo del  $\text{TiO}_2$ , lo cual validaría el hallazgo de la caracterización composicional por XPS en la cual se detectó la presencia de  $\text{TiO}_2$ , al cual se le está atribuyendo la estabilización del  $\text{ReB}_2$  en condiciones ambientales normales.

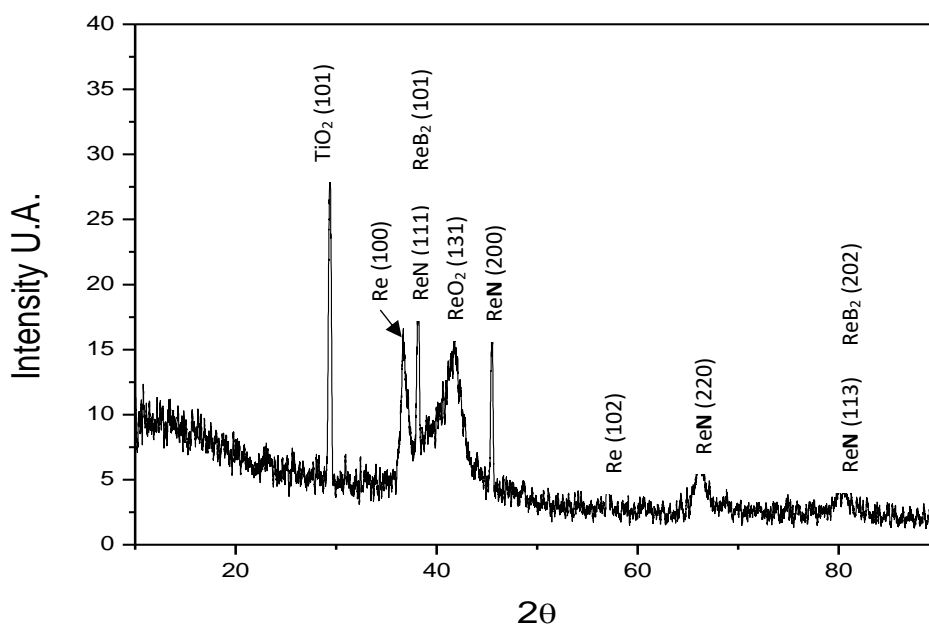


Figura 50. Patrón XRD de las multicapas con  $\Lambda = 104$  nm.

El patrón XRD de la muestra 9N18 correspondiente a la multicapa de 21 nm de periodo de modulación, se muestra en la Figura 51. En este se aprecia una aparente disminución de la cristalinidad de las fases presentes en la multicapa, en comparación con lo encontrado para la muestra 6N18, teniendo en cuenta que varios de los picos de la fase ReN fcc disminuyen su intensidad o desaparecen. Este efecto puede tener origen en el menor volumen difractante que presentan las subcapas de ReN y  $\text{ReB}_2$  de la muestra 9N18 ( $\Lambda = 21$  nm), en comparación con la muestra 6N18 ( $\Lambda = 104$  nm), lo cual afecta la constitución del patrón de XRD. No se detectaron fases adicionales a las observadas para la muestra 6N18, e igualmente se identificó la presencia del pico asociado a la fase rutilo del  $\text{TiO}_2$  con orientación cristalográfica (101).

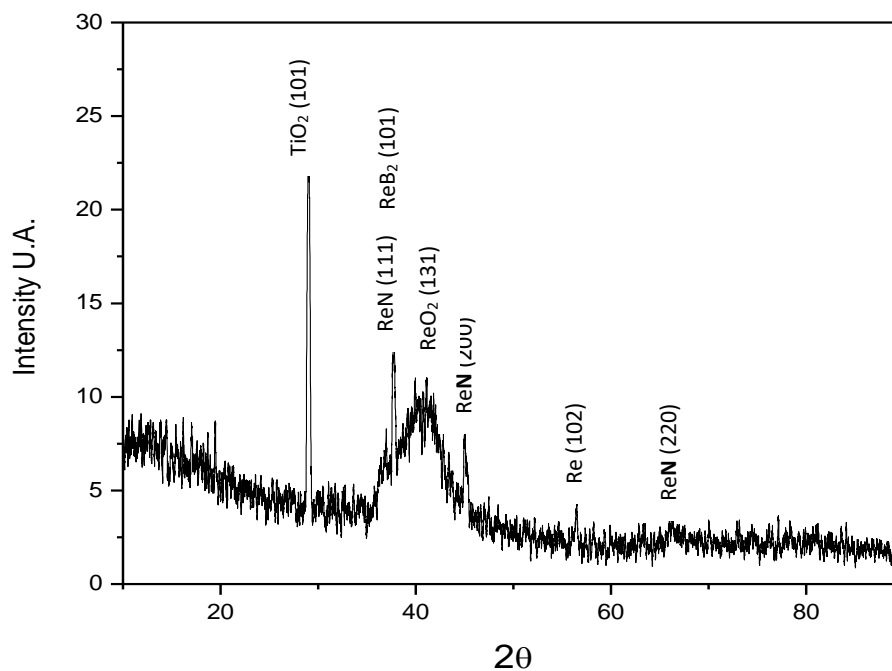


Figura 51. Patrón XRD de las multicapas con  $\Lambda = 21$  nm.

Las medidas de nanodureza en las multicapas ReN/ReB<sub>2</sub> se realizaron también por AFM, en la Figura 52, se pueden ver micrografías AFM de las huellas de nanoindentación de los recubrimientos multicapa; las durezas obtenidas por este método han mostrado un efecto de endurecimiento (ver Tabla 25) en relación con las durezas obtenidas para las monocapas de ReN ( $H_{\max} = 24.4$  GPa) y ReB<sub>2</sub> ( $H_{\max} = 19.5$  GPa) de manera independiente.

Este efecto es esperado por la utilización de un sistema multicapa en el que el período de modulación ( $\Lambda$ ) es de dimensiones nanométricas [47], no obstante en las 4 muestras de multicapas preparadas el valor de  $\Lambda$  no fue suficientemente pequeño para todos los casos, como para definir estos sistemas multicapa como nanoestructurados, por cuanto se espera que el efecto de endurecimiento se obtuvo principalmente por las múltiples interfaces que aparecen en las multicapas que actúan como bloqueadores de propagación de fracturas y de las dislocaciones, y no tanto por el efecto Hall-Petch [82].

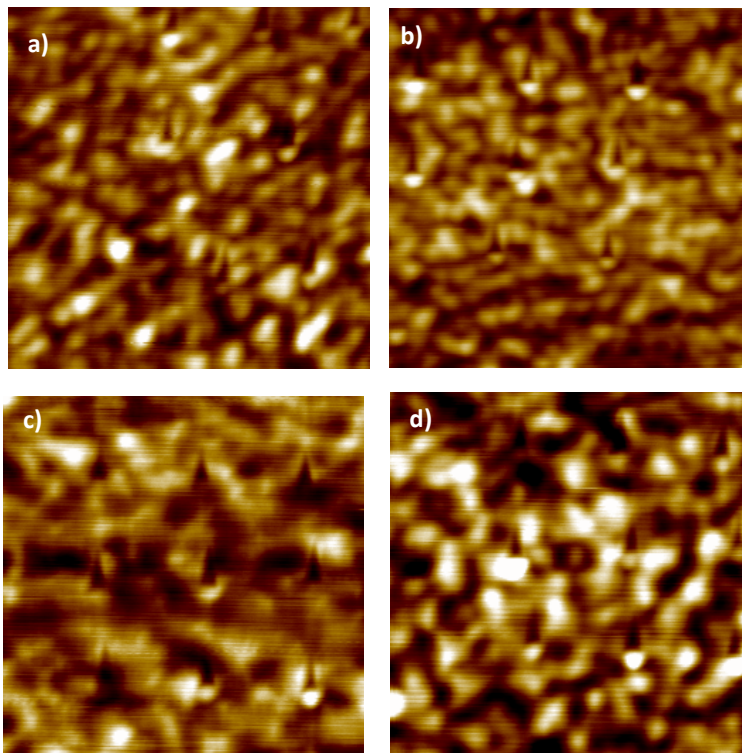


Figura 52. Micrografías AFM de las nanoindentaciones en las muestras crecidas con a) 11 bicapas de ReN/ReB<sub>2</sub>. b) 13 bicapas de ReN/ReB<sub>2</sub>. c) 17 bicapas de ReN/ReB<sub>2</sub>. d) 28 bicapas de ReN/ReB<sub>2</sub>.

Tabla 25. Medidas de nanodureza de las muestras N18

Muestra	Nanodureza promedio (GPa)	Desviación estándar (GPa)	Módulo de Young (GPa)	Desviación estándar (GPa)
6N18	39.80	9.33	69.30	6.64
7N18	33.70	10.80	66.93	6.91
8N18	27.50	5.92	85.09	9.50
9N18	35.80	7.59	74.21	13.85

La manera en que varía la nanodureza de las multicapas de acuerdo al periodo de modulación, muestra una tendencia a la disminución conforme el periodo disminuye, no obstante, cuando este parámetro tiende a valores inferiores a los 30 nm, se aprecia una tendencia al aumento de la dureza, como se puede apreciar en la Figura 53. Se destaca en estos resultados que los valores de dureza de las multicapas producidas tienden a niveles altos, cercanos a los 40 GPa, el cual se considera un valor de superdureza, por lo que se puede concluir que estos recubrimientos se comportan como recubrimientos duros a superduros.



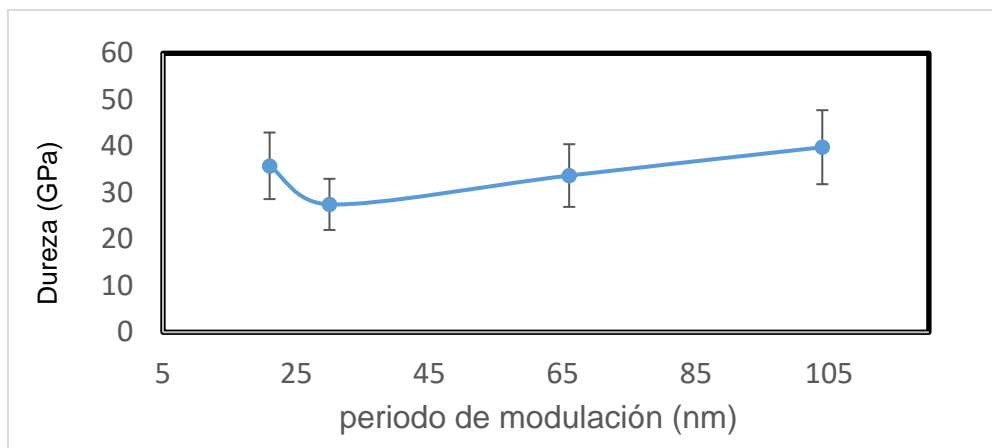


Figura 53. Gráfico de la dureza en función del periodo de modulación  $\Lambda$ .

Además de evaluar las propiedades estructurales, composicionales y mecánicas de los recubrimientos multicapa de ReN/ReB<sub>2</sub> que se propuso sintetizar y evaluar en la presente investigación, también se planteó analizar su resistencia a la corrosión. En la Figura 54, se muestran las curvas de polarización Tafel que se generaron de las 4 muestras crecidas con diferentes periodos de modulación de la bicapa ReN/ReB<sub>2</sub>.

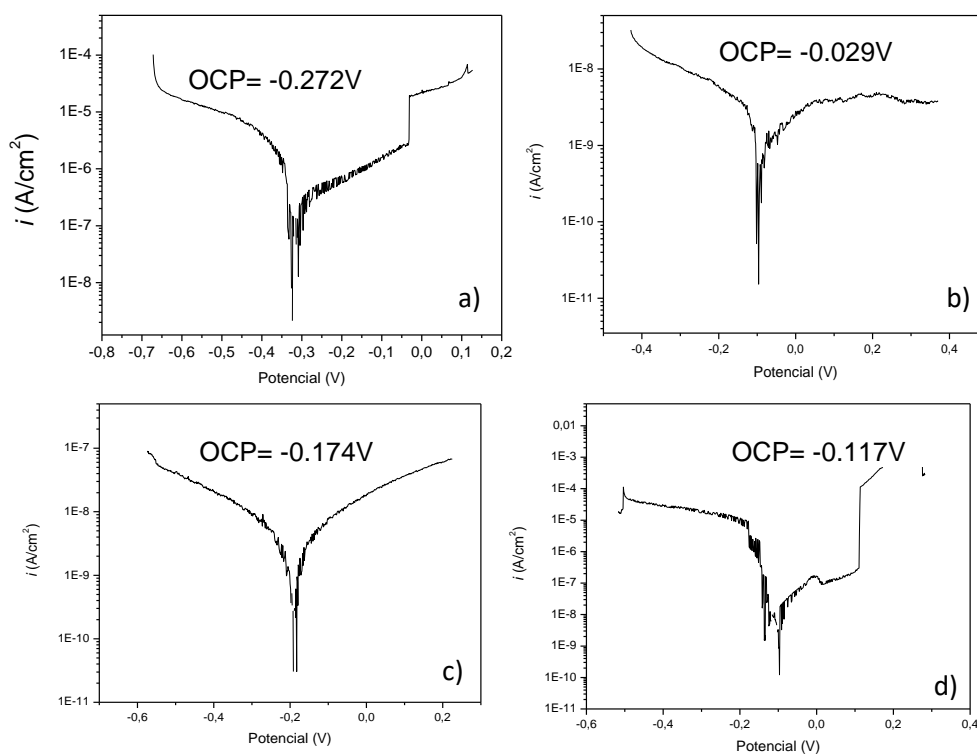


Figura 54. Curvas de polarización potenciodinámica de las muestras a) 9N18. b) 8N18. c) 7N18 y d) 6N18

En estas curvas se aprecia que el potencial de corrosión más positivo le corresponde a las muestras con periodo de modulación de 30 nm y 21 nm (Figura 54 b y d), por lo tanto estas muestras tendrían una tendencia a sufrir menos corrosión en medio salino en comparación con las muestras de 104 nm y 66 nm de periodo de modulación.

Así mismo, se observa que la muestra 6N18 (104 nm de periodo de modulación) presenta una mayor densidad de corriente, lo cual implica de nuevo que esta muestra puede sufrir mayor corrosión en medio salino. A partir de las curvas de polarización y aplicando el método de Mansfeld [83], se determinaron los diferentes parámetros de corrosión, incluida la densidad de corriente de corrosión, los cuales se muestran a continuación en la Tabla 26.

Tabla 26. Valores de los parámetros de corrosión de las 4 multicapas crecidas, obtenidas de las curvas Tafel.

Muestra	Rp (Ohm)	Rp (Ohm.cm <sup>2</sup> )	b <sub>a</sub> (V)	b <sub>c</sub> (V)	I <sub>corr</sub> A/cm <sup>2</sup>
6N18	5.0 x10 <sup>5</sup>	4.1x10 <sup>5</sup>	0.13	0.09	4.6 x10 <sup>-8</sup>
7N18	1.0 x 10 <sup>7</sup>	8.2x10 <sup>6</sup>	0.15	0.09	2.0 x10 <sup>-9</sup>
8N18	5.0 x 10 <sup>7</sup>	4.1x10 <sup>7</sup>	0.25	0.10	6.2 x10 <sup>-10</sup>
9N18	1.0 x10 <sup>5</sup>	8.2x10 <sup>4</sup>	0.35	0.25	6.2 x10 <sup>-7</sup>

Dado que los recubrimientos evaluados electroquímicamente estaban depositados sobre acero inoxidable AISI 304, es de resaltar que la densidad de corriente de corrosión I<sub>corr</sub>, para las muestras 7N18 y 8N18 es menor a la densidad típica reportada para los aceros inoxidables (> 2.0 x10<sup>-8</sup> A/cm<sup>2</sup>) [84]; adicionalmente se evidencia una disminución de I<sub>corr</sub> conforme disminuye el periodo de modulación, probablemente por el aumento de interfaces, lo cual puede incrementar el camino del electrolito hacia el sustrato. Para las muestras 6N18 y 9N18 las densidades de corriente de corrosión son comparables a la del acero, indicando con esto que aparentemente el recubrimiento no brinda protección frente a los recubrimientos, no obstante el comportamiento de las curvas Tafel para estas dos muestras (Figura 54 a y d) muestra una muy pequeña región de pasivación, antes de que la corriente de corrosión se incremente abruptamente, lo que podría implicar que el electrolito de prueba se difundió rápidamente hacia el sustrato, a través de porosidades del recubrimiento. La presencia del TiO<sub>2</sub> en la última monocapa de ReB<sub>2</sub>, por efecto de la co-deposición con el titanio, podría estar afectando el desempeño electroquímico de las multicapas, teniendo en cuenta que para la muestra con el menor periodo de modulación (6N18), se presentan regiones de pasivación

en rangos de potencial cortos y cambios súbitos de densidad de corriente (ver Figura 54d).

El comportamiento frente al desgaste también se evaluó en las multicapas ReN/ReB<sub>2</sub> depositadas. Para este propósito se generaron medidas tribológicas mediante la técnica de desgaste por *ball on disc* y medidas de nanodesgaste por AFM. Las micrografías ópticas de las pistas de desgaste permiten deducir que los recubrimientos sufren principalmente un mecanismo de desgaste adhesivo (Figura 55), siendo menos severo para la multicapa etiquetada como 6N18, lo cual es consistente con la alta nanodureza que presentó (39.8 GPa). En las demás muestras se presentó desprendimiento parcial del recubrimiento, no obstante, solo con las imágenes ópticas no fue posible conocer si quedaron zonas con el substrato expuesto o con desprendimiento completo de las multicapas.

Se hizo necesario un análisis más detallado de las pistas de desgaste con SEM-EDS, para verificar el mecanismo principal del desgaste que se presentó y las alteraciones a las que este hubiera podido conducir al recubrimiento por efecto de la fricción, mismo que se presentará más adelante. Teniendo en cuenta que los contracuerpos utilizados para hacer los ensayos de desgaste fueron esferas de alúmina, cuya dureza promedio es de aproximadamente 20 GPa, y que la dureza promedio obtenida en las multicapas fue superior en todos los casos a ese valor, fue posible evidenciar algún nivel de desgaste en 3 de las 4 esferas, como se puede ver en las Figura 56b-d.

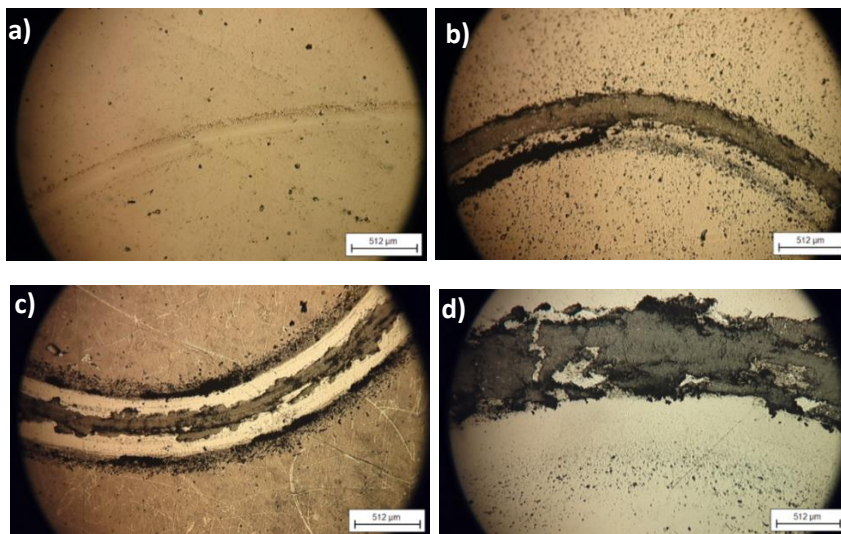


Figura 55. Imágenes ópticas de pistas de desgaste en las multicapas preparadas a) 6N18. b) 7N18. c) 8N18 y d) 9N18.

El contracuerpo de desgaste utilizado para el ensayo sobre la muestra 6N18 (Figura 56a), muestra muy poca evidencia de desgaste y no presenta acumulación de material de recubrimiento, ya que el desprendimiento del recubrimiento en este caso prácticamente no se dio a las condiciones de carga utilizadas para el ensayo, considerando que esta es la muestra de mayor dureza, como ya se mencionó.

La muestra que aparentemente sufrió mayor desprendimiento por acción del contracuerpo (Figura 55b), fue la muestra 7N18, con  $\Lambda = 30$  nm.

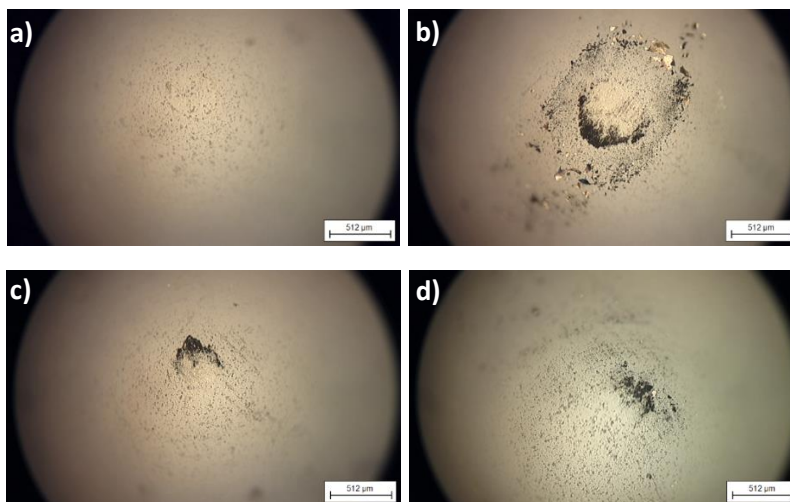


Figura 56. Imágenes ópticas de los contracuerpos de Alúmina usados en los ensayos de desgaste en las multicapas preparadas a) 6N18. b) 7N18. c) 8N18 y d) 9N18.

Los estudios más detallados que se llevaron a cabo en las pistas de desgaste de las muestras con 104, 30 y 21 nm de periodo de modulación, por medio de microscopía SEM, mostraron que no hay evidencia de marcas producidas por fricción, no obstante, en algunas zonas si se observan desprendimientos completos del recubrimiento, de acuerdo a lo presentado en la Figura 57, Figura 58 y Figura 59. En estas figuras también se pueden apreciar imágenes de electrones retrodispersos (BSE), con las cuales se puede confirmar que el proceso de desgaste genera alteraciones composicionales en la pista de desgaste, por el sobrecalentamiento y el desprendimiento del recubrimiento.

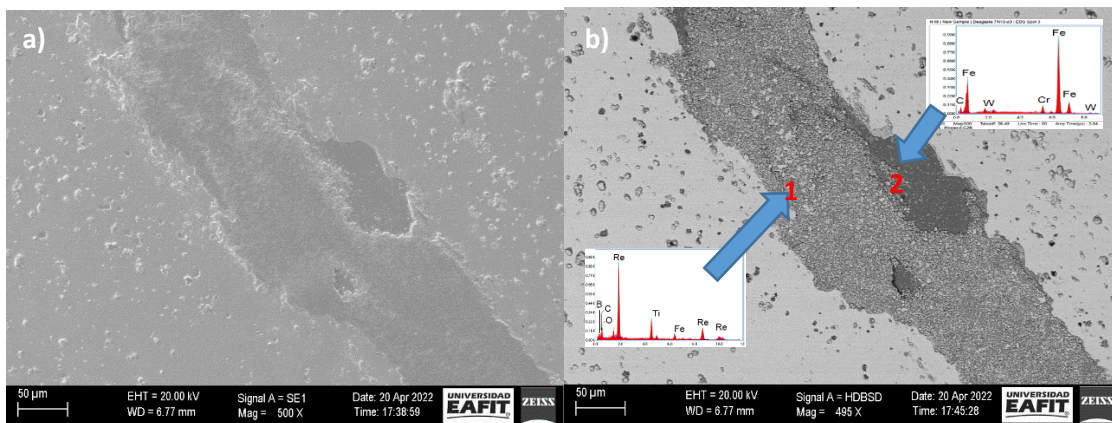


Figura 57. Micrografías SEM de la multicapa con  $\Lambda = 104$  nm. a) Imagen SE. b) Imagen BSE.

Las alteraciones composicionales fueron confirmadas con análisis EDS, como se observa en la Figura 57b, en la región 1, de la pista de desgaste, se registró la presencia de oxígeno (además de boro, carbono, renio, titanio y hierro), lo que implica que es muy probable la formación de algún tipo de óxido en el proceso de desgaste. La región 2, presentó una composición química que se atribuye esencialmente a la del acero, lo que corrobora que en esta región si se presentó un desprendimiento completo del recubrimiento. Este comportamiento se presentó también en las otras huellas de desgaste evaluadas para las demás multicapas, como se puede ver en la Figura 58 y en la Figura 59.

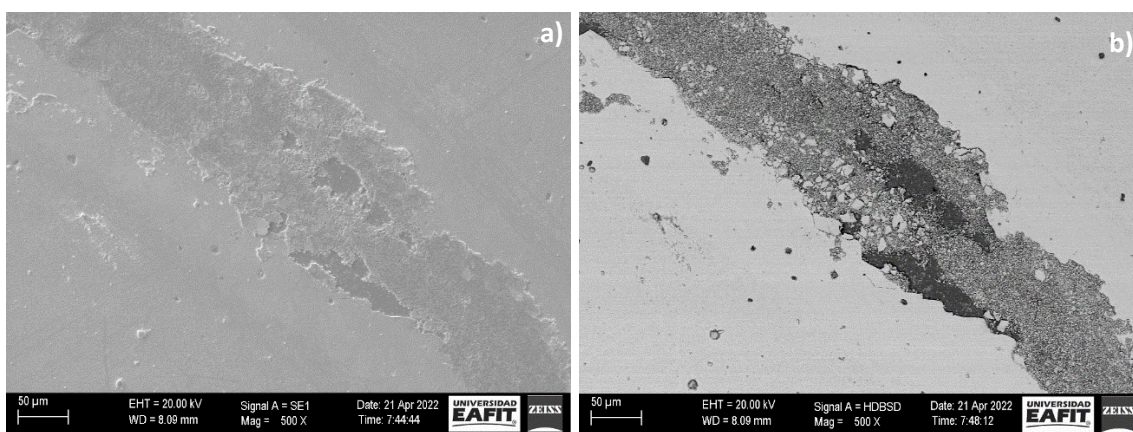


Figura 58. Micrografías SEM de la multicapa con  $\Lambda = 30$  nm. a) Imagen SE. b) Imagen BSE.

La presencia de partículas asociadas a las multicapas  $\text{ReN}/\text{ReB}_2$ , más evidentes en las imágenes BSE de las pistas de desgaste que se ven en las Figuras 58a) y 58b); denotan un cierto comportamiento de mayor

endurecimiento de estas bicapas, en relación con las bicapas de Ti/TiN que se utilizaron como estructuras de acoplamiento al sustrato, dado que de estas últimas no se tuvo evidencia de su integridad frente al desgaste, al menos para estos análisis.

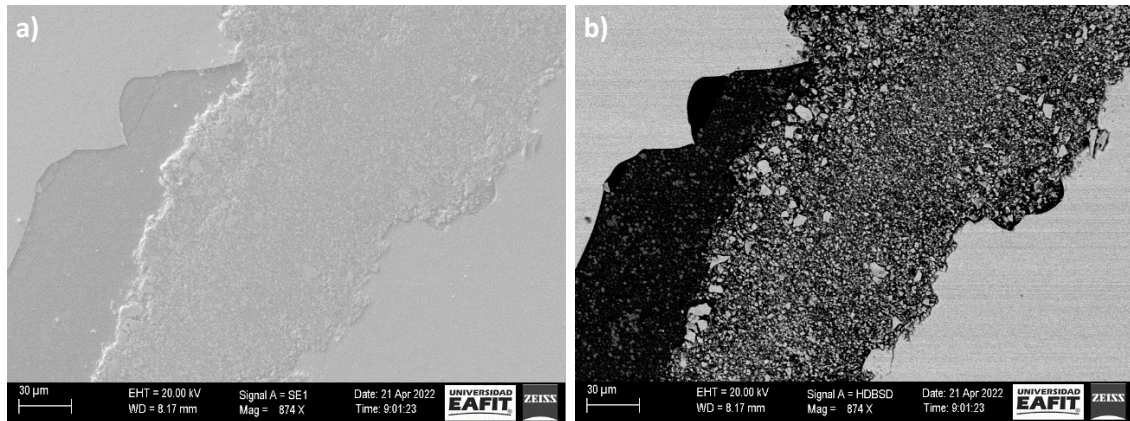


Figura 59. Micrografías SEM de la multicapa con  $\Lambda = 21$  nm. a) Imagen SE. b) Imagen BSE.

Los ensayos de desgaste también permitieron generar gráficas del coeficiente de fricción entre las multicapas  $\text{ReN}/\text{ReB}_2$  depositadas sobre acero M2 y el contracuerpo de Alumina, en función del tiempo. En cada una de las muestras se generaron 3 zonas de desgaste y las respectivas gráficas para hacer una buena estimación promedio del coeficiente de fricción de los recubrimientos.

En la Figura 60 se observan las 3 gráficas obtenidas de coeficiente de fricción vs. tiempo para cada una de las huellas de desgaste que se generaron en la muestra 6N18 y que también se observan en las micrografías ópticas de la misma figura. El comportamiento en este caso para las 3 medidas deja ver un incremento súbito del coeficiente de fricción debido al contacto inicial de la bola con la muestra a evaluar y posteriormente una caída, para luego observarse una evolución con una pendiente suave, seguida por una región de estabilización que se mantiene hasta el final de la prueba. Es de anotar que el valor del coeficiente de fricción en la muestra analizada se mantiene por debajo de 0.4 en las 3 zonas evaluadas.

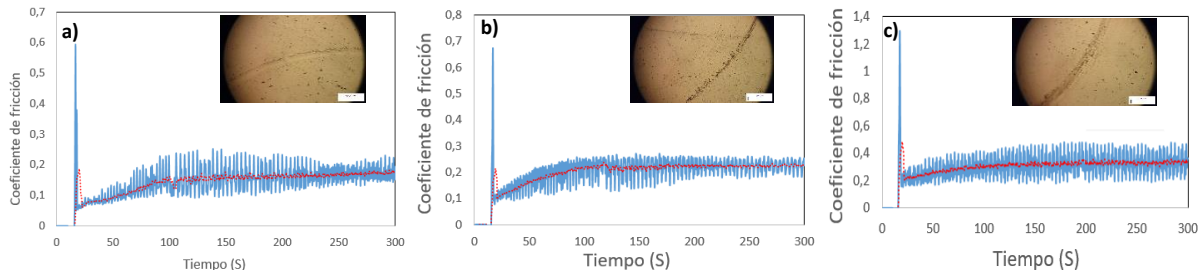


Figura 60. Gráficas del coeficiente de fricción vs. tiempo para la muestra 6N18 ( $\lambda = 104$  nm). a) Zona de desgaste 1. b) Zona de desgaste 2. c) Zona de desgaste 3.

El comportamiento de la muestra 7N18 se puede apreciar en la Figura 61, no obstante, el desgaste que se presentó en esta muestra fue más severo que en la 6N18, la tendencia en la evolución del coeficiente de fricción es relativamente similar, aunque el valor medio tiende a estar por encima de 0.4, pero por debajo de 0.6.

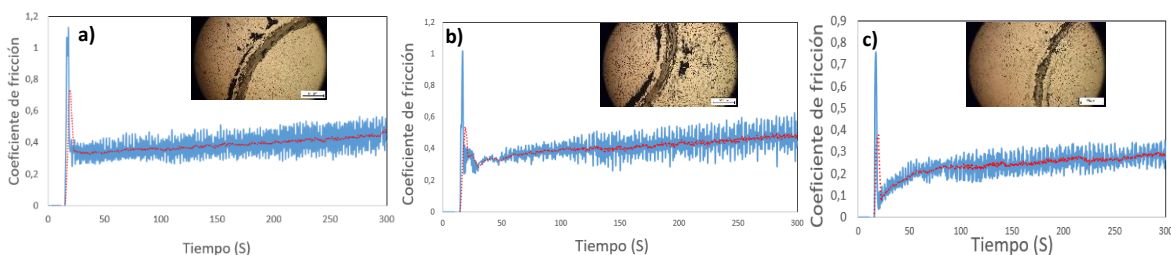


Figura 61. Gráficas del coeficiente de fricción vs. tiempo para la muestra 7N18 ( $\lambda = 66$  nm). a) Zona de desgaste 1. b) Zona de desgaste 2. c) Zona de desgaste 3.

El comportamiento del coeficiente de fricción en la muestra 8N18 que se puede apreciar en las gráficas de la Figura 62, fue considerablemente diferente a las muestras anteriores. Se observa una evolución menos estable, con cambios fuertes en ciertos casos (Figura 62b), que pueden estar denotando un desprendimiento gradual de las diferentes capas que constituyen estos recubrimientos, configurando una alta proporción de superficies de deslizamiento que van fallando secuencialmente y generando una tendencia al aumento en el coeficiente de fricción. Otra particularidad observada en las gráficas (Figura 62a y Figura 62b), es una especie de fluctuación periódica en el coeficiente de fricción que puede estar asociada a los cambios de fricción entre el ReN y el ReB<sub>2</sub>, ya que en el proceso de desgaste de la multicapa puede haber unos momentos en los que el desgaste se da sobre la superficie de ReB<sub>2</sub> y otros en una superficie de ReN, dada la estructura de la multicapa, este comportamiento ha sido reportado previamente por otros autores para multicapas de Cr/CrC [85].

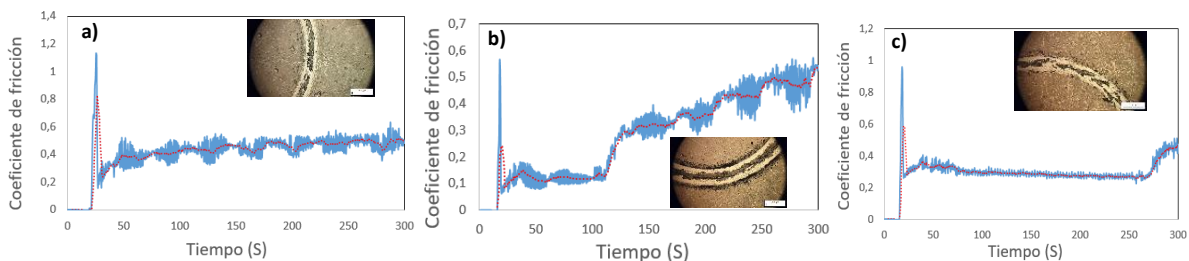


Figura 62. Gráficas del coeficiente de fricción vs. tiempo para la muestra 8N18 ( $\Lambda = 30$  nm). a) Zona de desgaste 1. b) Zona de desgaste 2. c) Zona de desgaste 3.

La Figura 63 muestra el comportamiento del coeficiente de fricción en la muestra 9N18, que es la de menor periodo de modulación en la multicapa ReN/ReB<sub>2</sub> ( $\Lambda = 60$  nm), en este caso las medidas no muestran una tendencia a estabilizar un valor medio de coeficiente de fricción y se comportan de manera similar a las que se hicieron en la muestra 8N18, incluso las fluctuaciones periódicas en el coeficiente de fricción (Figura 63 b y c).

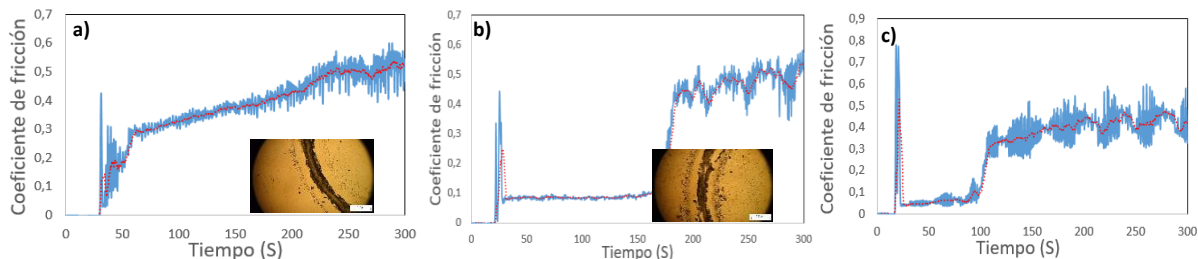


Figura 63. Gráficas del coeficiente de fricción vs. tiempo para la muestra 9N18 ( $\Lambda = 21$  nm). a) Zona de desgaste 1. b) Zona de desgaste 2. c) Zona de desgaste 3.

En general el comportamiento de las multicapas en términos de propiedades adhesivas, es que los coeficientes de fricción evolucionan desde valores cercanos a 0.2 hasta valores que no sobrepasan de 0.55, lo cual representa un desempeño bastante aceptable, pues disminuye entre un 10 y un 30% el valor promedio del coeficiente de fricción de los aceros [86].

Las evaluaciones de nanodesgaste de las multicapas se desarrollaron en una región de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  con un solo ciclo de paso y utilizando una carga de  $200 \mu\text{N}$ . En la Figura 64 se muestra la micrografía AFM de la huella de desgaste producida en la muestra 6N18 (11 bicapas ReN/ReB<sub>2</sub>,  $\Lambda = 104$  nm) en la que se puede observar efecto de apilamiento y una profundidad de la pista de desgaste del orden de 20 nm. Teniendo en cuenta el espesor de cada monocapa de ReB<sub>2</sub> en esta muestra es de alrededor de 70 nm, se puede considerar que el desgaste se dio principalmente en esta monocapa.



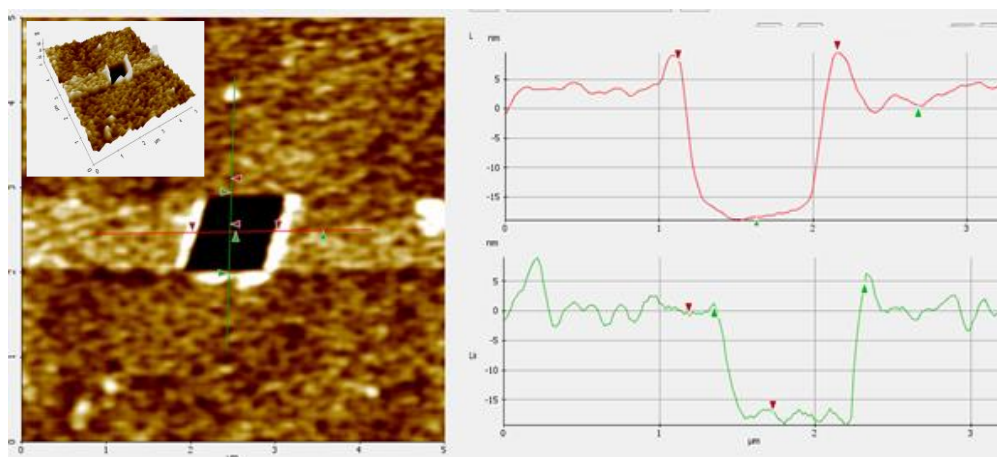


Figura 64. Micrografía AFM de huella de nanodesgaste en la muestra 6N18 ( $\Lambda = 104$  nm).

La huella de desgaste de la muestra 7N18 (13 bicapas ReN/ReB<sub>2</sub>,  $\Lambda = 66$  nm) se puede ver en la micrografía AFM de la Figura 65, en este caso se observó un patrón de desgaste no uniforme, presentándose una especie de pendiente al interior de la huella lo que permitió medir una rango de profundidad de la pista de desgaste entre 4 nm y 12 nm, no obstante la profundidad no alcanza a ser suficiente para considerar que el desgaste comprometió más que la primera monocapa de ReB<sub>2</sub>. También es evidente el efecto de apilamiento en uno de los extremos de la huella, implicando de alguna manera que el esfuerzo en el desgaste no fue necesariamente el mismo en toda la región en donde actuó la punta, o que la región izquierda contenía granos más resistentes al desgaste que la región derecha, teniendo en cuenta que esta medida fue bastante local.

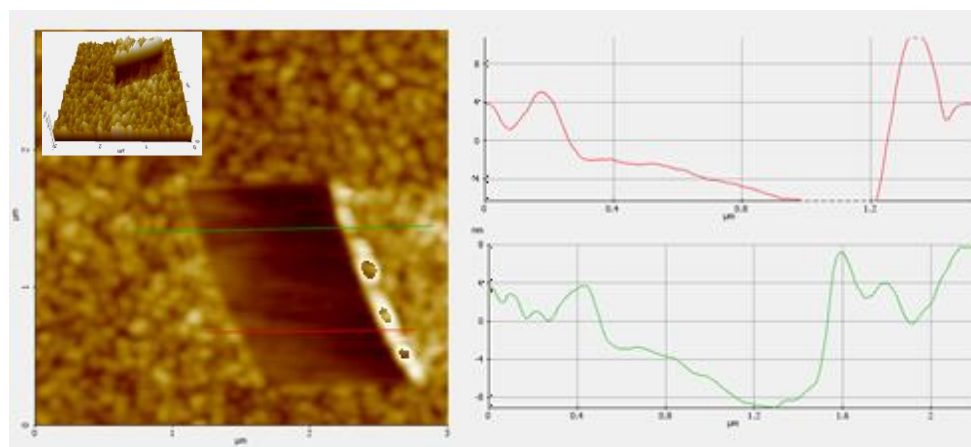


Figura 65. Micrografía AFM de huella de nanodesgaste en la muestra 7N18 ( $\Lambda = 66$  nm).

La medida de nanodesgaste de la muestra 8N18 (18 bicapas ReN/ReB<sub>2</sub>,  $\Lambda = 30$  nm) se puede ver en la micrografía AFM de la Figura 66, la profundidad de la pista de desgaste en este caso fue de aproximadamente 16 nm, contra 20 nm que tiene la monocapa de ReB<sub>2</sub> en esta muestra. El apilamiento fruto del actuar de la punta que produjo el desgaste se aprecia en todos los lados de la huella, lo que implica un volumen removido más homogéneo.

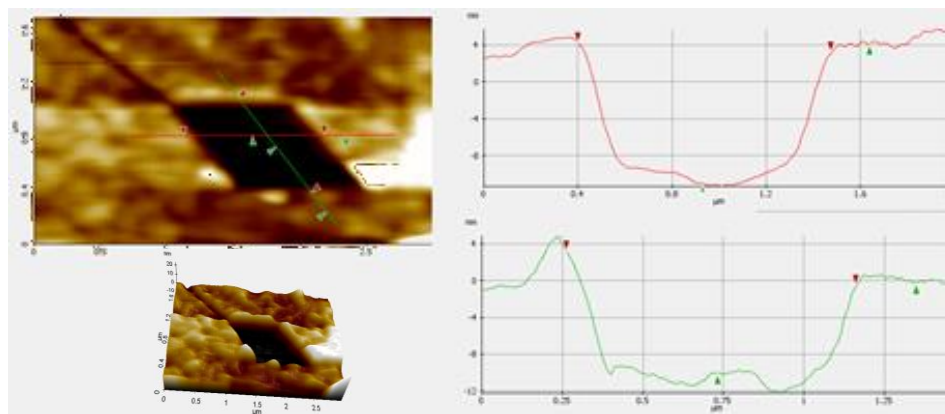


Figura 66. Micrografía AFM de huella de nanodesgaste en la muestra 8N18 ( $\Lambda = 30$  nm).

En la Figura 67 se observa la micrografía AFM de la huella de desgaste producida en la muestra 9N18 (27 bicapas ReN/ReB<sub>2</sub>,  $\Lambda = 21$  nm). Teniendo en cuenta que la carga aplicada en estas pruebas fue igual para todas las muestras (200  $\mu$ N), esta es la muestra con aparente menor desgaste, lo cual es más evidente en la pista de desgaste que tuvo en su región más profunda del orden de 8 nm. La monocapa de ReB<sub>2</sub> en esta muestra es del orden de 10 nm.

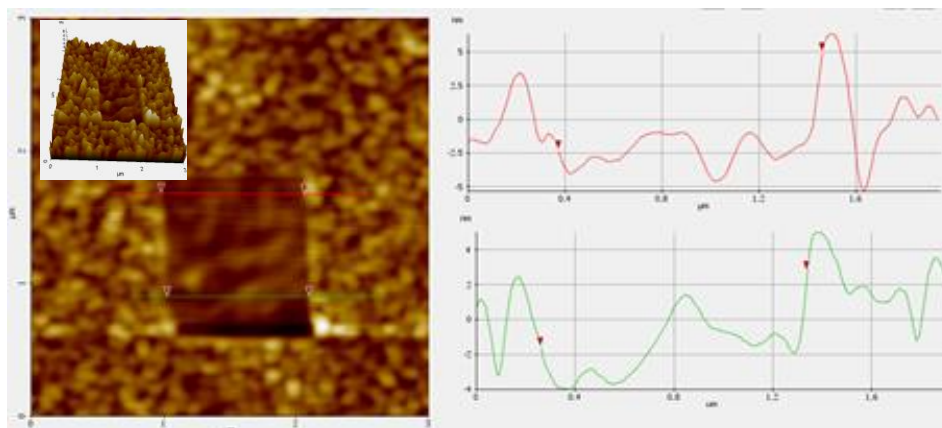


Figura 67. Micrografía AFM de huella de nanodesgaste en la muestra 9N18 ( $\Lambda = 21$  nm).

La tasa de desgaste en deslizamiento  $K$ , para las multicapas  $\text{ReN}/\text{ReB}_2$  se calculó con los parámetros morfológicos que se pudieron medir en las huellas de desgaste producidas y a través de la relación  $K = V / W x$ , siendo  $V$  el volumen de material removido en metros cúbicos,  $W$  la carga aplicada en Newtons y  $x$  la distancia total deslizada en metros. En la Figura 68 se presenta un gráfico de barras que permite ver la tendencia del comportamiento de  $K$  en las muestras evaluadas.

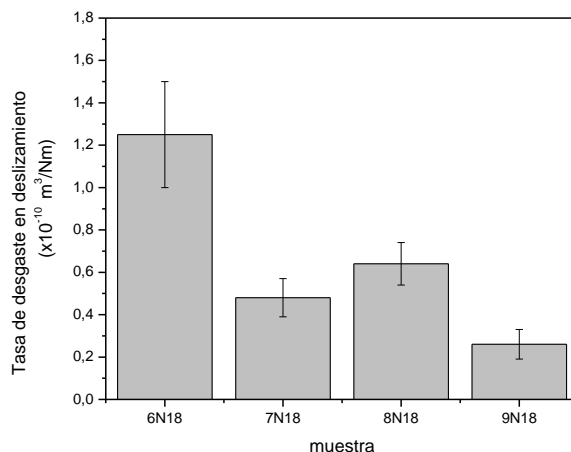


Figura 68. Tasa de desgaste en deslizamiento de las multicapas  $\text{ReN}/\text{ReB}_2$  crecidas.

De acuerdo a los valores de  $K$  obtenidos para las 4 multicapas evaluadas, se observa un comportamiento claramente diferenciado entre la muestra 6N18 (11 bicapas  $\text{ReN}/\text{ReB}_2$ ,  $\Lambda = 104 \text{ nm}$ ) y 9N18 (27 bicapas  $\text{ReN}/\text{ReB}_2$ ,  $\Lambda = 21 \text{ nm}$ ), dado que la tasa de desgaste es la más alta para la primera y menor para la segunda, no obstante, se espera que la resistencia al desgaste esté relacionada con la dureza, lo cual es consistente para la muestra 9N18, la cual presenta la menor tasa de desgaste en deslizamiento y al mismo tiempo la mayor dureza. No se tuvo el mismo comportamiento para la muestra 6N18, pues su dureza es mayor que la de las muestras 7N18 y 8N18, sin embargo, su desempeño frente al nanodesgaste no fue mejor.

## 7. Conclusiones y Recomendaciones

Los valores de dureza obtenidos mediante los cálculos computacionales para  $\text{ReN}$  y  $\text{ReB}_2$ , fueron bajos en comparación con los valores de dureza reportados para estos materiales e incluso en comparación con las durezas encontradas en la fase experimental de esta investigación. El origen de estos resultados

puede estar en que los módulos  $G_H$  calculados para las diferentes estructuras estables halladas, presentaron valores que conducen a que la relación  $k (= G/B)$  sea menor a 0.5, lo que denotaría un comportamiento dúctil, no obstante, en investigaciones similares, se han reportado valores típicos para  $G_H$ , comparables con las obtenidas en el presente trabajo. Se encontró entonces, que el principal valor de esta fase del trabajo, fue el de acompañar los hallazgos experimentales en términos de las fases químicas y estructurales que debían esperarse para estos materiales y las propiedades electrónicas, energéticas y dinámicas que podrían presentar.

El diseño estadístico de experimentos implementado en la fase inicial de esta investigación, específicamente para establecer los parámetros de pulverización para el crecimiento de las películas de ReN, aportaron significativamente en la acotación de las variables que tenían influencia en la estabilización y control de la cristalinidad y la dureza del nitruro de renio.

El crecimiento de las monocapas de ReN, estables, cristalinas y de alta dureza, está muy influenciado por parámetros como la presión del proceso, la temperatura del sustrato, el voltaje bias y la proporción del nitrógeno en la mezcla Ar/N<sub>2</sub>. No obstante, éste último parámetro juega un papel central en la estabilización del material, teniendo en cuenta que la formación de nitruros de renio se puede entender bajo el modelo de la solución sólida intersticial, en la que la incorporación de nitrógeno en la estructura del renio se da por ocupación de las posiciones octaédricas, lo que conlleva a una transformación estructural de hexagonal a cúbica centrada en las caras.

La alta reactividad y variabilidad composicional que se generó en los crecimientos del ReN, con formación de distintos tipos compuestos de renio y nitrógeno, así como de óxidos, obedece en gran medida a la amplia gama de estados de oxidación del renio.

Se pudo validar experimentalmente que el nitruro de renio puede alcanzar niveles de dureza altos (~25 GPa), lo que permitió validar una de las hipótesis del presente trabajo, en donde además se presenta evidencia no reportada previamente, de la posibilidad de desarrollar recubrimientos duros de ReN, por la técnica de *magnetron sputtering* o pulverización catódica por plasma.

El crecimiento de las monocapas de ReB<sub>2</sub>, mostró la gran dificultad que implica trabajar con la síntesis de este material, dada la alta probabilidad de desestabilización que aparece, cuando se manipula de alguna manera su integridad como compuesto. En este trabajo se logró producir recubrimientos

de  $\text{ReB}_2$  por pulverización catódica por plasma, no obstante el material solo se pudo estabilizar en esta disposición, a través del uso de materiales de aleación, como el aluminio y el titanio (este último sin antecedentes de uso para este propósito), que de alguna manera generaron un efecto de pasivación, no obstante tendieron a afectar la dureza, por la posible aparición de fases blandas.

El uso de intercapas de Ti/TiN que permitieran el acoplamiento estructural de los recubrimientos de ReN y  $\text{ReB}_2$  a los sustratos de acero H13, M2, 304 y silicio, fue clave para controlar los problemas de adherencia por la relajación de esfuerzos residuales principalmente.

Se pudieron obtener multicapas S/Ti/Ti//ReN/ $\text{ReB}_2$  sobre diferentes tipos de sustratos exhibiendo alta resistencia a la corrosión, al desgaste y con durezas elevadas ( $\sim 39\text{GPa}$ ), evidenciándose la viabilidad de aplicaciones de este sistema en las que se requieren elevadas propiedades tribológicas.

La obtención de recubrimientos estables de ReN,  $\text{ReB}_2$  y multicapas de estos dos materiales con elevada cristalinidad, alta dureza y resistencia al desgaste y a la corrosión constituyen, no solo un importante logro en el marco de la sintetización de estos materiales por técnicas PVD, sino también una novedosa base de datos para futuros trabajos de investigación en el desarrollo, mejoramiento y optimización de esta importante gama de recubrimientos duros y superduros.

Se recomienda realizar una caracterización de mayor resolución a la sección transversal de las multicapas ReN/ $\text{ReB}_2$ , puesto que no fue posible distinguir por análisis SEM-EDS las bicapas de acoplamiento de Ti/TiN. Esta caracterización podría hacerse por TEM, para obtener también información más concreta sobre las fases cristalinas presentes en las multicapas.

## 8. Bibliografía

- [1] G. Bejarano, J. Caicedo, P. Prieto, A. Balogh, Cutting tool performance enhancement by using a  $\text{B}_4\text{C}/\text{BCN}/\text{C-BN}$  multilayer system, *Phys. Status Solidi*. 4 (2007) 4282–4287. <https://doi.org/10.1002/pssc.200675914>.
- [2] J. Chrzanowska, J. Hoffman, P. Denis, M. Giżyński, T. Mościcki, The effect of process parameters on rhenium diboride films deposited by PLD., *Surf. Coat. Technol.* 277 (2015) 15–22. <http://10.0.3.248/j.surfcoat.2015.07.024>.
- [3] A. Latini, J. V Rau, D. Ferro, R. Teghil, V.R. Albertini, S.M. Barinov, Superhard Rhenium Diboride Films: Preparation and Characterization., *Chem. Mater.* 20

(2008) 4507–4511.

<http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=a9h&AN=33200384&lang=es&site=ehost-live>.

- [4] H.-Y. Chung, M.B. Weinberger, J.B. Levine, A. Kavner, J.-M. Yang, S.H. Tolbert, R.B. Kaner, Synthesis of Ultra-Incompressible Superhard Rhenium Diboride at Ambient Pressure, *Science* (80-. ). 316 (2007) 436–439. <https://doi.org/10.1126/science.1139322>.
- [5] A. De Bonis, R. Teghil, J.V. Rau, A. Galasso, S. Orlando, A. Santagata, Characterization of gaseous phase and nanoparticles produced in ultra-short pulsed laser ablation of transition metal borides, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 5315–5318. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.183>.
- [6] A. Friedrich, B. Winkler, K. Refson, V. Milman, Vibrational properties of  $\text{ReN}_3$  from experiment and theory, *Phys. Rev. B.* 82 (2010) 1–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.224106>.
- [7] M. Arroyave, G. Bejarano, J. David, J. Hernández, Growth and characterization of Rhenium Nitride coatings produced by reactive magnetron sputtering, *Thin Solid Films.* 733 (2021) 138809. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138809>.
- [8] E.A. Juarez-Arellano, B. Winkler, A. Friedrich, L. Bayarjargal, W. Morgenroth, M. Kunz, V. Milman, In situ study of the formation of rhenium borides from the elements at high-(p, T) conditions: Extreme incompressibility of  $\text{Re}_7\text{B}_3$  and formation of new phases, *Solid State Sci.* 25 (2013) 85–92. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2013.07.020>.
- [9] M. Marín-Suárez, M.E. Vélez, J. David, M. Arroyave-Franco, Mechanical properties study for new hypothetical crystalline phases of  $\text{ReB}_2$ : A computational approach using density functional theory, *Comput. Mater. Sci.* 122 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.05.032>.
- [10] M. Maździarz, T. Mościcki, Structural, mechanical, optical, thermodynamical and phonon properties of stable  $\text{ReB}_2$  polymorphs from density functional calculations, *J. Alloys Compd.* 657 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.133>.
- [11] J. Chrzanowska, J. Hoffman, P. Denis, M. Giżyński, T. Mościcki, The effect of process parameters on rhenium diboride films deposited by PLD, *Surf. Coatings Technol.* 277 (2015) 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.07.024>.
- [12] G. Soto, A. Rosas, M.H. Farias, W. De la Cruz, J.A. Diaz, Characterization of rhenium nitride films produced by reactive pulsed laser deposition, *Mater. Charact.* 58 (2007) 519–526. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.06.025>.
- [13] A. Soto, G.; Tiznado, H; De la Cruz W; Reyes, Synthesis of  $\text{ReN}_3$  Thin Films by Magnetron Sputtering, *J. Mater.* 2014 (2014) 1–9. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1155/2014/745736>.

- [14] M. Fuchigami, K. Inumaru, S. Yamanaka, Interstitial binary nitride  $\text{ReN}_x$  phases prepared by pulsed laser deposition: Structure and superconductivity dependence on nitrogen stoichiometry, *J. Alloys Compd.* 486 (2009) 621–627. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.07.018>.
- [15] X.P. Du, Y.X. Wang, V.C. Lo, Investigation of tetragonal  $\text{ReN}_2$  and  $\text{WN}_2$  with high shear moduli from first-principles calculations, *Phys. Lett. A.* 374 (2010) 2569–2574. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2010.04.020>.
- [16] M. Bykov, E. Bykova, E. Koemets, T. Fedotenko, G. Aprilis, K. Glazyrin, H.-P. Liermann, A. V Ponomareva, J. Tidholm, F. Tasnádi, I.A. Abrikosov, N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, High-Pressure Synthesis of a Nitrogen-Rich Inclusion Compound  $\text{ReN}(8) \cdot x\text{N}(2)$  with Conjugated Polymeric Nitrogen Chains., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 57 (2018) 9048–9053. <https://doi.org/10.1002/anie.201805152>.
- [17] R. LeSar, *Introduction to Computational Materials Science: Fundamentals to Applications*, Cambridge University Press, 2013. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139033398>.
- [18] J.B. Levine, S.L. Nguyen, H.I. Rasool, J.A. Wright, S.E. Brown, R.B. Kaner, Preparation and Properties of Metallic, Superhard Rhenium Diboride Crystals., *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 16953–16958. <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=iih&AN=35846975&lang=es&site=ehost-live>.
- [19] J.B. Levine, J.B. Betts, J.D. Garrett, S.Q. Guo, J.T. Eng, A. Migliori, R.B. Kaner, Full elastic tensor of a crystal of the superhard compound  $\text{ReB}_2$ , *Acta Mater.* 58 (2010) 1530–1535. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.10.060>.
- [20] M. Maździarz, T. Mościcki, Structural, mechanical, optical, thermodynamical and phonon properties of stable  $\text{ReB}_2$  polymorphs from density functional calculations., *J. Alloy. Compd.* 657 (2016) 878–888. <http://10.0.3.248/j.jallcom.2015.10.133>.
- [21] J. Musil, Hard and superhard nanocomposite coatings, *Surf. Coatings Technol.* 125 (2000) 322–330. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00586-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00586-1).
- [22] D.M. Mattox, 1998, English, Book, Illustrated edition: *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing : film formation, adhesion, surface preparation and contamination control*, Noyes Publications, Westwood, N.J., 1998.
- [23] M. Arenas, *Crecimiento y caracterización de películas delgadas de carbón por la técnica MW-CVD*, Universidad EAFIT, 2011.
- [24] R. Farengo, *Procesamiento de materiales por plasma: Introducción a la física del plasma*, Buenos Aires, 2004.
- [25] D.M. Mattox, Chapter 4 - Physical Sputtering and Sputter Deposition, in:

- D.M.B.T.-T.F. of V.C.T. (Second E. Mattox (Ed.), William Andrew Publishing, 2018: pp. 87–149. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813084-1.00004-2>.
- [26] K. Wasa, 2 - Sputtering Phenomena, in: K. Wasa, I. Kanno, H.B.T.-H. of S.T. (Second E. Kotera (Eds.), William Andrew Publishing, Oxford, 2012: pp. 41–75. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3483-6.00002-4>.
- [27] M. Arif, C. Eisenmenger-Sittner, In situ assessment of target poisoning evolution in magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 324 (2017) 345–352. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.047>.
- [28] S. Zhang, handbook thin films ALD.pdf, (2010) 550.
- [29] Y. Zeng, Y. Qiu, X. Mao, S. Tan, Z. Tan, X. Zhang, J. Chen, J. Jiang, Superhard TiAlCN coatings prepared by radio frequency magnetron sputtering, *Thin Solid Films.* 584 (2015) 283–288. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.02.068>.
- [30] A. Mansouri Tehrani, J. Brgoch, Impact of Vacancies on the Mechanical Properties of Ultraincompressible, Hard Rhenium Subnitrides: Re<sub>2</sub>N and Re<sub>3</sub>N, *Chem. Mater.* 29 (2017) 2542–2549. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04408>.
- [31] Y. Li, Z. Zeng, New potential super-incompressible phase of ReN<sub>2</sub>, *Chem. Phys. Lett.* 474 (2009) 93–96. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.04.033>.
- [32] N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, V.L. Solozhenko, Comment on “Synthesis of ultra-incompressible superhard rhenium diboride at ambient pressure”., *Science.* 318 (2007) 1550; author reply 1550. <https://doi.org/10.1126/science.1147650>.
- [33] M.-M. Zhong, X.-Y. Kuang, Z.-H. Wang, P. Shao, L.-P. Ding, X.-F. Huang, Phase Stability, Physical Properties, and Hardness of Transition-Metal Diborides MB<sub>2</sub> (M = Tc, W, Re, and Os): First-Principles Investigations, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 10643–10652. <https://doi.org/10.1021/jp400204c>.
- [34] Y. Tian, B. Xu, Z. Zhao, Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 33 (2012) 93–106. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.02.021>.
- [35] R.L. Mott, *Resistencia de Materiales*, Quinta, Naucalpan, 2009.
- [36] M. Bykov, S. Chariton, H. Fei, T. Fedotenko, G. Aprilis, A. V Ponomareva, F. Tasnádi, I.A. Abrikosov, B. Merle, P. Feldner, S. Vogel, W. Schnick, V.B. Prakapenka, E. Greenberg, M. Hanfland, A. Pakhomova, H.-P. Liermann, T. Katsura, N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, High-pressure synthesis of ultraincompressible hard rhenium nitride pernitride Re<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>)(N)<sub>2</sub> stable at ambient conditions, *Nat. Commun.* 10 (2019) 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10995-3>.



- [37] C. Zang, H. Sun, J.S. Tse, C. Chen, Indentation strength of ultraincompressible rhenium boride, carbide, and nitride from first-principles calculations, *Phys. Rev. B.* 86 (2012) 014108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.014108>.
- [38] X. Li, Y.X. Wang, V.C. Lo, First-principles study of the (001) and (110) surfaces of superhard ReB<sub>2</sub>, *Thin Solid Films.* 520 (2012) 4951–4955. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.03.023>.
- [39] Z. Zhao, K. Bao, D. Li, D. Duan, F. Tian, X. Jin, C. Chen, X. Huang, B. Liu, T. Cui, Nitrogen concentration driving the hardness of rhenium nitrides., *Sci. Rep.* 4 (2014) 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep04797>.
- [40] R. Haubner, M. Lessiak, R. Pitonak, A. Köpf, R. Weissenbacher, Evolution of conventional hard coatings for its use on cutting tools, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 62 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.05.009>.
- [41] X. Fan, M.M. Li, D.J. Singh, Q. Jiang, W.T. Zheng, Identification of a potential superhard compound ReCN, *J. Alloys Compd.* 631 (2015) 321–327. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.119>.
- [42] R.H. Wentorf, R.C. DeVries, F.P. Bundy, Sintered Superhard Materials, *Science* (80-. ). 208 (1980) 873–880. <https://doi.org/10.1126/science.208.4446.873>.
- [43] K. Nassau, J. Nassau, The history and present status of synthetic diamond, *J. Cryst. Growth.* 46 (1979) 157–172. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(79\)90052-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(79)90052-6).
- [44] Z. Xie, Re, Os, Al and Mg Boron rich ceramic compounds for structural application, University of Central Florida, 2012. [http://etd.fcla.edu/CF/CFE0004261/Zhilin\\_Xie\\_Master\\_thesis\\_final\\_submission.pdf](http://etd.fcla.edu/CF/CFE0004261/Zhilin_Xie_Master_thesis_final_submission.pdf).
- [45] X.-Q. Chen, H. Niu, D. Li, Y. Li, Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses, *Intermetallics.* 19 (2011) 1275–1281. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.03.026>.
- [46] S. Jin, N. Liu, S. Zhang, D. Li, The simulation of interface structure, energy and electronic properties of TaN/ReB<sub>2</sub> multilayers using first-principles, *Surf. Coatings Technol.* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.11.068>.
- [47] A.A. Vereschaka, S.N. Grigoriev, A.S. Vereschaka, A.Y. Popov, A.D. Batako, Nano-scale Multilayered Composite Coatings for Cutting Tools Operating under Heavy Cutting Conditions, *Procedia CIRP.* 14 (2014) 239–244.
- [48] K. Shukla, R. Rane, J. Alphonsa, P. Maity, S. Mukherjee, Structural, mechanical and corrosion resistance properties of Ti/TiN bilayers deposited by magnetron sputtering on AISI 316L, *Surf. Coatings Technol.* 324 (2017) 167–174. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.075>.
- [49] O. V Maksakova, R.F. Webster, R.D. Tilley, V.I. Ivashchenko, B.O. Postolnyi, O. V Bondar, Y. Takeda, V.M. Rogoz, R.E. Sakenova, P. V Zukowski, M.

- Opielak, V.M. Beresnev, A.D. Pogrebnjak, Nanoscale architecture of (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) nanocomposite coatings: Microstructure, composition, mechanical properties and first-principles calculations, *J. Alloys Compd.* 831 (2020) 1–15. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154808>.
- [50] R. Lesar, *Introduction to Computational Materials Science*, Cambridge University Press, 2013.
- [51] R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, P. D'Arco, Y. Noël, M. Causà, M. Rérat, B. Kirtman, CRYSTAL14: A program for the ab initio investigation of crystalline solids, *Int. J. Quantum Chem.* 114 (2014) 1287–1317. <https://doi.org/10.1002/qua.24658>.
- [52] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864--B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [53] L. Mengyin, L. Guangqing, S. Yandong, L. Dejun, Novel ReB<sub>2</sub>/TaN high-hard nano-multilayer film, and preparation method and application, CN 101798671 B, 2011. <https://www.google.com.au/patents/CN101798671B?cl=en>.
- [54] P. Bliem, S. Mráz, S. Sen, O. Hunold, J.M. Schneider, Self-passivating (Re,Al)B(2) coatings synthesized by magnetron sputtering, *Sci. Rep.* 8 (2018) 15570. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-34042-1>.
- [55] M. Granados-Fitch, J. Quintana-Melgoza, E. Juárez-Arellano, M. Avalos-Borja, Chemical stability of superhard rhenium diboride at oxygen and moisture ambient environmental conditions prepared by mechanical milling, *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (2018) 3148–3155. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/jace.15461>.
- [56] S. Oktay, Z. Kahraman, M. Urgan, K. Kazmanli, XPS investigations of tribolayers formed on TiN and (Ti,Re)N coatings, *Appl. Surf. Sci.* 328 (2015) 255–261. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.023>.
- [57] W. Zhou, H. Wu, T. Yildirim, Electronic, dynamical, and thermal properties of ultra-incompressible superhard rhenium diboride: A combined first-principles and neutron scattering study, *Phys. Rev. B.* 76 (2007) 184113. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.184113>.
- [58] M. Marín-Suárez, M.E. Vélez, J. David, M. Arroyave-Franco, Mechanical properties study for new hypothetical crystalline phases of ReB<sub>2</sub>: A computational approach using density functional theory., *Comput. Mater. Sci.* 122 (2016) 240–248. <http://10.0.3.248/j.commatsci.2016.05.032>.
- [59] E. Zhao, Z. Wu, Structural, electronic and mechanical properties of ReN<sub>2</sub> from first principles, *Comput. Mater. Sci.* 44 (2008) 531–535. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2008.04.016>.
- [60] C.W. Glass, A.R. Oganov, N. Hansen, USPEX—Evolutionary crystal structure prediction, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 713–720.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.07.020>.

- [61] R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, P. D'Arco, Y. Noël, M. Causà, M. Rérat, B. Kirtman, CRYSTAL14: A program for the ab initio investigation of crystalline solids, *Int. J. Quantum Chem.* 114 (2014) 1287–1317. <https://doi.org/10.1002/qua.24658>.
- [62] J.P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 9982–9985. <https://doi.org/10.1063/1.472933>.
- [63] F. Mouhat, F. \mbox\cc\else ç\fois-X. Coudert, Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems, *Phys. Rev. B.* 90 (2014) 224104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.224104>.
- [64] L.G. Angarita, SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS POR LA TÉCNICA DE MAGNETRÓN SPUTTERING A PARTIR DE BLANCOS DE RENIO Y BORO, EAFIT University, 2017. <https://www.studocu.com/es-mx/document/instituto-tecnologico-de-ciudad-valles/fisica-general/angarita-gutierrez-luis-guillermo-fisica-2017/12263992>.
- [65] K. Persson, Materials Data on ReN (SG:221) by Materials Project, (2016). <https://doi.org/10.17188/1274602>.
- [66] M. Maździarz, T. Mościcki, Structural, mechanical, optical, thermodynamical and phonon properties of stable ReB<sub>2</sub> polymorphs from density functional calculations, *J. Alloys Compd.* 657 (2016) 878–888. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.133>.
- [67] J. Hämäläinen, K. Mizohata, K. Meinander, M. Mattinen, M. Vehkamäki, J. Räisänen, M. Ritala, M. Leskelä, Rhenium Metal and Rhenium Nitride Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition., *Angew. Chemie.* 57 44 (2018) 14538–14542. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.201806985>.
- [68] R. Ali, M. Renzelli, M. Khan, M. Sebastiani, E. Bemporad, Effects of Residual Stress Distribution on Interfacial Adhesion of Magnetron Sputtered AlN and AlN/Al Nanostructured Coatings on a (100) Silicon Substrate, *Nanomaterials.* 8 (2018) 896. <https://doi.org/10.3390/nano8110896>.
- [69] J.-F. Tang, C.-Y. Lin, F.-C. Yang, C.-L. Chang, Influence of Nitrogen Content and Bias Voltage on Residual Stress and the Tribological and Mechanical Properties of CrAlN Films, *Coatings.* 10 (2020) 1–13. <https://doi.org/10.3390/coatings10060546>.
- [70] V. Teixeira, Residual stress and cracking in thin PVD coatings, *Vacuum.* 64 (2002) 393–399. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(01\)00327-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0042-207X(01)00327-X).
- [71] M. Greiner, T. Rocha, B. Johnson, A. Klyushin, A. Knop-Gericke, R. Schlägl, The Oxidation of Rhenium and Identification of Rhenium Oxides During

- Catalytic Partial Oxidation of Ethylene: An In-Situ XPS Study, *Z. Phys. Chem.* 228 (2014) 521–541. <https://doi.org/10.1515/zpch-2014-0002>.
- [72] J.I. Hernández, M. Arroyave, C.C. Palacio, Producción de recubrimientos de nitruro de renio (ReNx) depositados mediante la técnica de magnetron sputtering reactivo, EAFIT UNiversity, 2020.
- [73] P. Echeverri, M. Arroyave, Evaluación del efecto de la temperatura en la producción de recubrimientos de nitruro de renio (ReNx) mediante la técnica de pulverización catódica por plasma, EAFIT University, 2021.
- [74] C.Q. Guo, Z.L. Pei, D. Fan, R.D. Liu, J. Gong, C. Sun, Predicting multilayer film's residual stress from its monolayers, *Mater. Des.* 110 (2016) 858–864. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.08.053>.
- [75] A.L. Ivanovskii, Mechanical and electronic properties of diborides of transition 3d–5d metals from first principles: Toward search of novel ultra-incompressible and superhard materials, *Prog. Mater. Sci.* 57 (2012) 184–228. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.05.004>.
- [76] I. Horcas, R. Fernández, J.M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A.M. Baro, WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology, *Rev. Sci. Instrum.* 78 (2007) 13705. <https://doi.org/10.1063/1.2432410>.
- [77] Z. Lei, Y. Liu, F. Ma, Z. Song, Y. Li, Oxidation resistance of TiAlN/ZrN multilayer coatings, *Vacuum.* 127 (2016) 22–29. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.02.004>.
- [78] M. Frank, L. Jürgensen, J. Leduc, D. Stadler, D. Graf, I. Gessner, F. Zajusch, T. Fischer, M.-A. Rose, D.N. Mueller, S. Mathur, Volatile Rhenium(I) Compounds with Re–N Bonds and Their Conversion into Oriented Rhenium Nitride Films by Magnetic Field-Assisted Vapor Phase Deposition, *Inorg. Chem.* 58 (2019) 10408–10416. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01656>.
- [79] J. Maletaškić, J. Luković, K. Yoshida, T. Yano, R.S.S. Maki, A. Gubarevich, B. Matović, High-temperature synthesis and characterization of boron suboxide (B<sub>6</sub>O) and boron containing hard materials, *Mater. Today Proc.* 16 (2019) 95–101. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.05.281>.
- [80] K. Persson, Materials Data on ReB<sub>2</sub> (SG:194) by Materials Project, (2016). <https://doi.org/10.17188/1192660>.
- [81] A.M. Locci, R. Licheri, R. Orrù, G. Cao, Reactive Spark Plasma Sintering of rhenium diboride, *Ceram. Int.* 35 (2009) 397–400. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.11.012>.
- [82] M. Aliofkhazraei, N. Alí, PVD Technology in Fabrication of Micro- and Nanostructured Coatings, *Compr. Mater. Process.* 7 (2015) 49–84. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.00707-X>.

- [83] F. Mansfeld, Simultaneous Determination of Instantaneous Corrosion Rates and Tafel Slopes from Polarization Resistance Measurements, *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973) 515. <https://doi.org/10.1149/1.2403489>.
- [84] L.F. Padilla, N.J. Parada, J.E. Guerrero, F. Viejo, A. Coy, Coloration of the AISI 304 and AISI 316L stainless steels for biomedical applications, *Iteckne.* 10 (2013) 4. [http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1692-17982013000200011](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1692-17982013000200011).
- [85] M. GÃmez, A. Lousa, J. Esteve, EvaluaciÃ³n de las propiedades tribolÃ³gicas de recubrimientos multicapa de Cr/crc depositados sobre dos sustratos diferentes, *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.* 32 (2012) 244–254.  
[http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0255-69522012000200011&nrm=iso](http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0255-69522012000200011&nrm=iso).
- [86] R.J.M. Pijpers, H.M. Slot, Friction coefficients for steel to steel contact surfaces in air and seawater, *J. Phys. Conf. Ser.* 1669 (2020) 12002.  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1669/1/012002>.