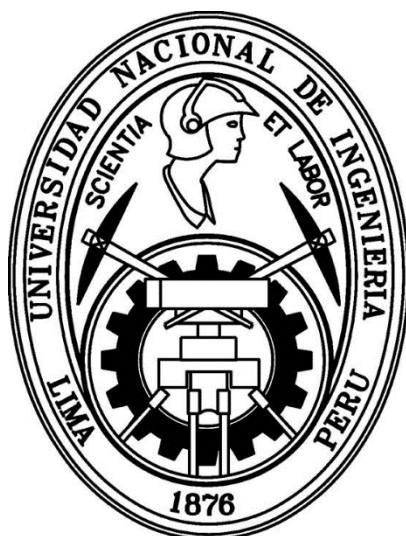


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA VARIACIÓN DEL  
FLUJO DE ACETILENO Y DEL VOLTAJE DE  
POLARIZACIÓN DEL SUSTRATO SOBRE EL ESTRÉS  
INTERNO DE PELÍCULAS Ti-DLC”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN  
CIENCIAS EN FÍSICA

ELABORADO POR:

**SHIRLEY PONCE MONTENEGRO**

ASESOR:

**Dr. BRAULIO RAFAEL PUJADA BERMÚDEZ**

LIMA – PERÚ

2018

## **DEDICATORIA**

A mi querido abuelo Jorge y mis padres  
Federico y Diana.

## **AGRADECIMIENTOS**

Mi agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología e Innovación Tecnológica (CONCYTEC) por la beca otorgada para estudios de maestría en el periodo 2016 al 2018 y al director del Programa de Maestría de la Facultad de Ciencias de la UNI el Dr. Héctor Loro.

Expreso mi agradecimiento igualmente al Dr. Braulio Rafael Pujada Bermúdez, por su apoyo, paciencia, motivación y orientación en la dirección de esta tesis, asimismo al Dr. Arturo Talledo, jefe del Laboratorio de Sputtering de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, y mis compañeros y amigos integrantes del laboratorio José Luis Ampuero, Noelly Zully Calderón y Junior Ascencios, por su colaboración y apoyo en el trabajo de laboratorio.

Así como también al Centro de Biomateriales y Nanotecnología de la Universidad del Bio-Bio (Chile) por su colaboración en el desarrollo de esta tesis, en particular al profesor William Gacitúa y a la Mg. Paulina Valenzuela. Finalmente, muchas gracias a la Universidad Nacional de Ingeniería por darme la oportunidad de vivir en un ambiente de investigación, y los servicios prestados para realizar mis estudios de maestría.

# ÍNDICE DE CONTENIDO

	Página
INTRODUCCIÓN.....	1
<b>CAPÍTULO I</b>	
FUNDAMENTO TEÓRICO .....	3
1.1 Películas Delgadas .....	3
1.2 Recubrimientos Protectores .....	3
1.3 Recubrimientos Protectores en base a carbón: Diamond Like Carbon.....	3
1.4 Recubrimientos Protectores metal-DLC .....	5
1.5 Crecimiento de Películas Delgadas.....	6
1.6 Métodos de Producción de Películas Delgadas .....	10
1.6.1 Sputtering.....	11
1.6.2 Magnetron Sputtering .....	12
1.6.3 Variables en el proceso de sputtering .....	14
1.7 Estrés en Películas delgadas.....	16
1.8 Método de curvatura de obleas de silicio.....	18
<b>CAPÍTULO II</b>	
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	22
2.1 Sistema de curvatura de obleas de silicio .....	22
2.2 Espectroscopía Raman .....	27
2.3 Espectroscopía de electrones Auger .....	31
2.4 Nanoindentación .....	35
<b>CAPÍTULO III</b>	
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	39
3.1 Sistema sputtering .....	39
3.2 Proceso de producción de películas delgadas .....	41
3.2.1 Limpieza de la cámara antes del recubrimiento.....	41

3.2.2	Caracterización de la tasa de depósito de las películas producidas .....	41
3.2.3	Producción de películas Ti-DLC con flujo variable de gas acetileno.....	42
3.2.4	Producción de películas Ti-DLC con aplicación de voltaje de bias .....	42
 <b>CAPÍTULO IV</b>		
<b>RESULTADOS Y DISCUSIONES .....</b>		<b>45</b>
4.1	Estudio de estrés en películas de Ti-DLC en función del flujo de acetileno .....	45
4.1.1	Relación de espesores en función del flujo de acetileno .....	46
4.1.2	Curva de estrés en función de un flujo variable de acetileno .....	47
4.1.3	Espectroscopía Raman.....	49
4.2	Estudio de estrés en películas de Ti-DLC en función del voltaje de bias.....	50
4.2.1	Relación de espesores en función del voltaje de bias .....	51
4.2.2	Curva de densidad de películas de Ti-DLC .....	53
4.2.3	Curva de estrés de películas de Ti-DLC .....	54
4.2.4	Espectroscopía Auger .....	55
4.2.5	Espectroscopía Raman .....	57
4.2.6	Nanodureza .....	58
 <b>CAPÍTULO V</b>		
<b>CONCLUSIONES.....</b>		<b>60</b>
<b>SUGERENCIAS.....</b>		<b>61</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>		<b>62</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1 Diagrama de fase ternario para el DLC, gráfico extraído de Robertson [15].	5
Figura 1.2 Etapas iniciales del crecimiento de películas mediante técnicas de fase vapor [18].	7
Figura 1.3 Tipos de crecimiento de películas delgadas.	7
Figura 1.4 Diagrama esquemático del modelo TMD [20].	9
Figura 1.5 Esquema de la posible interacción de ion incidente con la superficie del blanco.	11
Figura 1.6 Esquema del sistema sputtering.	13
Figura 1.7 Vista de la descarga luminosa (plasma) en una cámara de sputtering.	13
Figura 1.8 Esquema del sistema magnetron sputtering.	14
Figura 1.9 Esquema de una película y un sustrato separados, con una distribución de fuerza $f$ que actúa sobre el borde de la película. Esta fuerza da lugar a un estado de estrés equibiaxial en cada punto de la película; generando un estrés de magnitud $\sigma$ , que se ilustra en el lado derecho. Gráfico extraído de L.B Freund [27].	19
Figura 1.10 En el diagrama superior se muestra el desajuste elástico sostenido externamente por la tracción aplicada $\sigma_m$ , se observa que no hay interacción entre la película y el sustrato En el diagrama inferior muestra la tracción aplicada externamente la cual somete a deformación la película y por lo tanto se induce una curvatura en el sustrato.	20
Figura 2.1 Diagrama esquemático del sistema de curvatura de obleas de silicio.	23
Figura 2.2 Montaje experimental del Sistema de curvatura de obleas de silicio.	24
Figura 2.3 Pantalla donde se mide el spot.	25
Figura 2.4 Separación de los puntos láser en una película de titanio. Vista superior: antes del recubrimiento. Vista inferior: después del recubrimiento.	25

Figura 2.5 Esquema de la trayectoria de los rayos láser y las longitudes relevantes para el cálculo de la curvatura.....	27
Figura 2.6 Representación energética de las diferentes posibilidades de dispersión al incidir un fotón sobre una muestra.....	29
Figura 2.7 Deconvolución de un espectro Raman Stokes en banda D y banda G luego de la sustracción de base de una película de Ti-DLC.....	30
Figura 2.8 Equipo de Espectroscopia Raman HORIBA XPLORA. Laboratorio de Química Facultad de Ciencias de la UNI.....	31
Figura 2.9 Esquema representando el proceso de la relajación de un átomo ionizado por la emisión de un electrón Auger KL <sub>2,3</sub> L <sub>2,3</sub> , tres términos son requeridos, uno para cada uno de los electrones involucrados [35].....	32
Figura 2.10 Equipo usado para la detección de electrones Auger. Laboratorio de Sputtering de la Facultad de Ciencias de la UNI.....	34
Figura 2.11 Curva carga – descarga para una película delgada.....	36
Figura 2.12 Punta de diamante del nanoindentador HXCITRON TI900, Micrografía SEM tomada en el laboratorio del Centro de Biomateriales y Nanotecnología (Universidad del Bío Bío-Chile) .....	37
Figura 2.13 Vista interior del nanoindentador, colocación de la muestra.....	38
Figura 2.14 Nanoindentador HXCITRON del laboratorio de Centro de Biomateriales y Nanotecnología (Universidad del Bio Bio Chile) .....	38
Figura 3.1 Vista exterior de la cámara de vacío, mostrada a la derecha, a la izquierda: un blanco de titanio dispuesto en el magnetron sputtering (diseñado y construido en el Laboratorio).....	40
Figura 3.2 Instrumentos y equipos usados en el sistema sputtering.....	40
Figura 3.3 Imagen derecha: oblea de silicio usado como sustrato, en la imagen izquierda: una película de Titanio-DLC.....	43
Figura 3.4 Imagen de dos películas de Ti-DLC en la cual se puede visualizar el efecto de un alto estrés la película, consecuencia de un voltaje de bias muy alto.....	44

Figura 4.1 Micrografías SEM: espesor de una película de Ti-DLC. Imágenes proporcionadas por el Laboratorio FC-UNI.....	46
Figura 4.2 Relación entre el espesor de las películas de Ti-DLC y el flujo de gas acetileno.....	47
Figura 4.3 Curva estrés en función del acetileno.....	48
Figura 4.4 Espectros Raman para diferentes tasas de flujo de acetileno.....	49
Figura 4.5 Micrografía de películas de Ti-DLC depositadas con la aplicación de un voltaje de bias de 0V.....	51
Figura 4.6 Micrografía MEB de películas de Ti-DLC depositadas con la aplicación de un voltaje de bias de -50V.....	52
Figura 4.7 Micrografía MEB de películas Ti-DLC depositadas con la aplicación de un voltaje de bias de -65V.....	52
Figura 4.8 Relación entre el espesor de las películas Ti-DLC y el voltaje de bias aplicado al sustrato.....	53
Figura 4.9 Curva de densidad en función del voltaje de bias.....	54
Figura 4.10 Curva de estrés en función del voltaje de bias.....	55
Figura 4.11 Espectros Auger en los recubrimientos de Ti-DLC para diferentes voltajes de bias.....	56
Figura 4.12 Espectros Raman correspondiente a películas de Ti-DLC a diferentes voltajes de bias de 0, -50 y -80V.....	57
Figura 4.13 Curva de nanodureza de las películas Ti-DLC en función del voltaje de bias. Los datos fueron obtenidos con colaboración del Centro de Biomateriales y Nanotecnología (Universidad del Bio Bio -Chile) .....	58



## RESUMEN

En esta tesis presentamos los estudios realizados sobre el estrés interno de películas delgadas titanio-carbón tipo diamante (*titanium-diamond like carbon*), producidas por la técnica magnetron sputtering, sobre sustratos de obleas de silicio en un ambiente controlado de gases de argón y acetileno. El estrés interno fue estudiado en función de la tasa variable del gas acetileno y del voltaje de polarización del sustrato. Para la determinación del estrés de las películas se construyó un sistema óptico capaz de medir la variación de curvatura de obleas de silicio antes y después de la deposición. Para la caracterización de la composición y estructura de las películas se han utilizado las técnicas de Espectroscopía de Electrones Auger y Espectroscopía Raman. Para las medidas de dureza de las películas se utilizó la técnica de Nanoindentación. Los resultados experimentales muestran que el estrés interno de las películas es compresivo en el rango de flujo de acetileno y voltaje de polarización del sustrato estudiado. El estrés compresivo disminuye para un flujo variable del gas acetileno, por otro lado el estrés compresivo aumenta con el voltaje de bias aplicado. Estos resultados son entendidos por los cambios en la composición y estructura química de las películas Ti-DLC.

## **ABSTRACT**

In this work, we present the studies carried out on the internal stress of titanium-diamond like carbon films, produced by the magnetron sputtering technique, on substrates of silicon wafers in a controlled environment of argon and acetylene gases. The internal stress was studied based on the variable rate of acetylene gas and the bias voltage applied to the substrate. To determine the stress of the films, an optical system was used to measure the curvature variation of silicon wafers before and after the deposition films. The internal stress was studied based on acetylene flow rate and substrate bias voltage. The internal stress was measured by the wafer curvature method. The chemical structure and composition of these films were characterized by Raman spectroscopy and Auger electron spectroscopy. Nanoindentation also was used in order to get hardness measurements. The experimental results show the compressive stress decreases by increasing the acetylene gas flow. On the other hand, the compressive stress increases with the applied bias voltage. These results are understood by changes in the composition and chemical structure of Ti-DLC films.

## INTRODUCCIÓN

Las películas de carbon amorfo tipo diamante DLC por sus siglas en inglés (*diamond like carbon*), tienen un particular interés por su amplia variedad de propiedades mecánicas y tribológicas tales como alta dureza, bajo coeficiente de fricción, además de ser químicamente inertes que los hacen atractivos para numerosas aplicaciones industriales [1-3]. Este tipo de recubrimientos presentan un alto estrés que pueden conducir a agrietamiento o delaminación de las películas e inducir la formación de defectos en el sustrato y en algunos casos limitan sus aplicaciones prácticas [8]. Una forma efectiva de reducir el estrés interno es la incorporación de nanopartículas metálicas tales como titanio (Ti), cromo (Cr), aluminio (Al), tungsteno (W) entre otros, en la matriz DLC. Estudios reportan que la incorporación de un bajo contenido de titanio mejora significativamente las propiedades mecánicas y tribológicas de películas DLC [4-6]. Existen diferentes métodos modernos de producción de películas delgadas como la deposición física a vapor (PVD) y la deposición química a vapor (CVD) [7]. Dentro de las técnicas de deposición física a vapor la más utilizada es *magnetron sputtering*, por su alta eficiencia y baja contaminación en la industria, en la cual la producción de las películas se realiza dentro de una cámara en condiciones de alto vacío y se promueve la formación de un plasma, que favorece el transporte de especies que se desprenden de un blanco y que se depositan sobre un sustrato para constituir el recubrimiento [5]. En el presente trabajo las películas Ti-DLC han sido producidas por la técnica magnetron sputtering y evaluamos los efectos de la variación del flujo de gas acetileno y voltaje de polarización del sustrato, en las propiedades de las películas Ti-DLC producidas. Siendo el estrés uno de los principales parámetros a considerar en la formación de estas películas, métodos para medir el estrés tales como difracción de rayos X y métodos basados en los cambios de curvatura del sustrato, son muy utilizados, el método de la variación de curvatura de las obleas del silicio es una herramienta muy útil en la determinación del estrés de todo tipo de películas, en contraste con la técnica de difracción que solo permite la medida de películas cristalinas. El método para la medida del estrés en las películas se basa en usar un sistema óptico que permita medir la variación de la curvatura de las obleas de silicio, este

sistema ha sido construido en el Laboratorio de Sputtering de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería como parte fundamental de esta tesis.

La tesis está estructurada en base a cinco capítulos que describen lo siguiente, en el capítulo I veremos algunos conceptos fundamentales , en el capítulo II se explican la metodología de las técnicas de caracterización utilizadas así como el fundamento físico de las mismas, en el capítulo III, se detalla el procedimiento experimental para la producción de las películas, en el capítulo IV se muestran los resultados experimentales y una discusión de los mismos, finalmente en el capítulo V se muestran las conclusiones generales del trabajo de tesis.

# CAPÍTULO I

## FUNDAMENTO TEÓRICO

### 1.1 Películas Delgadas

Una película delgada, puede definirse como una capa de material cuyo espesor es menor que  $1\mu\text{m}$  y la relación entre su superficie y volumen resulta muy grande. Una película se forma cuando ésta crece a partir de átomos o moléculas que inciden sobre la superficie de un sustrato. El objetivo fundamental de las capas delgadas es la modificación de las propiedades de superficie de un material, dirigido a obtener una mejora en las propiedades del conjunto capa-sustrato o, en otros casos para realizar una función específica (recubrimientos funcionales) [9].

### 1.2 Recubrimientos Protectores

Un recubrimiento es aquella película delgada con la que se recubre una superficie de una pieza de uso técnico con la finalidad de proporcionarle una mejora en sus propiedades físicas y mecánicas de gran importancia para aplicaciones específicas como lo pueden ser: disminuir el coeficiente de fricción, aumentar la resistencia a la corrosión, generar colores o texturas en la superficie.

### 1.3 Recubrimientos Protectores en base a carbón: Diamond Like Carbon

Diamond like carbon (DLC) es un recubrimiento fino en base a carbon similar al diamante, que posee excelentes propiedades mecánicas, térmicas, electrónicas y ópticas. Entre las aplicaciones en el área mecánica, se destaca por su bajo coeficiente de fricción, su alta dureza y se utiliza para recubrir insertos, herramientas de corte y taladrado, válvulas y superficies expuestas al desgaste en general. En la actualidad se ha progresado en la

capacidad de sintetizar estructuras en forma de películas delgadas, con propiedades específicas, debido a que se ha avanzado mucho en la comprensión científica de cómo se forma el diamante y cómo se logran sus propiedades, a partir de métodos que usan hidrocarburos como precursores [10-12]. Y en condiciones adecuadas de presión y temperatura y a partir de átomos de carbono provenientes de un gas, estas películas pueden depositarse en forma directa sobre sustratos. Dependiendo del contenido de hidrógeno, los tipos de uniones entre los átomos de carbono varían, las cuales se denominan  $sp^3$  y  $sp^2$  y la gran versatilidad de los materiales de carbón surge de la fuerte dependencia de sus propiedades físicas en relación con sus enlaces  $sp^2$  y  $sp^3$  [13]. Recubrimientos DLC no poseen una estructura cristalina por ello son llamados película de carbono amorfo a-C formados por una mezcla de átomos de carbono  $sp^2$ , ligados entre sí por átomos de carbono  $sp^3$ , carbono amorfo con alta fracción de enlaces  $sp^3$  [14]. La unión  $sp^3$  del DLC le confiere muchas de las propiedades beneficiosas del propio diamante, como su dureza mecánica, inercia química y electroquímica, y ancho de banda.

DLC consiste no solo en los carbonos amorfos (a-C) sino también en las aleaciones hidrogenadas, a-C:H en estas aleaciones a menudo tiene un pequeño contenido de enlaces  $sp^3$ , y aquellos DLC con alto contenido de enlaces  $sp^3$  (90%) son llamados tetrahedral amorphous carbon (ta-C) y su análogo hidrogenado ta-C: H. Es conveniente mostrar la composición de las diversas formas de aleaciones de C-H amorfas en un diagrama de fase ternario como en la figura 1.1 [13], para una mayor comprensión de los tipos DLC.

En la esquina superior del triángulo de la figura 1.1 le corresponde a materiales ta-C donde la cantidad de enlace  $sp^3$  es predominante, a medida que la cantidad de enlace  $sp^2$  dentro de la matriz se vaya incrementando, se encontrarían los materiales denominados a-C o carbono amorfo, estos se ubican en la esquina inferior izquierda donde existe una alta cantidad  $sp^2$ . A estos materiales se les llama carbón grafitico o vidrios de carbón. Los dos polímeros de hidrocarburo polietileno  $(CH_2)_n$  y poliacetileno  $(CH)_n$  definen los límites de un triángulo en la esquina derecha más allá de la cual interconectan las redes C-C [15].

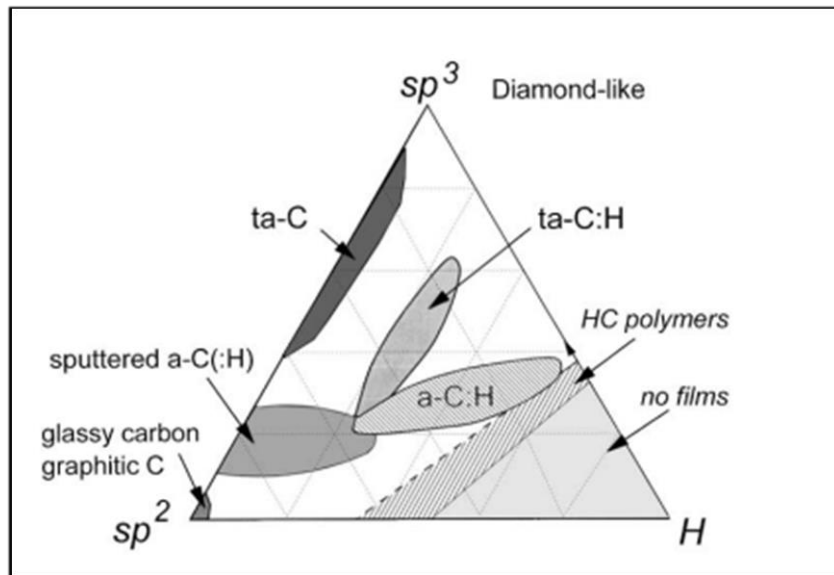


Figura 1.1 Diagrama de fase ternario para del DLC, gráfico extraído de Robertson [15].

#### 1.4 Recubrimientos Protectores metal-DLC

A veces una baja adherencia y alto estrés en estos recubrimientos DLC limitan sus aplicaciones prácticas, para ello una manera efectiva de reducir el estrés interno para mejorar la adhesión de las películas DLC al sustrato, es añadir metales tales como titanio, cromo, aluminio, tungsteno, plata, en forma de nanopartículas, estas películas metal-DLC con propiedades intermedias entre DLC y carburos metálicos presentan un bajo coeficiente de fricción y una buena adhesión a sustratos metálicos y han sido usados para investigaciones de películas nanocompuestas con microestructuras consistentes de granos nanocristalinos en una matriz de amorfa. El alto nivel de adherencia de las películas metal-DLC es la principal razón de porqué estos recubrimientos son muy provechosos y utilizados en muchas aplicaciones a nivel industrial [41]. Dado que titanio Ti y DLC son materiales muy duros y debido a su biocompatibilidad, el uso de estos dos materiales en una estructura puede ser muy beneficioso para aplicaciones biomédicas. La dureza de los recubrimientos DLC varía en un intervalo 20-30GPa, que es comparable a recubrimientos a base de titanio y es significativamente mayor que otros materiales biomédicos [17].

## 1.5 Crecimiento de Películas Delgadas

El crecimiento de películas delgadas presenta un mecanismo muy complejo, en el cual suceden una serie de etapas a nivel microscópico como son la llegada de átomos a la superficie, adsorción y posterior difusión superficial, nucleación, formación de nuevas capas, etc. Cada una de estas etapas, depende individualmente de la etapa previa y al mismo tiempo de los parámetros del proceso de depósito como la velocidad de depósito, presión de los gases, temperatura, naturaleza del material depositado, etc. El conjunto de todas estas etapas determina el modo de crecimiento y finalmente la morfología y las propiedades fisicoquímicas de la capa depositada.

El conocimiento de las variables que afectan la morfología de las películas permite modificar los procesos y obtener películas con propiedades mejoradas. El proceso de condensación de un gas sobre una superficie sólida para formar una capa delgada es un fenómeno termodinámico complejo en el que suceden diferentes etapas microscópicas, que van desde la llegada de los átomos de vapor a la superficie en crecimiento hasta la formación de pequeñas estructuras ordenadas o desordenadas de átomos que determinaran finalmente la morfología y la cristalinidad de la película en formación. En el transcurso de estos procesos, cada uno de los átomos que llega a la superficie interacciona localmente con los átomos individuales o con los núcleos ya formados en el entorno a través de mecanismos complejos de intercambio de energía. Así, los átomos se difunden en la superficie, y se desorben o se adsorben definitivamente en posiciones definidas a la espera de nuevos eventos de adsorción de otros átomos, las variables que determinan cada una estas etapas están interrelacionadas, por lo que es muy difícil aislar cada uno de estos eventos de acomodación de los átomos. Según se presenta en la figura 1.2, en el caso más general podemos distinguir las siguientes etapas elementales en el proceso global de crecimiento de las películas:

1. Llegada y acomodación de átomos sobre la superficie
2. Adsorción /desorción de los átomos sobre la superficie
3. Difusión superficial de los átomos adsorbidos sobre la superficie
4. Nucleación, con formación de agregados atómicos
5. Crecimiento de la película continua



Dependiendo de los parámetros termodinámicos del depósito y de la superficie del sustrato, la nucleación inicial y el crecimiento se pueden describir como: (ver Figura 1.3)

- a) Tipo Isla (llamada también tipo Volmer-Weber).
- b) Tipo Capa (llamada también tipo Frank-Van Der Merwe).
- c) Mezcla de a) y b) (llamada también tipo Stranski-Krastanov).

En casi todos los casos prácticos, el crecimiento de las películas tipo Isla predomina ante las demás opciones.

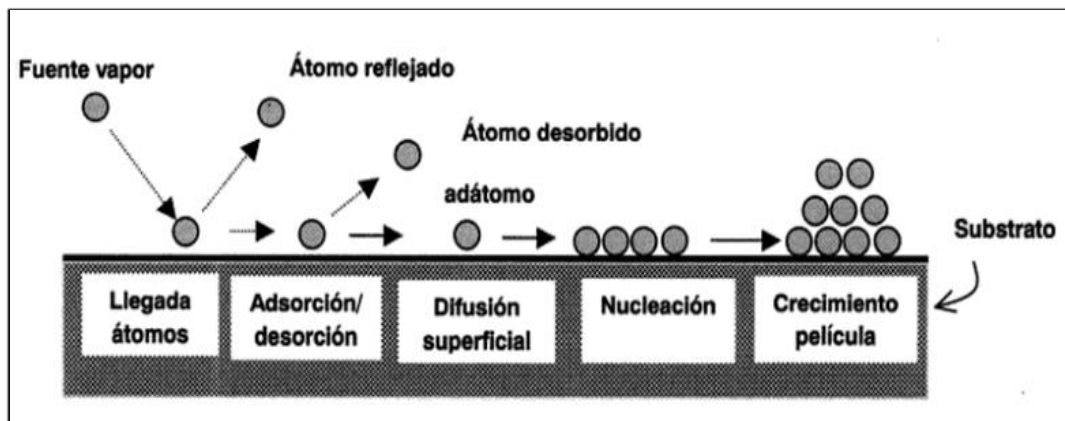


Figura 1.2 Etapas iniciales del crecimiento de películas mediante técnicas de fase vapor [18].

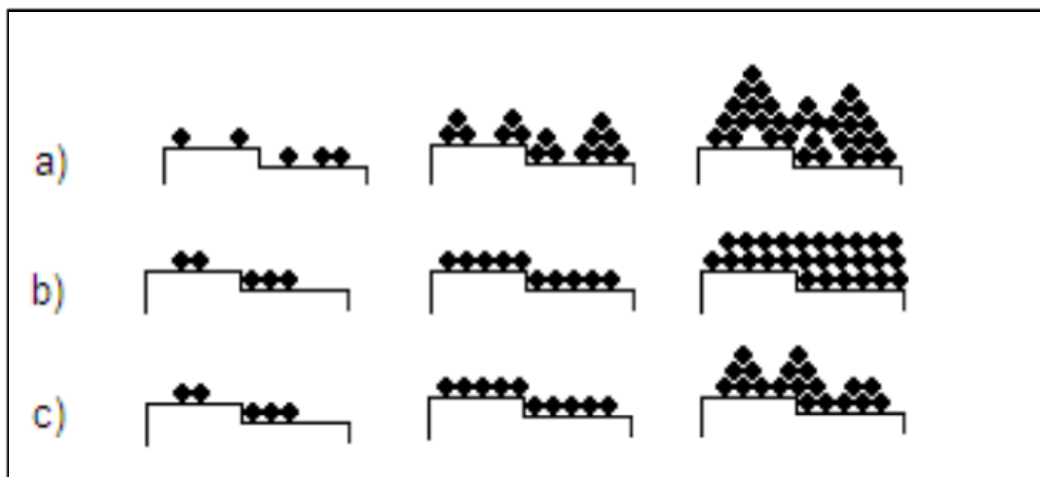


Figura 1.3 Tipos de crecimiento de películas delgadas [18]

En los procesos para crecer películas delgadas existen muchas variables que influyen en la formación de la estructura del recubrimiento. Una de ellas es la temperatura “T” del sustrato durante el proceso de crecimiento, además de la temperatura de fusión del material a ser depositado “ $T_f$ ” aunque no es variable, es muy importante para los procesos de difusión, tanto en la superficie del sustrato como en el material depositado. Se ha encontrado empíricamente que la morfología y estructura de las capas dependen de la razón  $T/T_f$ , los materiales con  $T_f$  alto son los que tienen energías más elevadas y dependiendo de la energía involucrada en el proceso, predomina un mecanismo, bien sea la difusión, la absorción o cualquier otro. Movcham y Demchisim desarrollaron un modelo (MD) de la microestructura de los recubrimientos de diferentes metales evaporados y de óxidos metálicos de distintos valores de  $T/T_f$  [19], el cual después fue modificado por Thornton para películas metálicas depositadas por técnica de sputtering a diferentes presiones de la descarga y diferentes temperaturas del sustrato [20], dando lugar al nuevo modelo llamado TMD. La presión tiene en cuenta la interacción de los átomos con el gas de la descarga; dicha interacción, reduce la energía de llegada de los átomos a la superficie y, por tanto, la morfología es diferente dependiendo del valor de presión en la cámara. En la Zona 1, ver Figura 1.4, existe una alta densidad de nucleación ya que los átomos que llegan a la superficie quedan atrapados y no hay energía suficiente para difundirse, así los fenómenos de coalescencia y de crecimiento de granos quedan inhibidos. Se generan entonces regiones o zonas con alta rugosidad y estructuras alargadas. Lo anterior suele suceder en el proceso de sputtering cuando la presión es alta dentro de los intervalos de operación del proceso, debido a la dispersión de los átomos del gas, implicando que lleguen con menos energía a la superficie del sustrato; luego en la Zona T o de transición, entre las zonas 1 y 2, cuando la llegada de los átomos es en la dirección normal al sustrato y las superficies de este son planas, existe una difusión superficial. La formación de la película comienza con una estructura de granos muy pequeños reflejando la densidad inicial de los núcleos, debido a la inmovilidad de las fronteras de granos. Cuando la capa se hace continua, la difusión superficial hace posible la migración de átomos que llegan a la superficie entre los granos vecinos, de forma que los cristales con la energía superficial más baja incorporan más material y crecen sobre los cristales vecinos con energía superficial más alta. El crecimiento competitivo de los cristales hace que en la proximidad de la superficie tengan forma de V, alargándose a medida que aumenta el espesor. Todo ello da como resultado una red densa de cristales tipo columnar,

con buenas propiedades mecánicas y eléctricas; ya en la Zona 2, el crecimiento está determinado totalmente por la migración de los átomos a lo largo de las fronteras intergranulares. Esto da lugar a un crecimiento cristalino a partir de los granos formados inicialmente en la superficie. Como hay coalescencia de núcleos, el tamaño de los granos es mayor, la densidad es más alta pero se conserva la forma columnar, formada por granos microcristalinos, cuyo diámetro promedio aumenta con la relación  $T/T_f$  incluso alcanzando el espesor de la capa, para esta zona las películas presentan buenas propiedades mecánicas; por último en la Zona 3 los fenómenos predominantes son el de difusión interna y el de recristalización, ocasionados por la segregación de impurezas hacia la superficie de los granos. [20].

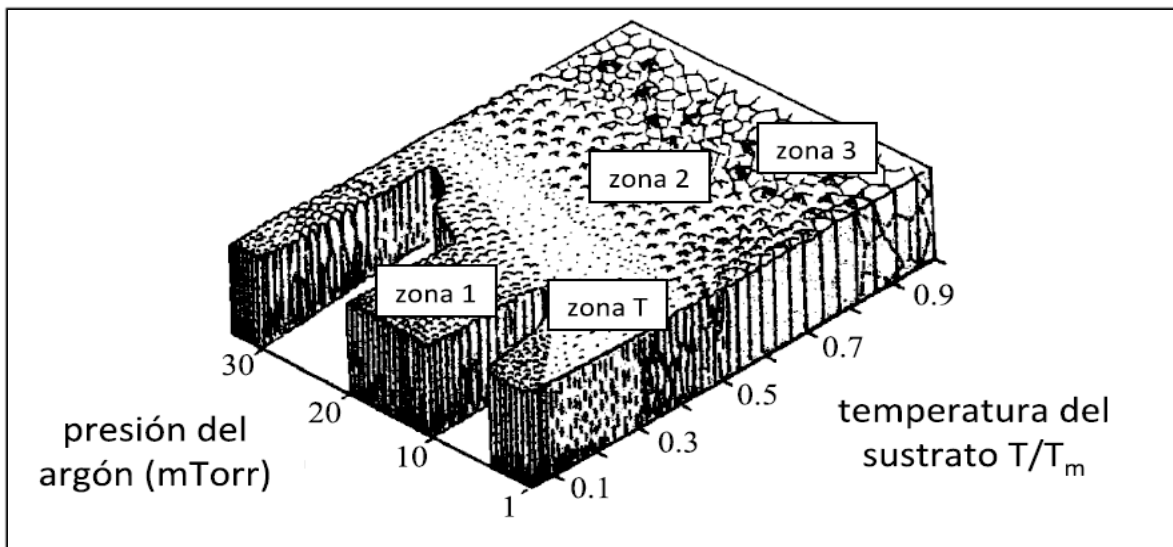


Figura 1.4 Diagrama esquemático del modelo TMD [21].

En los modelos de microestructura considerados, la temperatura tiene la mayor influencia en el crecimiento; sin embargo, para procesos asistidos por plasma donde es posible reducir considerablemente esta temperatura, los fenómenos de difusión se facilitan gracias al suministro de especies activadas que requieren de menor energía para la formación de los arreglos atómicos. La energía con que estas especies llegan al sustrato tiene efecto importante en la formación del recubrimiento.

## 1.6 Métodos de Producción de Películas Delgadas

Una variedad de métodos de producción, como la Deposición Física de Vapor (*Physical vapor deposition* PVD) y Deposición Química de Vapor (*Chemical vapor deposition* CVD) consisten en transportar material, átomo por átomo, desde una o más fuentes para el crecimiento de películas sobre la superficie de cualquier sustrato. La deposición es normalmente llevada a cabo en una cámara de vacío para permitir el control de la composición del vapor, si el vapor es creado por medios físicos sin una reacción química, entonces el proceso es clasificado como PVD; si el material depositado es el producto de una reacción química, el proceso es clasificado como CVD.

La deposición química en fase vapor CVD es un proceso químico, en el cual el sustrato es expuesto a uno o más precursores volátiles, todo ello se lleva a cabo en fase vapor, esta reacción sucede cerca al sustrato, el producto de la reacción se deposita sobre el sustrato. Esta deposición puede ser metal, semiconductor, aleaciones, etc. Sin embargo, debido algunas limitaciones como la viabilidad de las reacciones para obtener el producto deseado, ya que la lista de compuestos sintetizables es prácticamente limitada, y en otros casos existen subproductos en las mismas películas que dan lugar a impurezas.

Por otro lado, gracias a la incorporación del plasma en los procesos PVD, esta técnica es más eficiente ya que involucra la expulsión de un material, en forma de átomos o moléculas, y luego; la condensación de estos sobre un sustrato. El material en fase vapor puede estar constituido por iones, en conjunto llamado plasma y tiene como función importante producir especies químicamente activas que luego reaccionan con los gases dentro de una cámara, todo este proceso conlleva a la formación de nuevos compuestos. En la actualidad, las técnicas de producción PVD como sputtering son las más usadas por ser una tecnología respetuosa del medio ambiente para el depósito de películas. El recubrimiento por PVD es recomendable especialmente para productos innovadores de alta calidad que requieren excelentes características químicas y técnicas (alta dureza, resistencia a la abrasión, ralladuras y corrosión). Estos procesos incluyen evaporación por arco catódico, pulverización (sputtering) y deposición asistida por haz de iones (ion beam assisted deposition IBAD por sus siglas en inglés) [22].

## 1.6.1 Sputtering

Sputtering, evaporación iónica o pulverización catódica ofrece un método altamente controlable para depositar películas DLC y es el proceso industrial más común para el depósito de películas delgadas. Consiste en la producción de un vapor a partir del bombardeo de una superficie sólida (blanco) con partículas energéticas como iones acelerados provenientes del gas argón, dando lugar a la condensación de este vapor en la superficie de un sustrato para formar la película. Este proceso es causado principalmente por el intercambio de momento entre los iones y átomos del material, debido a colisiones en cascada que alcanzan la superficie del blanco con energía mayor que la energía de unión superficial, lo que permite la expulsión de átomos. El número de átomos expulsados de la superficie por ion incidente es el rendimiento de pulverización ("sputter yield") y es una medida importante de la eficiencia del proceso. Algunos factores que influyen en este parámetro son la energía de los iones incidentes, sus masas y las de los átomos del blanco y la energía de enlace del sólido. Un esquema del proceso se observa en la figura 1.5.

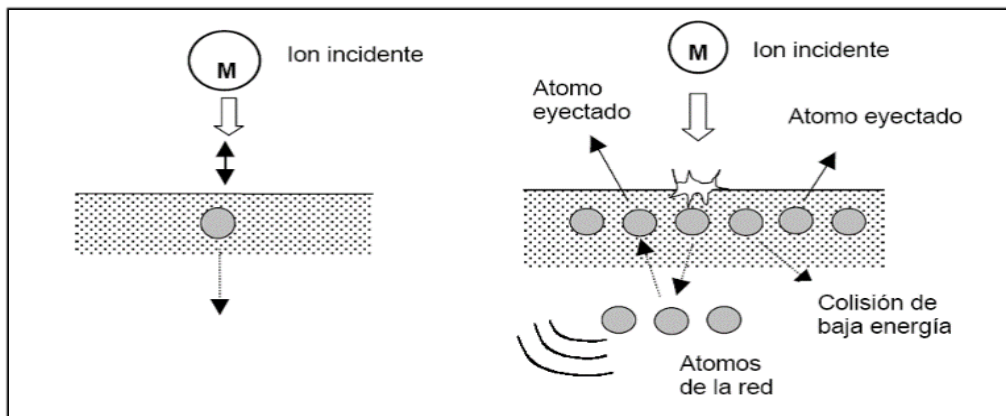


Figura 1.5 Esquema de la posible interacción del ion incidente con la superficie del blanco.

Los iones para el proceso de sputtering se obtienen de un plasma que se genera en el interior del equipo de pulverización. Este equipo consiste en una cámara de vacío como se muestra en la figura 1.6, ya que los átomos expulsados deberían de moverse libremente hacia el sustrato, con poca resistencia a su paso, se requiere de presiones muy bajas para mantener las energías altas de los iones y evitar demasiadas colisiones de gases atómicos después de ser expulsados del blanco. En ese ambiente de baja presión controlado por el suministro del gas argón dentro de la cámara, existen dos electrodos el ánodo y el cátodo entre los cuales se establece una descarga eléctrica. Por efecto de la diferencia de potencial los átomos de

argón se ionizan, aparece un resplandor característico de las transiciones del nivel de energía en ese gas como lo muestra la figura 1.7. Estos iones de argón se mueven hacia el cátodo, en el cual se ha colocado el blanco de un determinado material, e impactan contra su superficie. Como resultado del impacto de iones, se crean electrones secundarios y átomos pulverizados. Los átomos expulsados del blanco forman una nube que se deposita en las superficies circundantes. Los átomos del material desintegrado o erosionado dejan la superficie del cátodo y viajan hasta que alcanzan la superficie del sustrato de esta manera la capa depositada es formada o crece en la estructura del sustrato y es influenciada por algunos parámetros como la tasa de depósito, temperatura del sustrato, presión y composición del gas y composición del blanco. Si el blanco es conductivo, una fuente de corriente directa puede ser usada (DC sputtering) mientras que RF sputtering (fuente radiofrecuencia), es usada para blancos de poca conducción. En la práctica se usa una variedad de técnicas adicionales para modificar las propiedades del plasma, especialmente la densidad de iones, y así conseguir unas condiciones de pulverización óptimas entre ellas está el uso de campos magnéticos.

### **1.6.2 Magnetron Sputtering**

La técnica usada para la producción de películas delgadas es la pulverización catódica en alto vacío, asistido por campo magnético, llamado sistema magnetron sputtering. Se emplean unos imanes que combinados con el campo eléctrico presente, provocan que los electrones realicen trayectorias helicoidales, paralelas a la superficie del cátodo, produciendo trayectorias más largas que no existiesen sin el campo magnético, de modo que es posible concentrar los electrones de la cámara de pulverización en dicha región y con el alto flujo de electrones se genera un plasma de alta densidad desde el cual se puedan extraer los iones que realizan posteriormente la pulverización del blanco, lo que da como resultado una mayor tasa de depósito. Gracias al campo magnético, los electrones usados para crear el plasma no bombardean los sustratos, sino que quedan atrapados en esas trayectorias cercanas al blanco, de este modo no hay daño por radiación y temperatura hacia los sustratos, lo que permite la utilización de sustratos que son sensibles a la temperatura como los plásticos con mínimos efectos adversos. Un diagrama esquemático se muestra en la figura 1.8

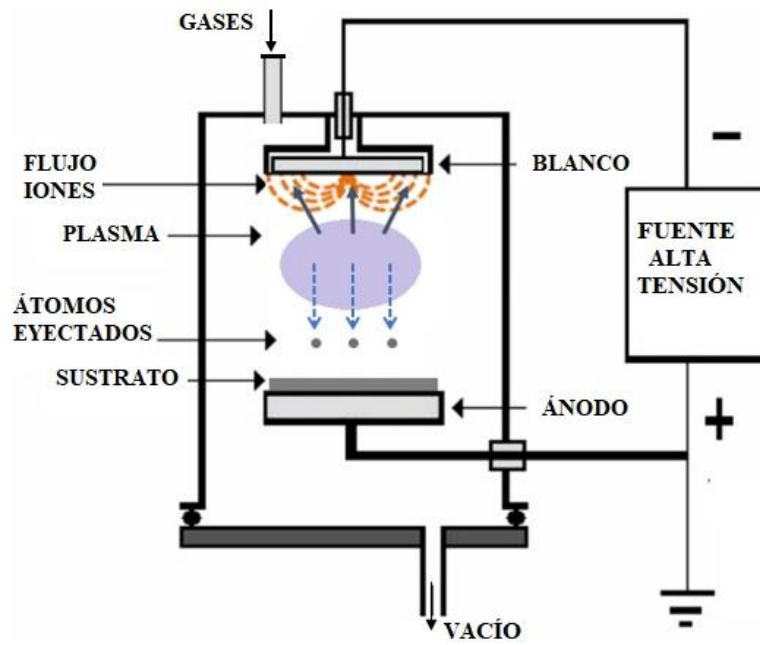


Figura 1.6 Esquema del sistema sputtering.



Figura 1.7 Vista de la descarga luminosa (plasma) en una cámara de sputtering.

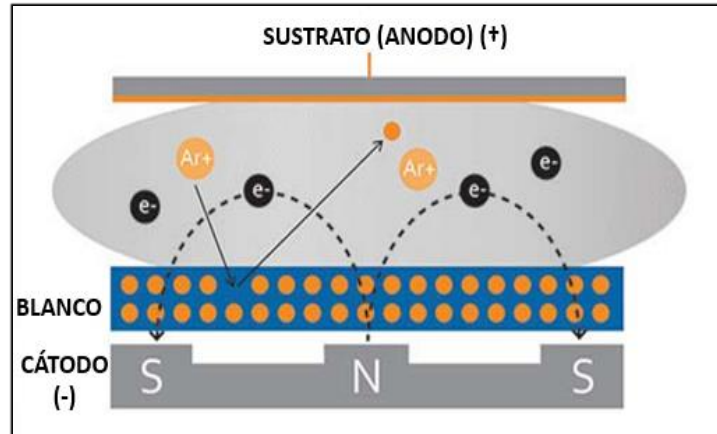


Figura 1.8 esquema del sistema magnetron sputtering.

El sputtering reactivo se produce cuando se introduce en la cámara de vacío, además del argón, un gas reactivo, como el oxígeno ( $O_2$ ) para formar óxidos, nitrógeno ( $N_2$ ) para formar nitruros, metano ( $CH_4$ ) para formar carburos u otras combinaciones de gases reactivos. En estos casos los blancos son metálicos por ejemplo titanio (Ti), plata (Ag), tungsteno (W), silicio (Si), etc. Las moléculas del gas reactivo y los átomos extraídos forman nuevas moléculas (óxidos, nitruros, etc.) en la superficie del sustrato, y la presión parcial del gas reactivo influye en la composición de la película, en la rapidez de crecimiento del recubrimiento y la razón de erosión del blanco.

### 1.6.3 Variables en el proceso de sputtering

En los procesos por pulverización catódica existen muchos parámetros que se pueden controlar como: tamaño de los blancos, distancia entre blancos y sustratos, presiones en la cámara de pulverización, flujo de gas de pulverización, temperaturas, tipos de sustratos y blancos, etc. Sin embargo, los parámetros que permiten encontrar grandes cambios en los recubrimientos son: presiones de la cámara de pulverización, potencias de los blancos, voltaje de polarización y cambios de temperatura.



### **Presión en la cámara de pulverización:**

Nos referimos a dos tipos de presión presentes en el proceso de sputtering, la primera es la presión base a la cual se evacúan los gases del sistema antes de dar inicio al proceso del recubrimiento. Por otro lado, está la presión de trabajo, la presión final del proceso de sputtering después de haber adicionado los gases a la cámara, ambas presiones pueden variar dependiendo de la cámara, gases utilizados, blancos y sustratos. La presión de trabajo es muy importante pues es la que al ser disminuida puede causar un incremento en la velocidad de deposición, debido a que los átomos pulverizados que dejan el blanco van a estar expuestos a menos colisiones térmicas, lo que produce que un gran porcentaje de estos sigan su trayectoria hacia el sustrato sin dispersión, aumentando así la velocidad de depósito, además que usando tanto potencias RF como DC, el voltaje aplicado al plasma en relación al blanco se incrementa, debido a la caída de presión del gas, aumentando así la energía de los iones que bombardean el blanco e incrementando la velocidad de pulverización [23].

### **Potencia:**

La potencia es una variable directamente proporcional a la velocidad de pulverización del blanco, pero al aumentar la potencia de forma arbitraria se pueden producir muchos otros efectos que son adversos, pues toda la potencia aplicada al magnetron se debe disipar en algún lugar del sistema. Se dice que aproximadamente el 75% de la energía disipada termina en calentamiento del sistema de enfriamiento del magnetron. Es decir que el 75% de la potencia total utilizada en la cara frontal del blanco debe ser transferida a través del blanco hacia el sistema de enfriamiento, por esto; es crítico tener en cuenta la conductividad térmica del blanco, su coeficiente de expansión térmica, su resistencia mecánica y su punto de fusión [23].

### **Voltaje de polarización (Bias):**

En los procesos de pulverización se aplican voltajes de polarización (voltaje de bias) para variar el flujo y la energía de las especies cargadas que se van a depositar. Esto se logra al aplicar campos eléctricos negativos DC o RF en la superficie de los sustratos. Con voltajes de los blancos entre -1000 y -3000 V se aplican típicamente voltajes de polarización de -50

y -300 V. La técnica de aplicación de voltajes de polarización ha sido efectiva en la modificación de un amplio rango de propiedades mecánicas en los recubrimientos depositados, como el aumento en la adhesión, densidad, cambios en dureza y estrés [24]. Aplicar un voltaje de polarización modifica los campos eléctricos cerca al sustrato cambiando las energías de las especies cargadas incidentes sobre él.

### **Temperatura:**

La temperatura es un parámetro muy importante dentro del proceso sputtering, ya que se trata de una de las variables responsables de modificar la estructura de los recubrimientos mediante distintos fenómenos: desde el cambio de la velocidad y energía de los átomos que llegan a la superficie de un sustrato (adátomos), hasta la habilitación de procesos de difusión que permiten crear una buena interfaz recubrimiento-sustrato [25]. Los tratamientos térmicos pueden ser utilizados para inducir crecimiento de grano o cambios de fase, pero se debe tener cuidado en los cambios que pueden resultar al incrementar la temperatura, como es la aparición de estrés debido a la diferencia entre el coeficiente de expansión térmica de los recubrimientos y los sustratos, así como las modificaciones de fase que puedan surgir ya que al cambiar la fase del recubrimiento se inducen esfuerzos debido a cambios en su densidad, lo que puede provocar agrietamiento y hasta desprendimiento del recubrimiento [25].

## **1.7 Estrés en Películas delgadas**

Dado que el proceso de depósito de películas delgadas no es un proceso de equilibrio, esto da como resultado que el material depositado no pueda estar en su estado más estable, lo que significaría que sus átomos no estén en sus posiciones naturales lo que genera un estrés en la capa depositada [26]. Cuando la película está restringida a crecer en la superficie del sustrato, que es rígido, a través de la interface entre ambos se produce una interacción y la presencia de estrés implica que, si la película se libera de la restricción del sustrato o de la restricción de sus capas vecinas, cambiará sus dimensiones en el plano y se curvará.

Una película en estado compresivo intentará expandirse sobre el sustrato y ésta inclinará el sustrato de manera convexa, si la película tiene un estrés de tracción, ésta intentará contraerse, inclinando el sustrato de manera cóncava. La distribución del estrés en una

película puede ser anisotrópica y puede incluso ser compresivo en una dirección y tensivo en otra [24]. Por lo tanto, la película puede estar en un estado de estrés de tensión o tracción (designado por un signo positivo) o compresión (de signo negativo) [27]. Este estrés puede inducir una serie de consecuencias indeseables, como agrietamientos o la delaminación de la película [28].

El estrés en general es resultado de un estrés térmico y de un estrés intrínseco, el estrés térmico es debido a la diferencia en el coeficiente de expansión térmica (o contracción) entre la película y el sustrato; que se da durante la etapa de enfriamiento desde la temperatura de recubrimiento hasta la temperatura ambiente; este estrés inducido externamente comúnmente es conocido como estrés extrínseco. Por otro lado, el estrés intrínseco se debe al efecto acumulativo de los defectos cristalográficos incorporados durante el mismo proceso del recubrimiento. La diferencia de magnitud entre un estrés tipo térmico y otro de tipo intrínseco es muy grande. El estrés térmico puede ser medido en MPa mientras que el intrínseco en GPa. La distribución del estrés intrínseco presente en la película debido a su crecimiento en sustratos depende fuertemente del tipo de material involucrado, así como de la temperatura del sustrato durante la deposición, flujo de crecimiento y condiciones del crecimiento en la cámara. Avances en los métodos utilizados para la medición in situ del estrés y el monitoreo de la superficie de crecimiento, han permitido seguir la evolución de los niveles de estrés promedio en el curso de la formación de la película.

Uno de los más importantes factores en el desarrollo del estrés intrínseco, es el tipo de unión con el sustrato (epitaxia), la movilidad de los adátomos sobre la película, la movilidad de los límites de grano formados durante el crecimiento de la película. [28]. La deposición de películas delgadas por procesos de sputtering conduce predominantemente a un estrés compresivo, en contraste con películas depositadas por condensación de vapor, dos características que distinguen este efecto, una es la energía cinética relativamente alta de los átomos que llegan a la superficie del crecimiento y otra es debido la presencia de la atmósfera de argón en la cámara de pulverización catódica. Existen muchas afirmaciones que relacionan la inclusión de gases inertes como causa de un estrés compresivo. El efecto del bombardeo de átomos energéticos en la superficie de crecimiento en la película permite la generación de excesos de sitios intersticiales en las cercanías de la región superficial (o sitios de vacancia en la red que son termodinámicamente estables) y se ha observado que el daño inducido en la superficie depende tanto de la energía de los átomos que llegan a la superficie,

así como de la presión de fondo del gas argón. Las bajas presiones y bajas tasas de depósito conducen a la evolución de estrés de tipo compresivo. Ya que a presiones bajas existen menos colisiones lo que implica una menor pérdida de energía y, como resultado, se espera que los átomos que lleguen a la superficie tengan mayor energía. Sobre la base de estas observaciones, Thornton y sus colegas postularon que el proceso de *atomic peening*, induce un daño en la superficie, ya sea durante el bombardeo directo de átomos de alta energía o durante el retroceso de átomos y es la causa principal de estrés intrínseco compresivo. También es interesante observar que la presión de gas de argón a la que la transición de estrés intrínseco pasa de ser compresivo a tensivo se correlaciona directamente con la masa atómica del material depositado, un aumento de la masa atómica conduce a un aumento de la presión de gas a la que el estrés cambia de compresivo a tensivo. Se cree que el atrapamiento de argón en la película contribuye a la acumulación de estrés intrínseco, sin embargo, no se lo considera el mecanismo principal. Aunque el mecanismo subyacente a la evolución del estrés compresivo en películas delgadas depositadas por pulverización catódica permanece en gran parte inexplorado, aun así, el efecto *atomic peening* de superficies es considerado comúnmente como la fuente principal del estrés intrínseco y como la razón principal del proceso de generación de estrés que está diferenciado del encontrado en películas depositadas por vapor [28].

## 1.8 Método de curvatura de obleas de silicio

Un método conveniente para estudiar el estrés  $\sigma$  de las películas es el conocido “método de curvatura” y que consiste en depositar las películas sobre un sustrato este generalmente es una oblea de silicio y observar la variación en su curvatura a consecuencia del estrés que se genera en la película [28-29]. La presencia de un estrés biaxial en la película delgada, depositada sobre un sustrato hará que el sustrato se flexione, la medición de esa curvatura permite determinar el estrés en la película. Se supone que la deformación de desajuste elástico incompatible con respecto al sustrato, asociado al estrés, es una extensión o compresión isotrópica en el plano de la interfaz, y se considera al sustrato como un sólido elástico isotrópico. Debido a que la película ejerce una fuerza en un lado del sustrato ver esquema de la figura 1.9 y 1.10, el sustrato se dobla con una curvatura  $1/R$  proporcional al producto  $\sigma_f h_f$ , donde  $\sigma_f$  es la estrés en la película y  $h_f$  es el espesor de la película, entonces

la fórmula de Stoney será aplicable, para ello debe existir la condición que el espesor del sustrato sea muy grande comparado con el espesor de la película y además este espesor debe ser muy delgado de tal manera que pueda curvarse a consecuencia del estrés en la película [30]. La ecuación (1) es una expresión de la fórmula de Stoney (Stoney 1909).

$$\frac{1}{R} = \frac{6f}{M_S h_s^2} \quad (1)$$

$1/R$  indica la curvatura o también es la inversa del radio de curvatura  $R$  de la oblea debido a la presencia de la película en un estado estresado. Al término  $M_S = \frac{E_s}{1-\nu_s}$  es llamado módulo biaxial del material en este caso el sustrato y define sus propiedades elásticas como el módulo de Young  $E_s$  y la razón de Poisson  $\nu_s$ . y el espesor del sustrato está dado por  $h_s$ . Debido a que  $f$  tiene unidades de fuerza/longitud ecuación (2) [31]. El valor del estrés se calcula como la fuerza por unidad de longitud dividido por el espesor de la película, ecuación (3).

$$f = \sigma_f h_f \quad (2)$$

$$\sigma_f = \frac{f}{h_f} \quad (3)$$

Reemplazando en la ecuación de Stoney ec. 1 se tiene:

$$\sigma_f = \frac{M_S h_s^2}{6h_f} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (4)$$

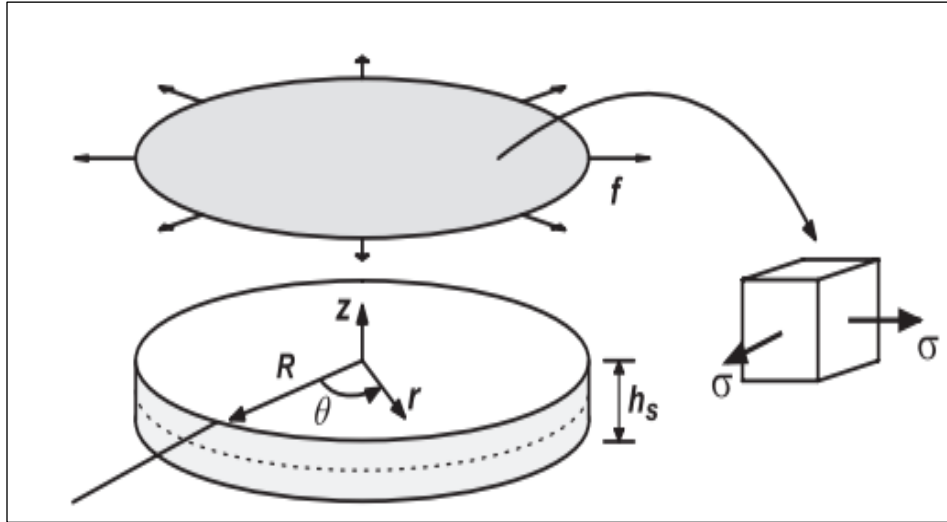


Figura 1.9 Esquema de una película y un sustrato separados, con una distribución de fuerza  $f$  que actúa sobre el borde de la película. Esta fuerza da lugar a un estado de estrés equi-biaxial en cada punto de la película; generando un estrés de magnitud  $\sigma$ , que se ilustra en el lado derecho. Gráfico extraído de L.B Freund [28].

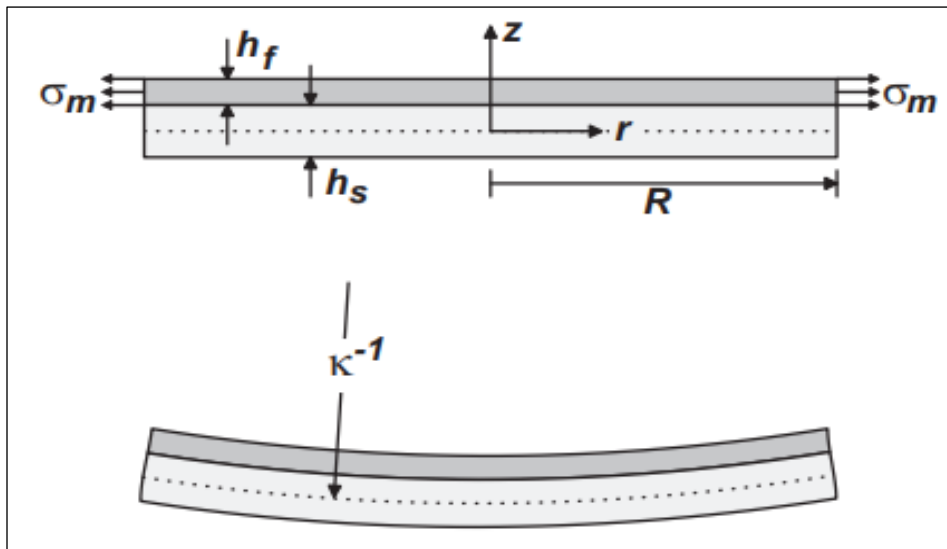


Figura 1.10 En el diagrama superior se muestra el desajuste elástico sostenido externamente por la tracción aplicada  $\sigma_m$ , se observa que no hay interacción entre la película y el sustrato. En el diagrama inferior muestra la tracción aplicada externamente la cual somete a deformación la película y por lo tanto se induce una curvatura en el sustrato. Gráfico extraído de L.B. Freund [28]

Dado que el sustrato original no es generalmente plano, es esencial medir las radios de curvatura de sustrato  $R_0$  y  $R$  antes y después de la deposición de la película, respectivamente. El uso de la fórmula Stoney, proporciona el estrés promedio de la película en términos de los valores medidos de los radios de curvatura del sustrato como se muestra en la ecuación

(4). Varias versiones de la ecuación de Stoney existen, dependiendo del tipo de sustrato las componentes de los tensores de estrés y deformación elástica en los ejes cúbicos del cristal se hallan relacionados a través de sus constantes elásticas. Para obleas de Si (100), la ecuación de Stoney es:

$$\sigma_f h_f = \frac{h_s^2}{6(S_{11}-S_{12})} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (5)$$

$S_{11}$  y  $S_{12}$  son los elementos de tensor de complianza del silicio (001) y al factor  $1/(S_{11} + S_{12})$  es el módulo biaxial del silicio (001), cuyo valor numérico es  $1.803 \times 10^{11}$  Pa [29].

## CAPÍTULO II

### TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

El presente capítulo se describe la construcción de sistema de curvatura de obleas de silicio, así como los equipos utilizados para la caracterización de las películas y el fundamento físico de cada técnica instrumental.

#### **2.1 Sistema de curvatura de obleas de silicio**

Como parte principal de la tesis se ha implementado un sistema mejorado, que permite determinar la variación de curvatura de las películas recubiertas sobre obleas de silicio a partir de la deflexión de dos rayos láser paralelos que son reflejados por el sustrato y dirigidos hacia una pantalla de modo que los cambios de la flexión del sustrato se pueden calcular a partir de los cambios de la distancia de los rayos láser que inciden en la pantalla.

El sistema consiste en dos fuentes de láser de Helio Neón (potencia  $<1\text{mW}$ ) que emiten dos haces de luz que pasan a ser colimados por un par de lentes convergentes cada uno, con el fin de conseguir el menor tamaño de *spot* en la pantalla, estos rayos son desviados cada uno por dos *beams splitter*, luego llegan a un espejo semitransparente que permite que el 50% de cada uno atraviese la oblea de silicio, en puntos tales que sean simétricos y separados una distancia de 30mm (considerando las dimensiones propias del sustrato). Los rayos después de ser reflejados por la oblea en el espejo semitransparente se dirigen hacia la pantalla ubicada a 3.75m de la oblea ver esquema de la figura 2.1. Ya en la pantalla la distancia entre los dos rayos láser o la distancia entre los spots se mide con un calibrador vernier digital del cual se suspende una aguja que se desplaza como en la figura 2.3. El vernier está sujeta a la pantalla de tal manera que solo la aguja pueda ser desplazada



cuando el vernier se ajusta a cero, y así medir la distancia entre los spots. La figura 2.2 muestra el montaje experimental del sistema.

En la construcción del sistema se ha buscado minimizar errores, tales como buena alineación del láser, aislar el sistema de cualquier tipo de movimiento que altere las medidas, en la configuración experimental, la plataforma que soporta el sistema se fija a una base de acero para evitar movimientos bruscos y los beams splitter han sido acoplados sobre una plataforma de vidrio plana lo cual lo sostiene. Se utilizaron barras de aluminio acopladas a accesorios ópticos para sostener las lentes y las fuentes de láser. En la configuración de la figura 2.2 se muestra los beams splitter y el espejo semitransparente, así como la distancia de 30 mm a la que están separados inicialmente los rayos láser.

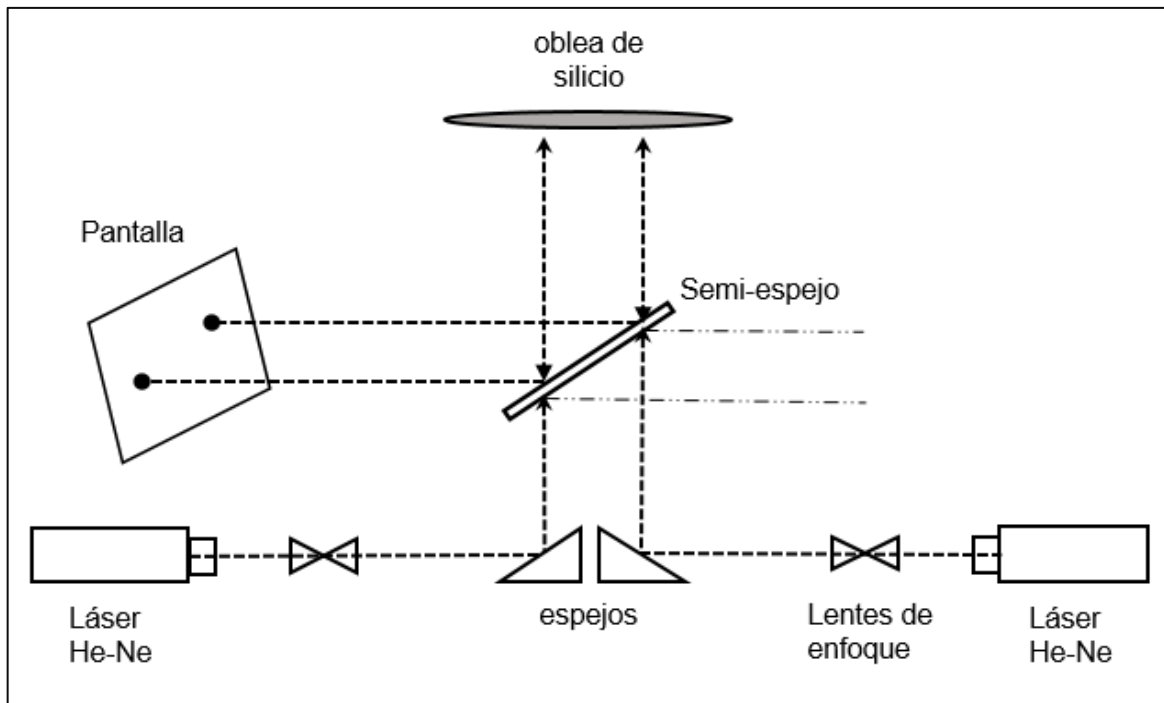


Figura 2.1 Diagrama esquemático del sistema de curvatura de obleas de silicio

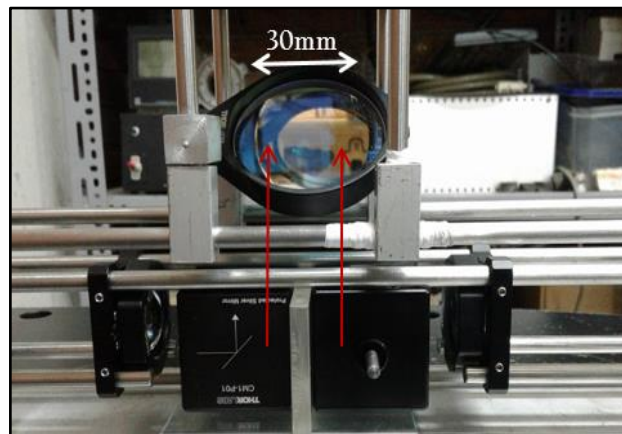
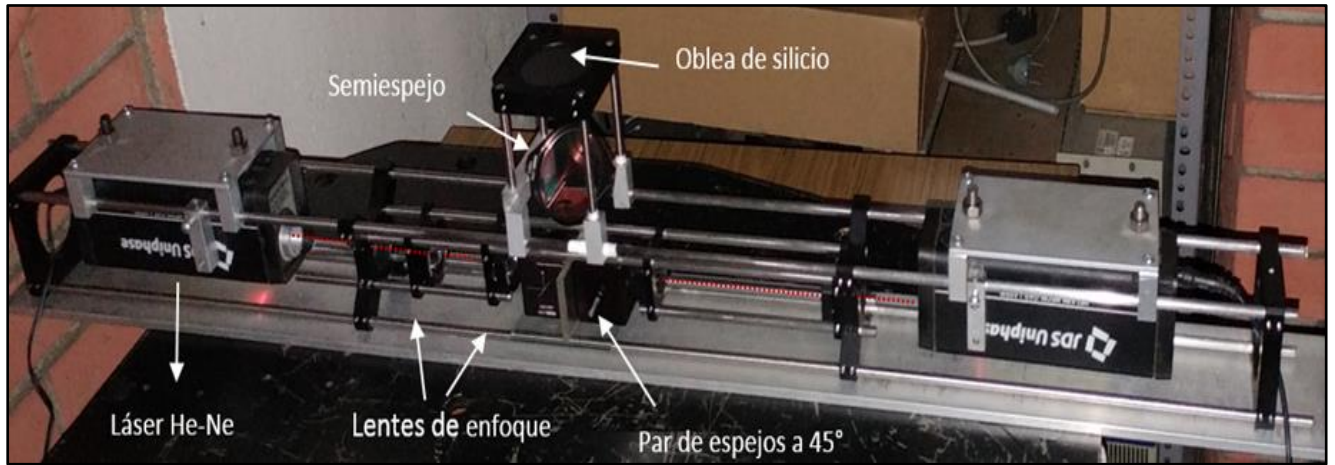


Figura 2.2 Montaje experimental del Sistema de curvatura de obleas de silicio.

La figura 2.4 muestra la separación de puntos de los láseres para una película de titanio depositado sobre un sustrato de silicio y donde podemos observar que la separación aumentó de 25.08mm a 75.48mm.

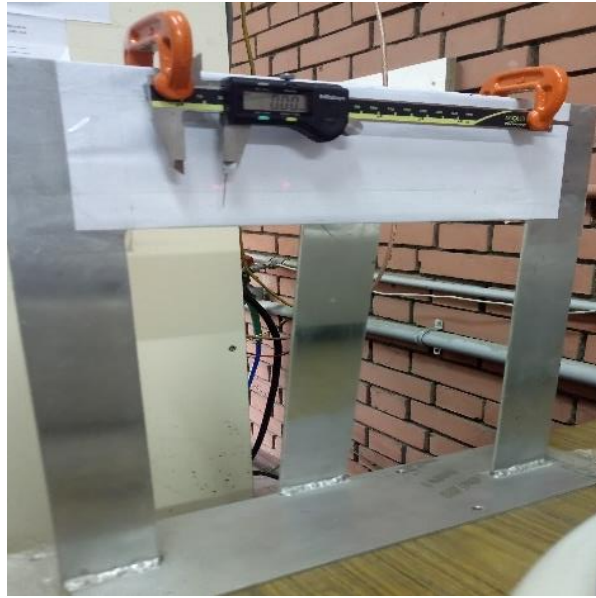


Figura 2.3 Pantalla donde se mide el spot de la oblea

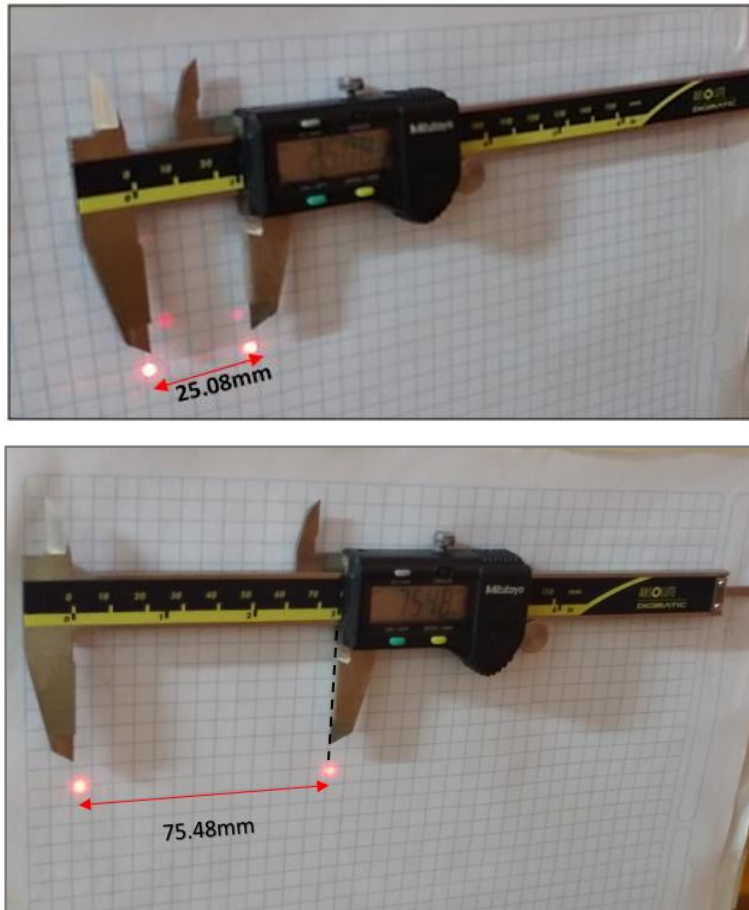


Figura 2.4 Separación de los puntos láser en una película de Titanio. Vista superior: antes del recubrimiento. Vista inferior: después del recubrimiento.

Para determinar el cambio de curvatura, la curvatura de la oblea debe medirse antes y después de la deposición de la película. Para el caso ideal en el que los rayos láser deberían ser exactamente paralelos y su separación sea 30 mm (antes de llegar a la oblea), el cálculo de la curvatura  $1/R$ , se encuentra de la relación de las longitudes: “L” que es la distancia de la oblea a la pantalla, la longitud focal, la distancia del spot medidos en la pantalla “d” y “d<sub>0</sub>” que es la distancia entre los rayos láser antes de llegar a la oblea.

De la óptica geométrica se sabe que los rayos paralelos incidentes sobre una superficie curva se cruzan en el foco F, y la longitud focal es igual a la mitad del radio R, tal como se muestra en el esquema de la figura 2.5 De donde se tiene la relación ecuación (6)

$$\frac{d}{\left(\frac{R}{2}-L\right)} = \frac{d_0}{\frac{R}{2}} \quad (6)$$

La curvatura se expresa como:

$$\frac{1}{R} = \frac{d_0-d}{2d_0L} \quad (7)$$

Ya que la alineación puede cambiar con el tiempo, debido a la sensibilidad del sistema ésta desalineación puede corregirse comparando las distancias de los spots para la oblea “d” con la distancia del spot de un espejo ópticamente plano “d<sub>espejo</sub>”.

$$\frac{1}{R} = \frac{d_{espejo}-d}{2d_0L} \quad (8)$$

De la ecuación (8) podemos identificar:

$1/R$ : curvatura

d<sub>espejo</sub>: distancia del spot del espejo plano, en la pantalla (mm)

d: distancia del spot de la oblea o del spot de la película en la pantalla (mm)

d<sub>0</sub>: distancia de los puntos láser (antes de llegar a la oblea o a la película en mm)

L: distancia de la oblea a la pantalla (m)

Los valores de  $d_0$  y  $L$  son constantes e igual a 30mm y 3.75m respectivamente.

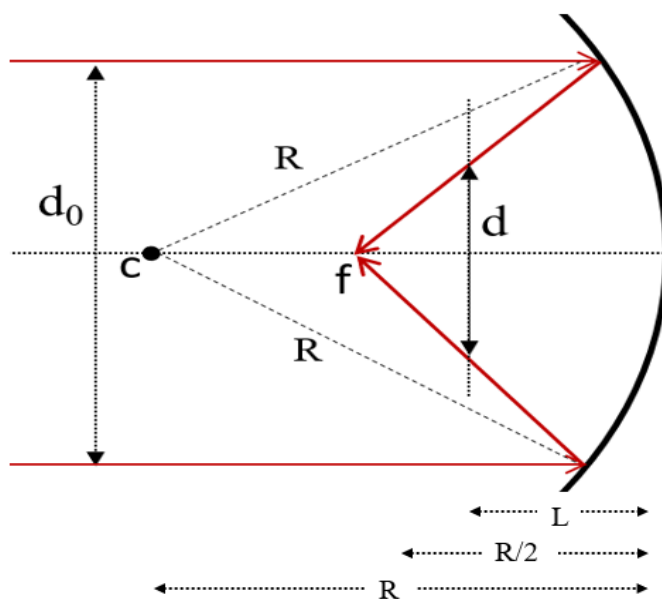


Figura 2.5 Esquema de la trayectoria de los rayos láser y las longitudes relevantes para el cálculo de la curvatura.

## 2.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica empleada para el análisis cuantitativo de prácticamente cualquier material, ya sea orgánico o inorgánico. Sus principales ventajas radican en que no es necesaria ninguna preparación de la muestra a estudiar y que se trata de un proceso no destructivo. El fundamento físico de la técnica está basado en el efecto Raman, consistente en la dispersión inelástica de una fracción de la luz incidente en la muestra, la cual sufre entonces un cambio de frecuencia debido al intercambio de energía con la materia en dicha colisión, según la ecuación de energía de los fotones:

$$\Delta E = h\nu \quad (9)$$

Donde  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  la frecuencia de la luz incidente. El procedimiento de medida es el siguiente: un haz de luz monocromático, de frecuencia  $\nu_0$ , incide sobre la muestra, dispersándose de manera elástica (dispersión Rayleigh) en su mayor parte, pero existiendo una cantidad de luz que ha sido dispersada inelásticamente (llamada dispersión

Raman), y por tanto presenta un cambio en su frecuencia. Estos cambios en la frecuencia son característicos de la naturaleza química y del estado físico de la muestra, y por tanto son los datos que permiten identificar distintos compuestos y características moleculares. Microscópicamente, este efecto se puede describir como una excitación de la nube electrónica de la molécula debido a la interacción con el fotón incidente. Este provoca que la excitación de la molécula a un estado excitado virtual luego emite otro fotón para regresar al estado fundamental. Sin embargo, si el choque ha sido inelástico y se ha perdido o ganado energía, la molécula no volverá exactamente al mismo estado, sino que se encontrará en un estado rotacional o vibracional distinto de la inicial. La diferencia de energía entre estos estados es lo que modifica la frecuencia del fotón emitido (según la ecuación 9).

Según la frecuencia de los fotones dispersados, se pueden distinguir los casos representados gráficamente en la figura 2.6. En la dispersión Rayleigh la frecuencia del fotón incidente y emitido es la misma como consecuencia no existe variación energética. En la dispersión Raman Stokes la frecuencia del fotón emitido es menor, esto quiere decir que ha transferido energía a la molécula, así esta se encuentra en un estado vibracional superior al del estado fundamental. En la dispersión Raman Anti Stokes, la frecuencia del fotón emitido es mayor, es decir, la molécula no se encontraba inicialmente en el estado fundamental, ya que al proporcionar energía al fotón decae a un estado de mínima energía. Se conoce que a temperatura ambiente existen más moléculas en estado fundamental, entonces va ser más intensa la señal por Raman Stokes.

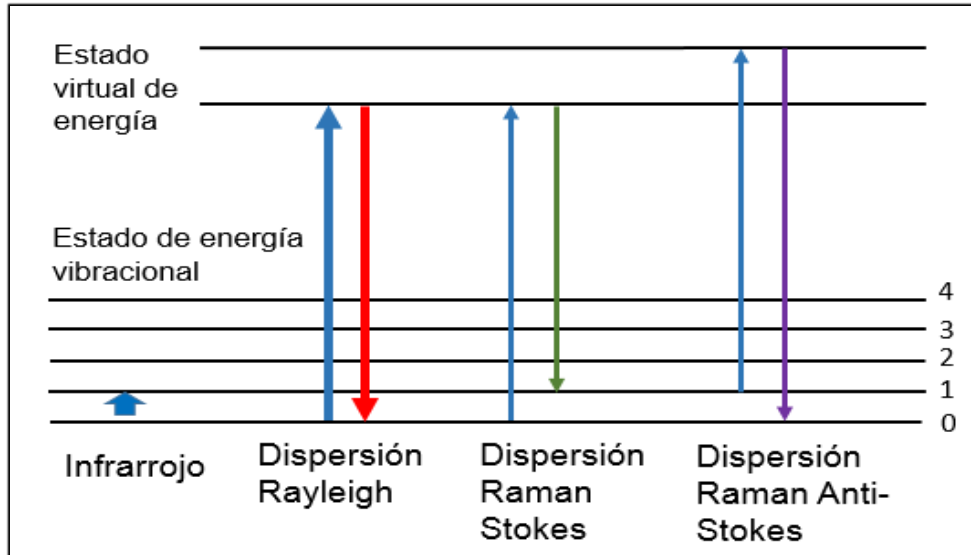


Figura 2.6 Representación energética de las diferentes posibilidades de dispersión al incidir un fotón sobre una muestra (Extraído de [http://www.linan-ipicyt.mx/Micro\\_Raman\\_Renisahw.html](http://www.linan-ipicyt.mx/Micro_Raman_Renisahw.html)).

Esta técnica es muy utilizada en la caracterización de materiales de carbono, pues es capaz de detectar pequeños cambios en la morfología estructural permitiendo obtener información de la presencia de enlace partiendo de la intensidad de la banda D (desorden) y la banda G (grafito) característicos en un espectro Raman de materiales tipo DLC [32,33,34]. Usualmente la información obtenida por el espectrómetro Raman viene acompañada por distintas señales de ruido siendo la más importante la fluorescencia, razón por la cual se necesita generalmente, una sustracción lineal comprendida entre  $1000\text{cm}^{-1}$  y  $1800\text{cm}^{-1}$  para eliminar el efecto de fluorescencia en el espectro. Y se realiza una deconvolución tipo gaussiana para descomponer el espectro de la muestra en dos bandas “D” y “G” ver Figura 2.7. La banda D relación con estructuras cerradas de hibridaciones  $sp^2$  y aparecen en aproximadamente  $1350\text{cm}^{-1}$  por otro lado la banda G relacionada a estructuras cerradas o abiertas  $sp^2$  entre  $1580\text{--}1600\text{cm}^{-1}$ . Algunas de las propiedades mecánicas, estructurales y tribológicas de estas películas amorfas tienen una fuerte dependencia de la posición, ancho, forma e intensidad de estas bandas, además de la razón de intensidades  $I_D/I_G$  [32,44].

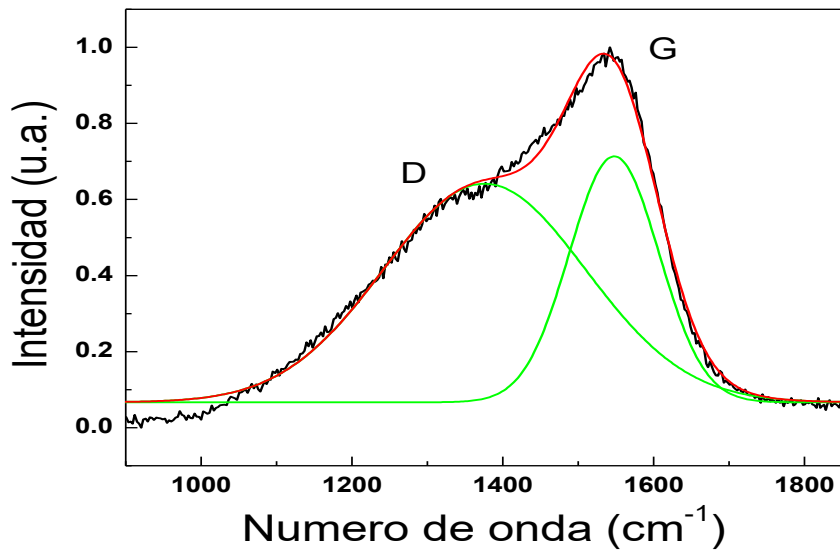


Figura 2.7 Deconvolución de un espectro Raman Stokes en las bandas D y G, para una película de Ti-DLC.

En la caracterización de las películas de Ti-DLC, los espectros Raman han sido obtenidos del microscopio RAMAN XPLORE ONE, en la Universidad Nacional de Ingeniería, Para este estudio se ha utilizado como fuente de excitación Laser verde con longitud de onda 532 nm. El microscopio incorporado realizó un barrido a la muestra la cual fue medida en el rango de frecuencias de vibración desde 200 a 2200 cm<sup>-1</sup>. En la figura 2.8 se muestra el equipo utilizado para la obtención de los espectros Raman.



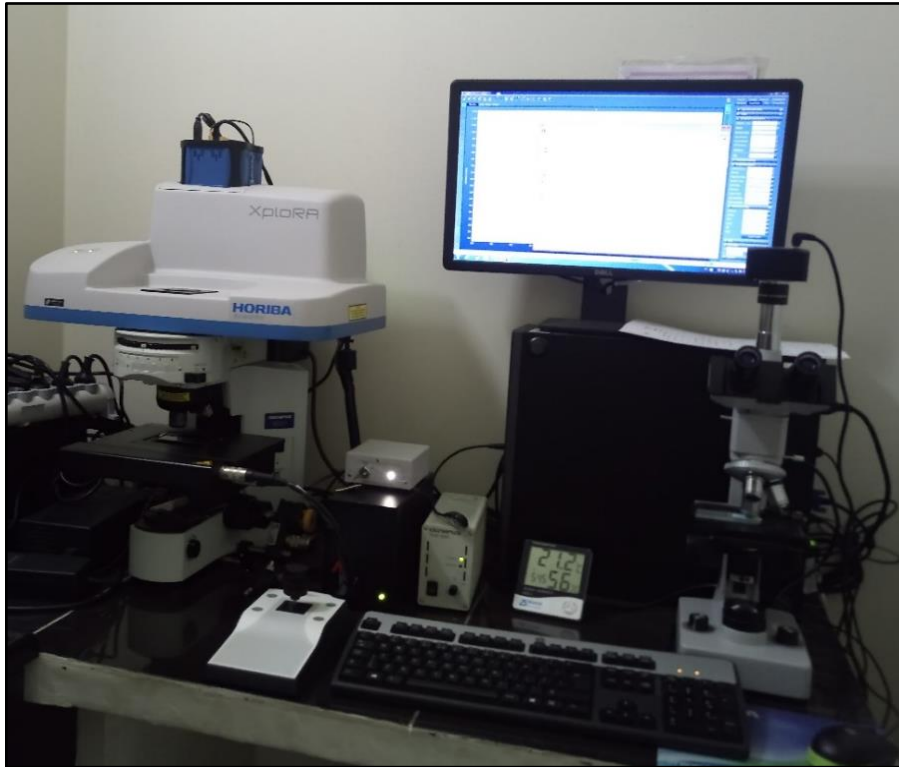


Figura 2.8 Equipo de Espectroscopia Raman HORIBA XPLORA. Laboratorio de Química Facultad de Ciencias de la UNI.

### 2.3 Espectroscopía de electrones Auger

La espectroscopía de electrones Auger (*AES Auger Electron Spectroscopy*) es una técnica no destructiva útil para analizar la composición de las capas superficiales de una muestra utilizando la emisión de electrones de baja energía. Se fundamenta en la detección y análisis de los electrones característicos que son emitidos resultado de un proceso de relajación que sigue a la excitación de los niveles próximos del núcleo, provocado por una fuente de radiación de rayos X o de electrones con energía en el rango de 2-10keV. Cuando este haz incide en la superficie de la muestra, los átomos liberan un electrón de su capa interna (generación de hueco) en este caso la capa K; como el átomo alcanza un nivel excitado, se relajará a un estado fundamental. Dos de los mecanismos más útiles para relajar la excitación del átomo son la emisión Auger y la emisión de rayos x. En el primer caso, un electrón de las capas superiores (por ejemplo, un nivel L) cae y llena el hueco generado, el total de energía liberada en el proceso, es absorbida por otro electrón en alguna de las capas superiores. Con la energía adquirida de esta manera, este último electrón es emitido del

átomo con una energía característica (electrón Auger), como lo muestra el esquema en la figura 2.9. En el segundo caso un electrón en un nivel superior llena el hueco con la emisión de un fotón de rayos X. La energía cinética del electrón expulsado depende solo de tres niveles de energía involucrados y es independiente de la energía del haz primario, suponiendo que el haz primario de electrones tiene suficiente energía para causar la ionización inicial [35].

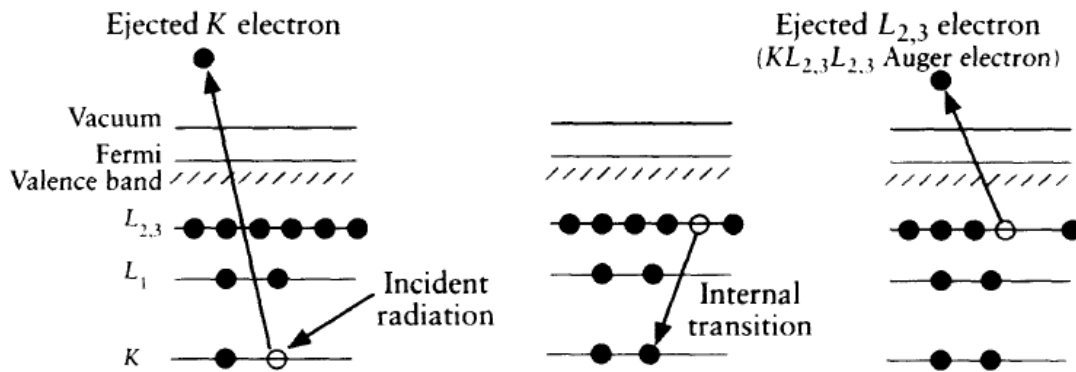


Figura 2.9 Esquema representando el proceso de la relajación de un átomo ionizado por la emisión de un electrón Auger  $KL_{2,3}L_{2,3}$ , tres términos son requeridos uno para cada uno de los electrones involucrados [36].

En el proceso de emisión de electrones Auger se tiene la participación de 3 electrones dejando al átomo doblemente ionizado, es por esta razón que no se puede analizar los elementos como el hidrógeno y el helio. Uno de los inconvenientes en este tipo de análisis es el tipo de muestra, para materiales aislantes en los que se producen fenómenos de acumulación de carga, lo que conlleva a la aparición de campos eléctricos que desplazan el espectro de los electrones Auger, haciendo difícil la identificación de los picos en el análisis de muestras aislantes, la variación de en esta carga neta provoca variación de potencial en la superficie, produciendo modificaciones en la energía cinética del electrón Auger.

Debido a que cada elemento químico, a partir del Li, tiene un espectro Auger característico, al medir la energía cinética y la intensidad de los picos de la función de distribución de electrones Auger, se puede identificar cada uno de los elementos que componen la superficie del material y se puede determinar la concentración atómica lo que permite realizar un análisis químico cualitativo y cuantitativo [37]. La emisión de electrones Auger ocurre simultáneamente con la emisión de otros electrones, denominados electrones

secundarios, que abarcan toda la gama de energías cinéticas posibles en el proceso. Estos electrones secundarios constituyen un fondo (*background*), sobre el cual se superponen los provenientes de la transición Auger. El diseño de dispositivos experimentales para registrar la distribución de energía de los electrones emitidos ha permitido separar convenientemente a los electrones Auger del resto. Una forma muy efectiva de hacerlo es tomando la derivada de la curva  $N(E)$  vs  $E$ , lo que permite eliminar el fondo constante. Si todos los electrones Auger salieran del material sin pérdida de energía, los picos serían sumamente estrechos, pero, debido a los choques por pérdida de energía los picos se engrosan.

El análisis de la muestra es llevado a cabo en una cámara de vacío en condiciones de ultra vacío (aprox.  $10^{-9}$  mbar), la muestra es colocada en un portamuestra de aluminio usando una pintura de carbono para mejorar el contacto con esta y evitar posibles cargas durante el análisis, la muestra se introduce en una pre-cámara la que ha sido previamente evacuada, se procede a la limpieza de la muestra durante 2 horas, la limpieza se logra impactando átomos de argón con energías de aproximadamente 1500 eV y corriente de  $10^{-6}$  A, desde un cañón de iones de argón, con una corriente de 5 mA, la pre-cámara es evacuada a una presión de argón de aproximadamente  $8 \times 10^{-5}$  mbar, estos iones extraen material de la muestra, la distribución de energía de los electrones emitidos (electrones Auger) es medida a través de un espectrómetro. El equipo lleva incorporado un detector, en el que son colectados los electrones emitidos a través de un analizador cilíndrico (CMA) cuyo voltaje está modulado por una señal de pequeña amplitud de tipo sinusoidal (1,25 V) con 1,6 kHz de frecuencia. Luego la señal es amplificada en un CEM (*Channel Electron Multiplier*) para posteriormente llegar a un amplificador *lock-in* (Princeton Applied Research 128 A), en cual hace posible la sintonización al primer armónico (primera derivada de la señal). Esta señal pasa a ser convertida a cuentas con resolución de 12 bits, en un adquisidor de datos conectado a la computadora de esta manera se obtiene el espectro de la derivada  $dN(E)/dE$ .

A partir de la señal Auger se puede obtener información de la composición química de las primeras capas atómicas superficiales de la muestra. Este análisis cuantitativo depende de la concentración promedio del elemento y de cómo se encuentra distribuido dentro de las primeras capas atómicas en la superficie. La figura 2.10 muestra el equipo utilizado para el análisis.



Figura 2.10 Equipo usado para la detección de electrones Auger. Laboratorio de Sputtering de la Facultad de Ciencias de la UNI.

El cálculo de la concentración atómica de cada elemento presente en la superficie de la muestra se obtiene según la ecuación (10):

$$C_i = \frac{I_i/S_i}{\sum_{j=1}^n I_j/S_j} \quad (10)$$

Dónde:  $I_x$  es la intensidad pico a pico de la señal Auger,  $S_x$  es la sensibilidad relativa de elemento puro y  $n$  es el número de componentes, este se considera un método semicuantitativo [38].

## 2.4 Nanoindentación

La prueba de indentación es un método que consiste esencialmente en someter a deformación controlada un material cuyas propiedades mecánicas, como el módulo de elasticidad y la dureza, no se conocen; con ayuda de un indentador más duro hecho de un material del que sí se conocen tales propiedades [39]. Una medida de indentación se convierte en nanoindentación cuando el tamaño de la huella residual es demasiado pequeño para ser resuelta con precisión mediante microscopía óptica. Esto sucede habitualmente en medidas de dureza de capas finas donde es necesario usar cargas muy bajas (décimas de mN) para evitar la influencia de sustrato. Generalmente, se acepta el criterio de que el indentador no debe penetrar más de un 10% en el espesor de la capa para evitar la influencia del sustrato en el valor de dureza de la propia película. La medida de nanoindentación implica un registro continuo del desplazamiento del indentador (profundidad) y de la carga aplicada y se miden tanto la carga aplicada como el desplazamiento del material, lo que permite calcular sus propiedades mecánicas, como el módulo de elasticidad y la dureza. [40]. En estos ensayos, el área de contacto es inferida a partir de los datos de carga y desplazamiento y de la geometría del indentador empleado. La curva carga-descarga vs desplazamiento obtenida permite calcular la dureza.

En la figura 2.11 se muestra la curva típica de un ensayo de nanoindentación así como los parámetros más importantes para la obtención del área de contacto a carga. La dureza y módulo de elasticidad se calcula recurriendo al modelo de Oliver y Pharr; tomando en cuenta la ecuación (11), las ecuaciones (12), (13) (14) y (15).

$$H = \frac{F}{A} \quad (11)$$

$$E^* = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (12)$$

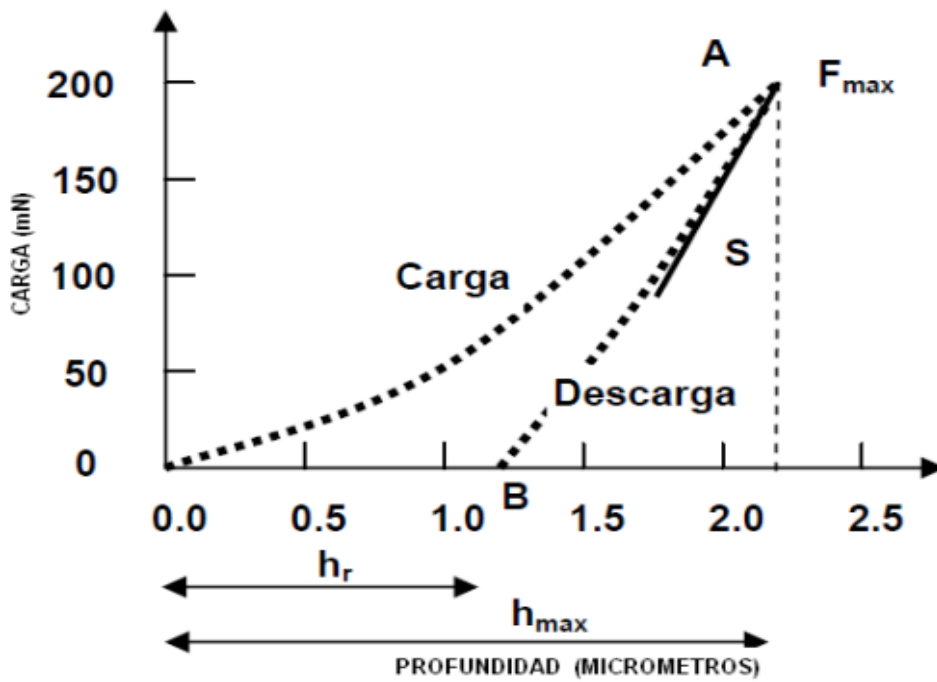


Figura 2.11 Curva carga – descarga para un recubrimiento.

La curva de descarga depende del tipo de deformación, si se trata de una deformación elástica la curva de descarga es igual a la de carga, en cambio, si la deformación es elastoplástica la curva de descarga es diferente de la carga. Oliver y Pharr relacionan la carga “P”, con el desplazamiento “h” (ecuación 13).

$$S = \left(\frac{dP}{dh}\right)_{h=h_{max}} \quad (13)$$

La profundidad de contacto es:

$$h_c = h_{max} - \beta \frac{P_{max}}{S} \quad (14)$$

$h_c$  es la profundidad de contacto lograda durante la aplicación de la carga máxima.

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu}{E} + \frac{1-\nu_i}{E_i} \quad (15)$$

Donde H es la dureza del recubrimiento, P es la carga aplicada, A el área proyectada por el indentador,  $E^*$  es el módulo de elasticidad reducido, que se encuentra en función del

módulo de elasticidad del recubrimiento  $E$  y del diamante  $E_i$  (114 GPa) y sus módulos de Poisson  $\nu$  y  $\nu_i$  respectivamente (ecuación 8) ambos conocidos (0.07 diamante y 0.25 para materiales cerámicos) siendo  $\beta$  la constante del indentador (1.005 para un indentador Berkovich) [40]; y  $S$  es la pendiente de la curva de descarga (rigidez de contacto). Para determinar el área en función de la profundidad residual  $h_r$  también llamada profundidad final (función de área), se realizan indentaciones a diferentes cargas.

El equipo utilizado para esta caracterización consta de un nanoindentador marca Hysitron TI900, el cual usa una punta de diamante tipo Berkovich (ver figura 2.12), además el equipo cuenta con un sistema de enfriamiento/calentamiento que permite nanocaracterizar el material a temperaturas de  $-20^{\circ}\text{C}$  a  $200^{\circ}\text{C}$ . El nanoindentador se aplica perpendicular a la muestra bajo la acción de una carga de  $2000\mu\text{N}$ , durante 26 segundos se realizan 36 mediciones sobre la superficie de la muestra. El proceso de medida se hace de forma automatizada mediante un computador PC y un software, permitiendo la programación de todos los parámetros de control, calibración y presentación de resultados. La figura 2.13 muestra el interior del equipo y en la figura 2.14 se puede apreciar la vista exterior, así como el laboratorio donde se realizaron las medidas.

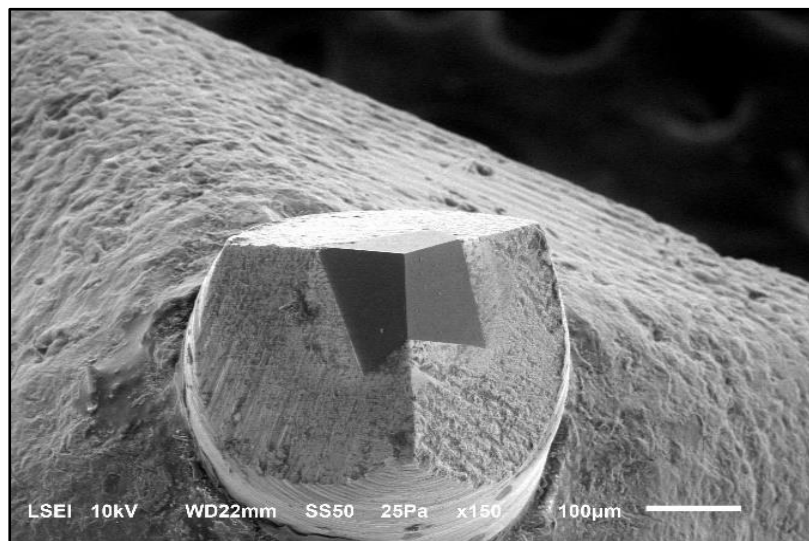


Figura 2.12 Punta de diamante del nanoindentador HYSITRON TI900 Micrografía SEM tomada en el laboratorio del Centro de Biomateriales y Nanotecnología, Universidad del Bío Bío.

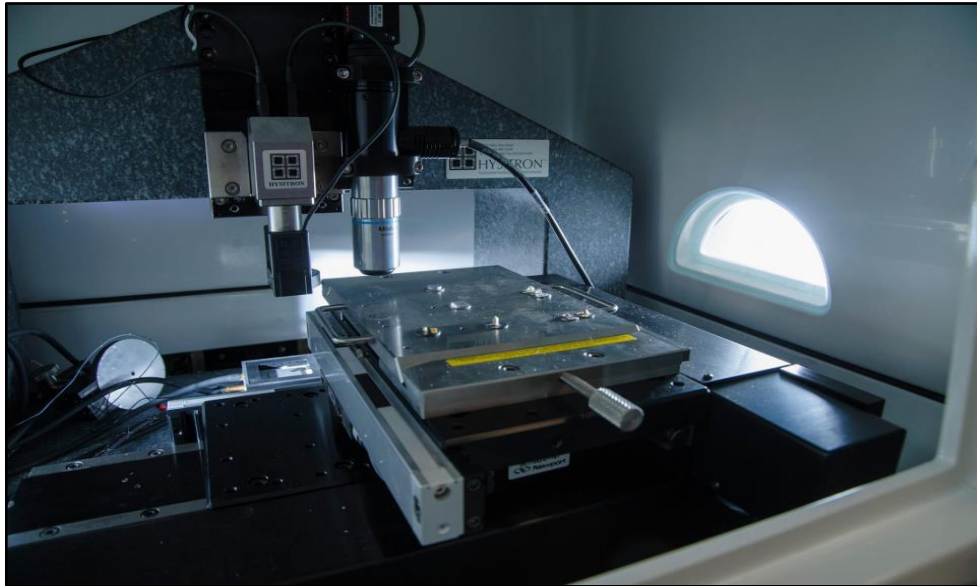


Figura 2.13 Vista interior del nanoindentador, colocación de la muestra.



Figura 2.14 Nanoindentador HYCITRON del laboratorio de Centro de Biomateriales y Nanotecnología Universidad del Bio Bio.



## CAPÍTULO III

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El presente capítulo se describe la metodología utilizada para la producción de las películas delgadas.

#### 3.1 Sistema sputtering

Las películas fueron producidas por la técnica magnetron sputtering. El equipo utilizado para la producción de películas delgadas consta de una cámara de vacío de acero inoxidable, con un magnetron con blanco de titanio de 2" de diámetro (ver figura 3.1). Para la evacuación del aire dentro de la cámara se usa un sistema de vacío constituido por una bomba mecánica y turbomolecular para lograr un alto vacío dentro de la cámara del orden  $10^{-6}$  mbar. Como fuente de potencia se utilizó una fuente construida en el laboratorio que no es más que un rectificador de onda completa de potencia DC (corriente directa), un controlador de flujo de gas argón y acetileno, una fuente de voltaje bias, aplicado sobre el sustrato, se emplearon voltajes desde 0 a -80 V, durante el tiempo de producción del recubrimiento. No se suministró calor al sustrato (temperatura *as-deposited*). En la figura 3.2 se observa la instrumentación utilizada para la producción de las películas. Se utilizaron obleas de silicio con dirección cristalográfica (100) como sustratos, de 2" de diámetro y espesor 256-306  $\mu\text{m}$ , considerando además que estos son los sustratos más citados en la literatura. Las obleas fueron colocadas dentro de la cámara en un portasustrato, ubicado a 7 cm de altura respecto al blanco. Se utilizó como blanco, un disco circular de titanio de 2" de diámetro y 99.99 % de pureza, lo que constituye el material metálico.



Figura 3.1 Vista exterior de la cámara de vacío, mostrada a la derecha, a la izquierda: un blanco de titanio dispuesto en el magnetron sputtering (diseñado y construido en el Laboratorio).



Figura 3.2 Instrumentos y equipos usados en el sistema sputtering.

## **3.2 Proceso de producción de películas delgadas**

La metodología para la producción de las películas delgadas consta de tres etapas la primera la limpieza de la cámara de deposición, la segunda consiste en la producción de las películas (proceso de deposición) y en ella un trabajo de exploración en el que se necesitaba encontrar los parámetros óptimos para obtener las películas Ti-DLC, es la etapa en la que además no se tienen bien definidas las variables del proceso, y en donde se realizaron cálculos de la tasa de depósito de las películas. La tercera etapa ya toma en cuenta las variables identificadas en la etapa anterior.

### **3.2.1 Limpieza de la cámara antes del recubrimiento**

La limpieza dentro de la cámara es uno de los pasos fundamentales en la producción de películas delgadas, ya que permite la disminución de impurezas presentes en la película. Como primer paso se lleva a la cámara a un primer vacío, esto se logra haciendo funcionar la bomba mecánica por unos minutos con el propósito de extraer el gas del interior de la cámara, observamos en el *display* del medidor de presión que ésta desciende hasta un valor aproximado de  $10^{-2}$  mbar. Luego se enciende la bomba turbomolecular, la que es capaz de generar un vacío mucho más alto llegando a valores de  $1 \times 10^{-5}$  mbar. Es recomendable calentar la cámara, para conseguir que se incremente la temperatura dentro de la cámara y así dar lugar al proceso de desorción, para acelerar la evaporación de presencia agua en el interior de la cámara, durante el proceso de desorción la presión en la cámara aumentará en un primer momento, después disminuirá al enfriarse y así hará más efectivo la limpieza de impurezas.

### **3.2.2 Caracterización de la tasa de depósito de las películas producidas**

Debido a la influencia de la potencia en la producción de las películas, se hizo pertinente estudiar los cambios presentados en las tasas de depósito de las películas con las variaciones de corriente entre 150 y 200 mA y el tiempo de producción entre 30, 60 y 90 minutos, para lo cual se midieron las masas de las películas con la ayuda de una balanza analógica con

sensibilidad 0.01mg. y se procedió a encontrar el espesor de las películas. Las tasas de deposición permitieron comparar el espesor de los recubrimientos a un determinado tiempo, un parámetro importante para realizar los posteriores procesos de caracterización en las películas delgadas. Esta parte del trabajo de tesis de la búsqueda e identificación de las variables en la deposición, de acuerdo con la literatura consultada y el equipo de deposición disponible, nos permitió encontrar los siguientes parámetros a controlar:

- Potencias en los blancos a través de la corriente empleada
- Presión de trabajo
- Presión base
- Flujo de gas argón y acetileno
- Distancia blanco-sustrato
- Voltaje de bias

### **3.2.3 Producción de películas Ti-DLC con flujo variable de gas acetileno**

Teniendo en cuenta pruebas previas realizadas en el laboratorio y algunas referencias importantes de valores de flujo de gas se determinaron para este primer conjunto de muestras, rangos de valores de flujo de gas acetileno de 0.3, 0.5, 0.7 y 0.9 sccm, mientras se mantuvo constante el flujo del gas argón a 6.0 sccm. La corriente se mantuvo a 150mA para todas las películas, no se suministró calor al sustrato (temperatura as-deposited), y no se polarizó el sustrato, el tiempo de producción de las películas se fijó a 90 minutos.

### **3.2.4 Producción de películas Ti-DLC con aplicación de voltaje de bias al sustrato**

Las condiciones utilizadas en este segundo conjunto de muestras fueron las siguientes: 0.6 sccm para el gas argón y 0.5 sccm de acetileno para todas las películas. Todas las películas de este primer conjunto de muestras han sido producidas, usando una corriente de 150mA, y no se ha calentado el sustrato durante el recubrimiento. Debido a que se aplicaron polarizaciones de 0, -35, -50, -65 y -80V al sustrato (bias), resultaba útil agregar una capa de 10 minutos de titanio, para mejorar la adherencia al sustrato, en todas las películas de este

segundo conjunto, ya que, en ensayos previos, se observó el efecto de un voltaje de bias muy alto provocaba una baja adherencia en las películas como lo muestra la figura 3.4. El proceso de recubrimiento se realizó durante un tiempo de 90 minutos y las tablas 1 y 2 muestran los parámetros constantes y variables correspondientes a ambos conjuntos de muestras.

Tabla 1. Parámetros constantes reportados

Parámetros constantes	Nivel
Presión base (mbar)	$< 10^{-5}$
Presión de trabajo (mbar)	$10^{-3}$
Flujo de Argón (sccm)	6
Distancia blanco- sustrato (mm)	70
Corriente (mA)	150
Temperatura (°C)	65

Tabla 2. Parámetros variables reportados

Parámetros variables	Nivel inferior	Nivel superior
Flujo de acetileno (sccm)	0	0.9
Voltaje de bias (V)	0	-80



Figura 3.3 Imagen derecha: oblea de silicio usado como sustrato, en la imagen izquierda: una película de Titanio-DLC.

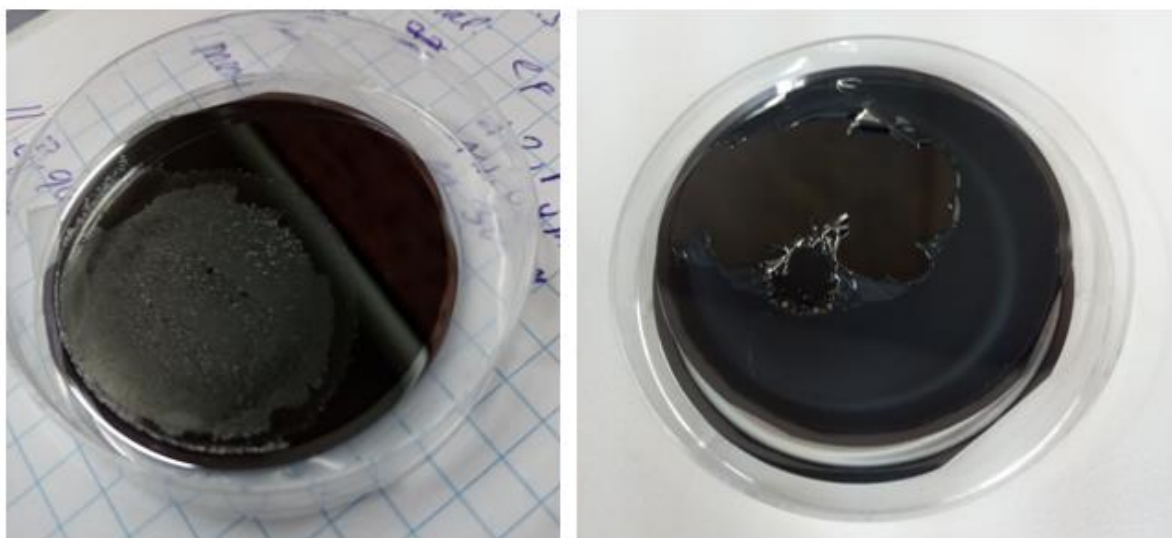


Figura 3.4 Imagen de dos películas de Ti-DLC en la cual se puede visualizar el efecto de un alto estrés la película, consecuencia de un voltaje de bias muy alto.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se presentan los resultados experimentales de la caracterización mecánica y estructural de las películas, con el fin de encontrar la influencia de la variación del flujo de gas acetileno y el efecto del voltaje de bias, las mismas que han sido descritas en el capítulo II, y hacemos una breve discusión de estos resultados.

#### **4.1 Estudio de estrés en películas de Ti-DLC en función del flujo de acetileno**

En esta primera parte de la investigación en la que la variación del flujo de gas acetileno fue controlado, para tratar de entender el efecto de los cambios en el contenido de metal y el carbón presentes en la formación de la película, debido a que en investigaciones hechas para películas Ti-DLC, W-DLC y Cu-DLC [16,43,49], la incorporación de un mayor contenido de metal en la película provoca cambios estructurales en la matriz de carbono amorfo que afectan al estrés. En el estudio de recubrimientos de metal-DLC depositados por la técnica magnetron sputtering como en el caso de W-DLC donde se reportaron niveles de estrés en función de flujo variable de acetileno, a un mayor flujo de acetileno, lo que correspondería a una mayor cantidad de a-C:H en los recubrimientos W-C:H, presentan un nivel de estrés menos compresivo [42]. Otro autores en investigaciones del estudio de estrés de películas de metal-DLC han encontrado en sus resultados que un incremento en el gas de metano presente en la mezcla de gases del plasma lleva a una reducción del estrés compresivo hasta valores por debajo de 1GPa para todos los metales, lo que demuestra que la preparación de los parámetros de deposición tienen gran influencia en las propiedades mecánicas de las películas, en estos trabajos el estrés compresivo se incrementa con tasas de flujo de metano

inferiores al 3%, ellos atribuyen al efecto de un intenso bombardeo de iones de argón en la superficie del sustrato [43].

#### 4.1.1 Relación de espesores en función del flujo de acetileno

Los espesores de las películas Ti-DLC se determinaron por pruebas de microscopía electrónica de barrido MEB, correspondientes a secciones transversales fracturadas de las películas. La figura 4.1 muestra una toma de la micrografía para una de las películas a 0.5 sccm de flujo de acetileno las micrografías muestran la medida del espesor de la primera capa de titanio, y el espesor de la segunda capa de Ti-DLC.

Se puede mencionar que las películas depositadas sobre silicio con capa base de titanio presentan, en general, el mejor comportamiento frente al desprendimiento.

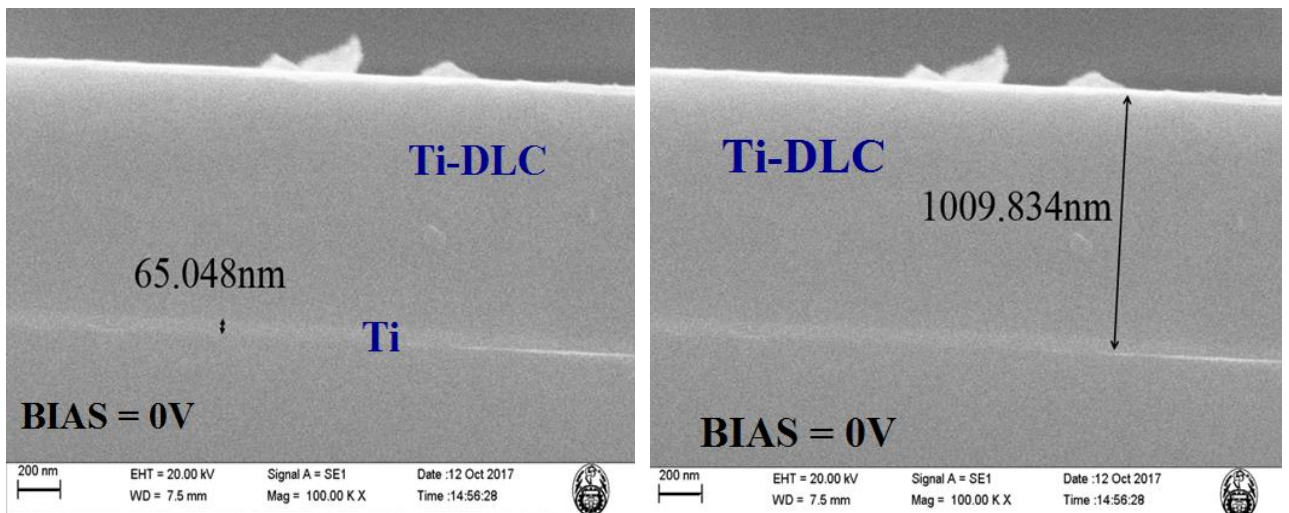


Figura 4.1 Micrografías SEM: espesor de una película de Ti-DLC. Imágenes proporcionada por el Laboratorio FC-UNI.



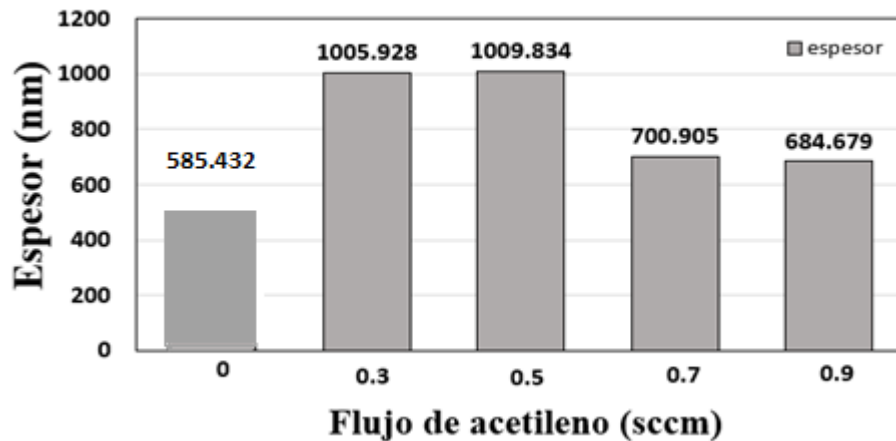


Figura 4.2. Relación entre el espesor de las películas de Ti-DLC y el flujo de gas acetileno.

La figura 4.2 muestran la relación de los espesores de las películas preparadas durante 90 minutos en función del flujo variable de gas acetileno utilizado en la cámara de deposición, y el espesor de la capa base de titanio, se observa una tendencia a un menor espesor de las películas con el incremento del flujo de acetileno de 0.7 y 0.9 sccm, se observa además un mayor espesor de la película cuando se utilizó un flujo de gas acetileno de 0.5sccm , lo que indicaría que existe una mayor tasa de deposición para ese parámetro en la producción de las películas Ti-DLC.

#### 4.1.2 Curva de estrés en función de un flujo variable de acetileno

Los valores de estrés de las películas de Ti-DLC descritos en la curva de la figura 4.3 han sido obtenidos de la medida de los cambios encontrados en la curvatura de las obleas y de la ec.5 (Ecuación de Stoney)

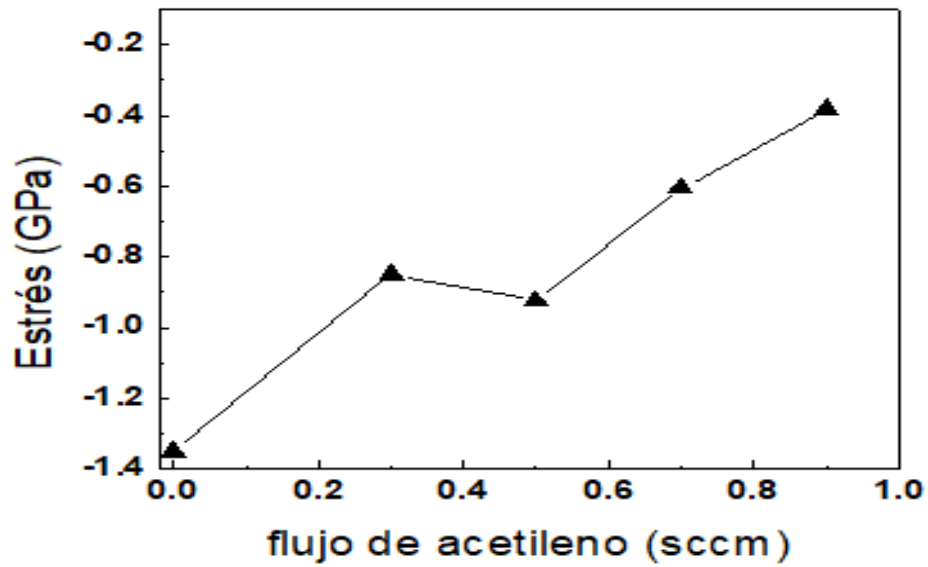


Figura 4.3 Curva estrés en función del acetileno.

Un alto contenido de carbón debido a un aumento en el flujo de acetileno en la cámara reduce significativamente el estrés compresivo de las películas, tal como se observa en la figura 4.3, en donde además se midió el estrés para la película de titanio a 0 sccm de acetileno, la cual fue -1.4 GPa; a bajos niveles de flujo de acetileno, existe poca formación de enlaces sp<sup>2</sup> posiblemente por ello el estrés no ve se afectado fuertemente entre 0.3 y 0.5 sccm de acetileno.

### 4.1.3 Espectroscopía Raman

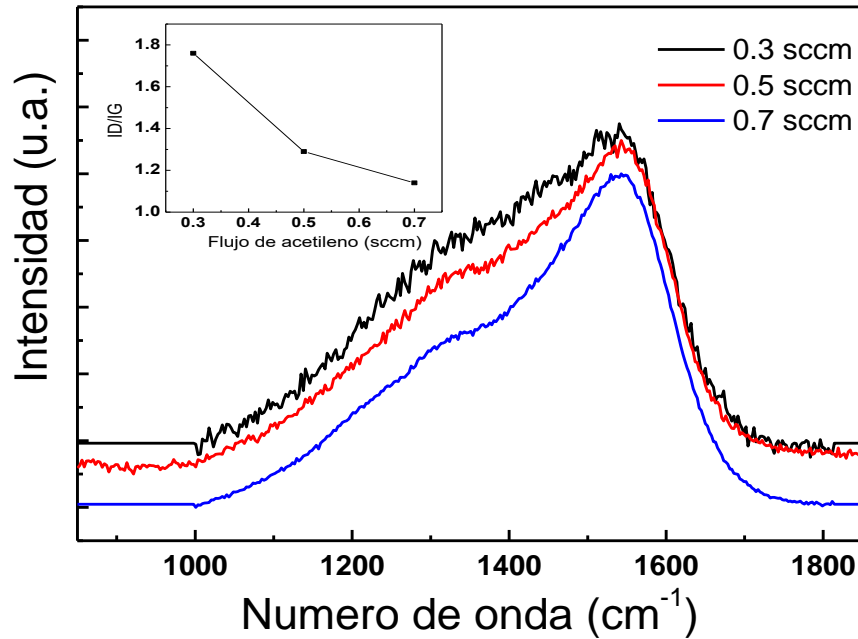


Figura 4.4 Espectros Raman para diferentes tasas de flujo de acetileno.

En la figura 4.4 se pueden observar las líneas Raman de las películas Ti-DLC en el rango entre 1000 y 1700  $\text{cm}^{-1}$ . Se realizó un ajuste gaussiano a ambos picos correspondientes a las líneas D y G la relación de intensidad  $I_D/I_G$  se calculó y esta es mostrada en la misma figura. Se conoce que la razón en las intensidades  $I_D/I_G$  debería aumentar con el contenido de  $\text{sp}^2$  (grafito) en los carbonos amorfos [43], en nuestros resultados la línea D se hace menos pronunciada a medida que aumenta el flujo de acetileno lo que daría idea de un menor desorden en la película. Aunque los espectros Raman no nos pueden dar la composición exacta de la película, por lo general se utilizan como evidencia indirecta de la composición de la película.

Uno de los parámetros importantes que influye no solo en la velocidad del depósito de la película de metal-DLC, sino también en el contenido de metal dentro de la película es la relación de las tasas de flujo de gases. Por lo general el flujo de gas argón es mucho más elevado que el del gas reactivo, pero con el aumento de un pequeño porcentaje del gas

reactivo, hay una fuerte disminución en el contenido de metal [43, 49]. A diferencia del argón el gas reactivo tiende a formar una película en el blanco cubriéndolo y dependiendo de la cantidad relativa de iones que llegan al blanco, puede cubrirse completamente de carbón e impedir que se deposite metal en el sustrato [49].

## **4.2 Estudio de estrés en películas de Ti-DLC en función del voltaje de bias**

En esta segunda parte de la investigación sobre el estrés interno en función del voltaje de bias aplicado al sustrato de acuerdo con la revisión de la literatura, la aplicación de un voltaje de bias durante los procesos de depósito contribuyen a mejorar la adherencia, de los recubrimientos y su densidad, y puede provocar cambios en la dureza y en el estrés [24,44,45,49]. El bombardeo de partículas energéticas antes y durante la formación y el crecimiento de la película promueve numerosos cambios y procesos a nivel microscópico como eliminación de contaminantes y cambios químicos de la superficie [24]. En investigaciones de películas de carbono puro y películas de carbono con carburo de titanio depositadas por magnetron sputtering, con voltaje de polarización RF al sustrato, fueron utilizadas para conseguir películas muy duras, en esos resultados encontraron alta dureza y un alto estrés en sus películas en función del incremento del voltaje de bias (ciertos valores de voltajes) en ese estudio [53]. Los cambios en la microestructura y composición de las películas de Ti-dopadas ac-C:H depositadas por otras técnicas además de magnetron sputtering, también demuestran estar influenciados por las condiciones de plasma y efectos de voltaje de bias aplicado al sustrato; en esta investigación todas las películas presentaron estrés compresivo y cambios en la composición como una disminución del contenido de carbón y el incremento del contenido de titanio, para diferentes voltajes de bias, además de la formación de TiC [16,47]. Por otro lado, estudios de películas delgadas DLC dopados con átomos de silicio, cobre y titanio, en los que se estudiaron propiedades de dureza y estrés, la reducción del estrés y dureza estaba fuertemente influenciada por la incorporación de átomos por ejemplo titanio, y ellos basaron este hecho a sus resultados de espectroscopía Raman cuando estudiaron las condiciones de estrés y deformación de sus películas en función de la frecuencia de las vibraciones atómicas del material [54], estos resultados de la reducción de estrés con una baja concentración o un bajo dopaje de titanio, son consistentes con otras fuentes [4], que atribuyen la reducción del estrés a un aumento en la fracción de enlaces de

carbono sp<sup>2</sup> , un aumento en la movilidad de los adátomos es inducida por el efecto de bombardeo de iones de titanio en la película que posiblemente tenga un efecto sobre el estrés y los cambios y distorsión de los ángulos de enlace atómico, debido a la modificación de la estructura por la presencia de dopajes de titanio.

#### 4.2.1 Relación de espesores en función del voltaje de bias

El espesor de las películas Ti-DLC preparadas con diferentes voltajes de bias y con un flujo constante de gas acetileno de 0.5sccm, fueron determinadas por pruebas de microscopía electrónica de barrido MEB en la Universidad Nacional de Ingeniería. La figura 4.5 4.6 y 4.7 muestra una toma de la micrografía de las películas a 0.5 sccm de flujo de acetileno, las micrografías muestran las medidas del espesor de la capa de Ti-DLC para 0, 50 y 65 V.

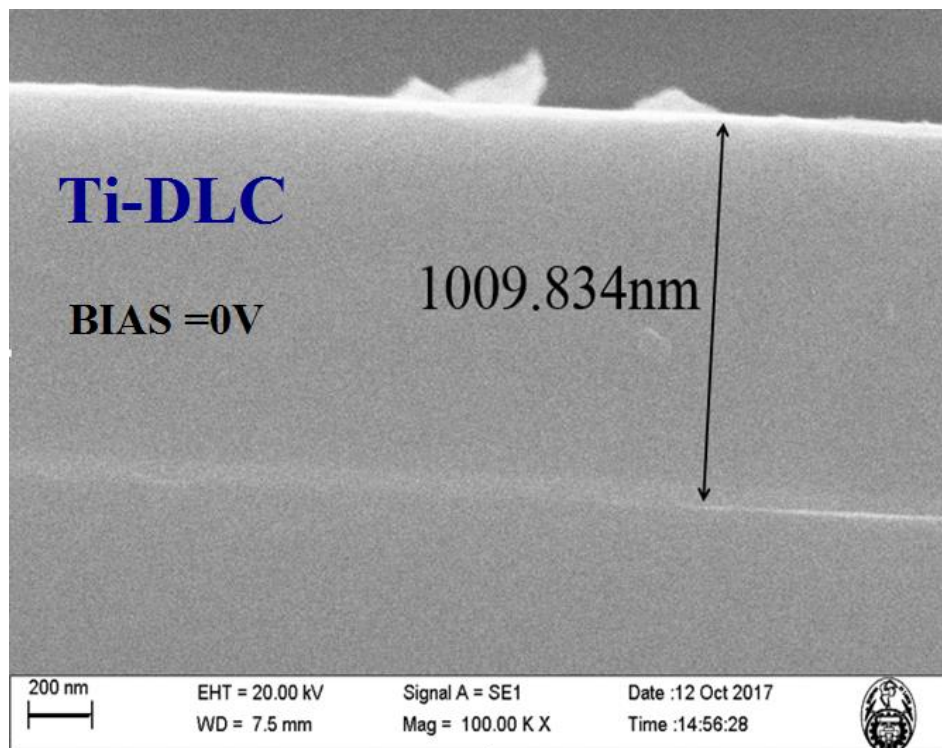


Figura 4.5 Micrografía de películas de Ti-DLC depositadas con la aplicación de un voltaje de bias de 0V.

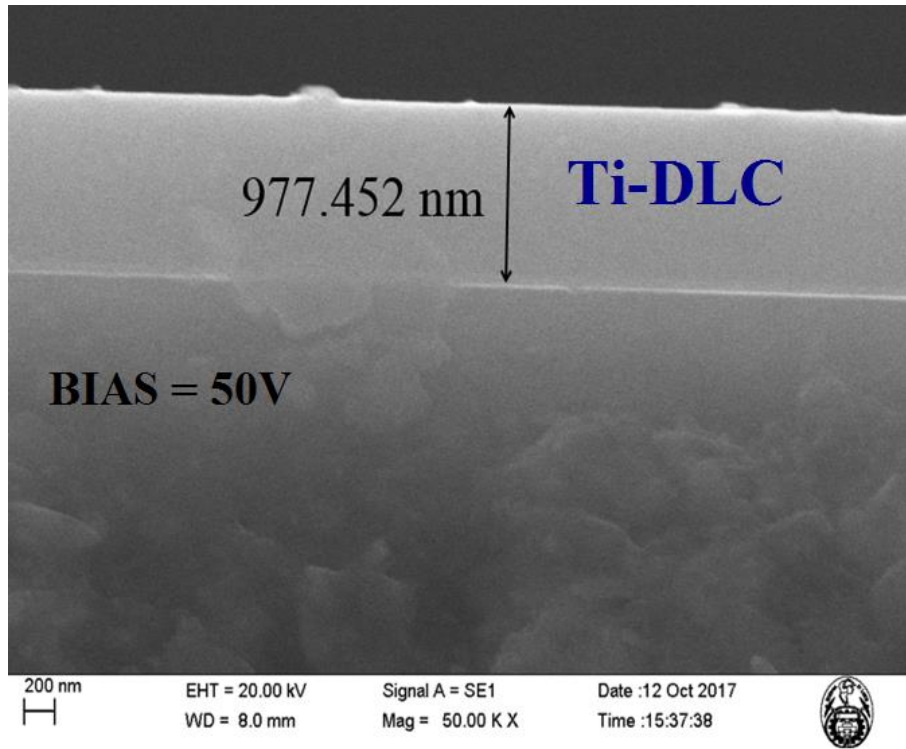


Figura 4.6 Micrografía MEB de películas de Ti-DLC depositadas con la aplicación de un voltaje de bias de 50V.

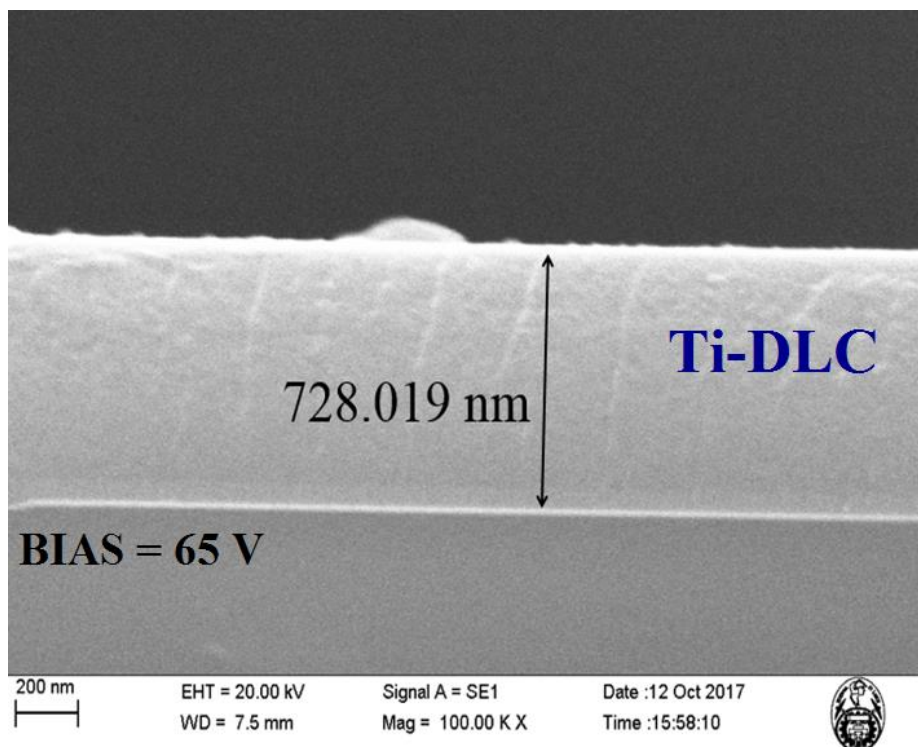


Figura 4.7 Micrografía MEB de películas Ti-DLC depositadas con la aplicación de un voltaje de bias de 65V.

La relación entre los espesores en función del voltaje de bias, se presenta en la Figura 4.8, según lo observado se comprueba la influencia de la aplicación del voltaje de bias, en el proceso de recubrimiento a un voltaje de 80V comparado con las películas depositadas con bias de 0V, es decir existe una menor tasa de crecimiento en las películas para un voltaje de bias de 80V.

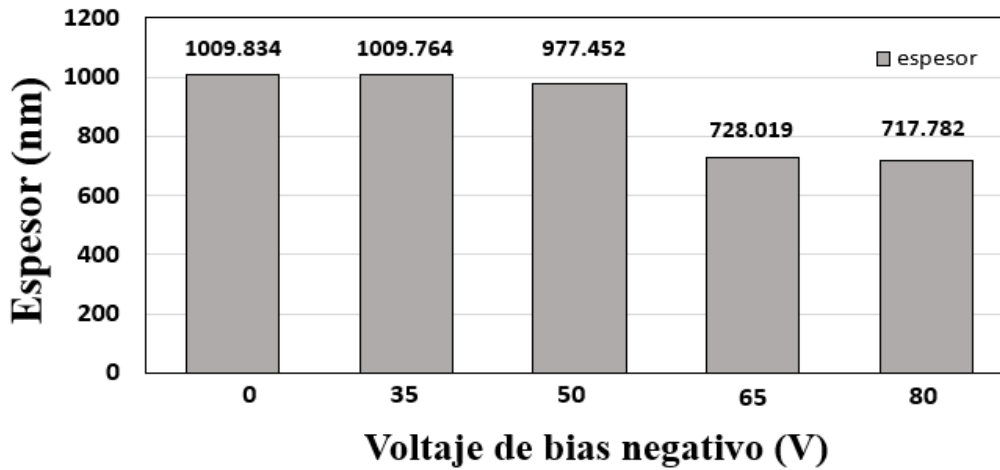


Figura 4.8 Relación entre el espesor de las películas Ti-DLC y el voltaje de bias aplicado al sustrato.

Estos resultados permitieron obtener dos curvas importantes densidad y estrés de las películas.

#### 4.2.2 Curva de densidad de películas de Ti-DLC

Las densidades de las películas de Ti-DLC se obtuvieron a partir de la medición de las masas (depositada sobre el sustrato de silicio) divididas entre el volumen de la película, este volumen fue calculado a partir del área de la película multiplicada por el espesor de las películas. En la figura 4.9 se muestra la variación de la densidad de las películas de Ti-DLC en función del voltaje de bias.

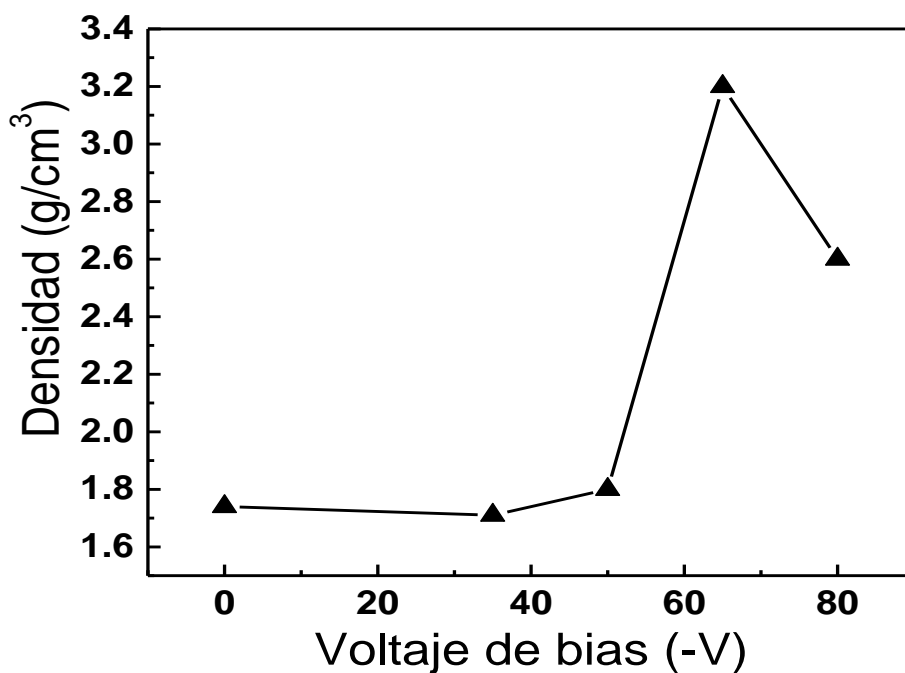


Figura 4.9 Curva de densidad en función del voltaje de bias.

La curva muestra un salto en el valor de la densidad para un voltaje de bias de -65V, lo que demuestra el efecto de la aplicación del bias es notorio que para valores de voltajes más bajos el efecto de densificar las películas no se hace muy pronunciado. Se ha estudiado que el bombardeo iónico del recubrimiento durante el proceso, además de que puede afectar la estructura de la película también afecta la densidad [44,45], y según la curva de densidad para Ti-DLC observamos ese comportamiento. Este es el resultado de la implantación pronunciada de bombardeo de iones, una vez que tienen suficiente energía para penetrar en la estructura de la película y hacerla más compacta.

### 4.2.3 Curva de estrés de películas de Ti-DLC

Usando el método de la curvatura de obleas de silicio y de la ecuación de Stoney, para la determinación de estrés en las películas de Ti-DLC, se obtuvo la curva de estrés mostrada en la figura 4.10.



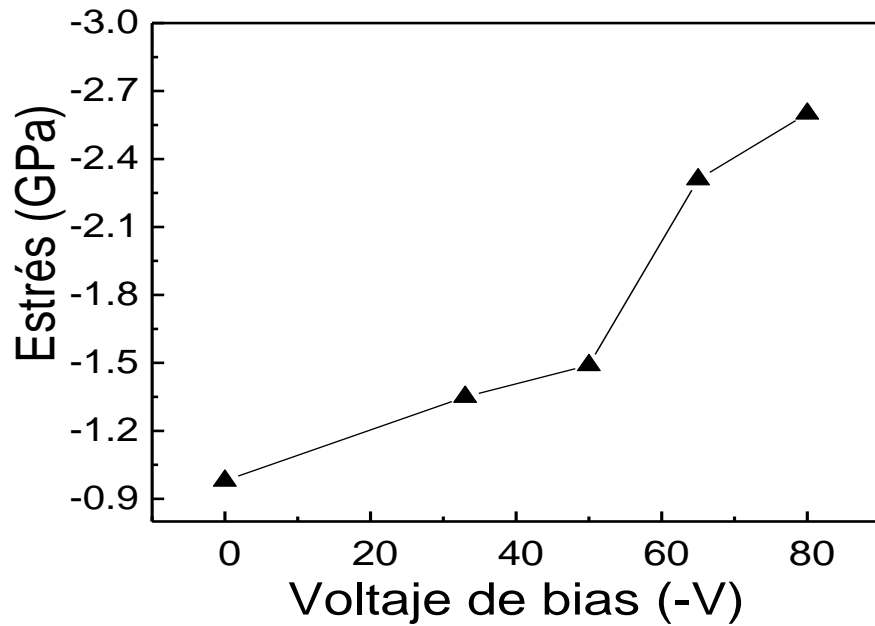


Figura 4.10 Curva de estrés en función del voltaje de bias

El gráfico muestra un incremento del estrés volviéndose más compresivo de -0.9 GPa a -2.7 GPa, a medida que se incrementaba el bias de 0 a -80 V. En el afán de intentar entender qué producía tal efecto, entonces se realizaron estudios para identificar cambios en la composición de carbono y titanio presentes en las películas, a través de espectroscopia Auger.

#### 4.2.4 Espectroscopía Auger

Las muestras fueron analizadas por espectroscopía de electrones Auger y se obtuvieron los siguientes resultados para voltajes de bias distintos, los espectros son visualizados en la figura 4.11

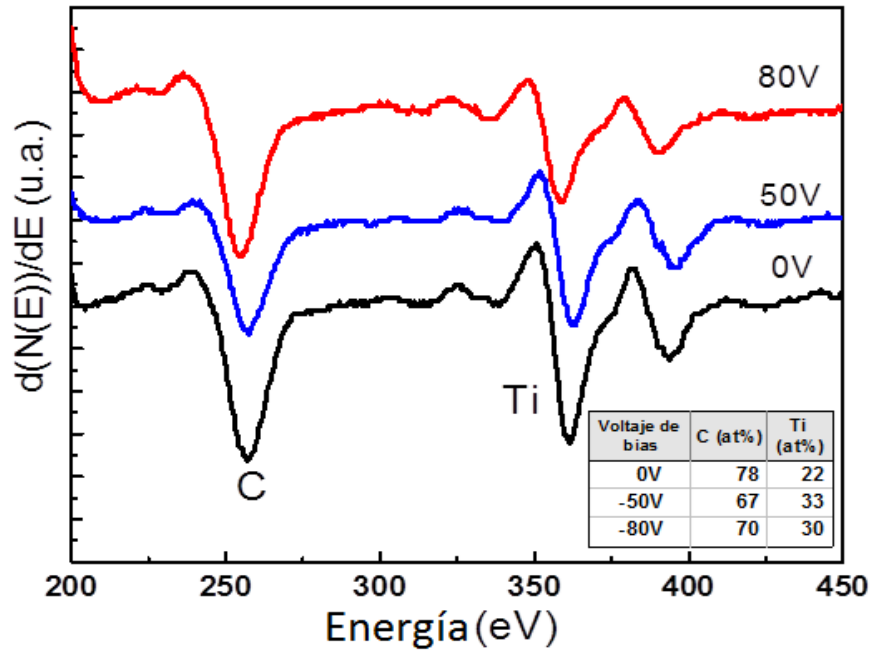


Figura 4.11 Espectros Auger de películas de Ti-DLC para diferentes voltajes de bias.

El gráfico 4.11 muestra tres espectrogramas en los que se observa la presencia de elementos como carbono y titanio, también se encontró presencia de oxígeno, a fin de comparar los cambios porcentuales de las concentraciones de titanio y carbono presentes en las películas se tuvo en consideración a ambos elementos, estos picos han sido tomados como referencia de los espectros Auger estándar de los elementos [38]. El gráfico muestra que con la aplicación del voltaje de bias, la concentración de carbono disminuye mientras que la de titanio aumenta, los valores de concentración porcentual, en función del voltaje están mostrados en la tabla de la figura 4.11.

#### 4.2.5 Espectroscopía Raman

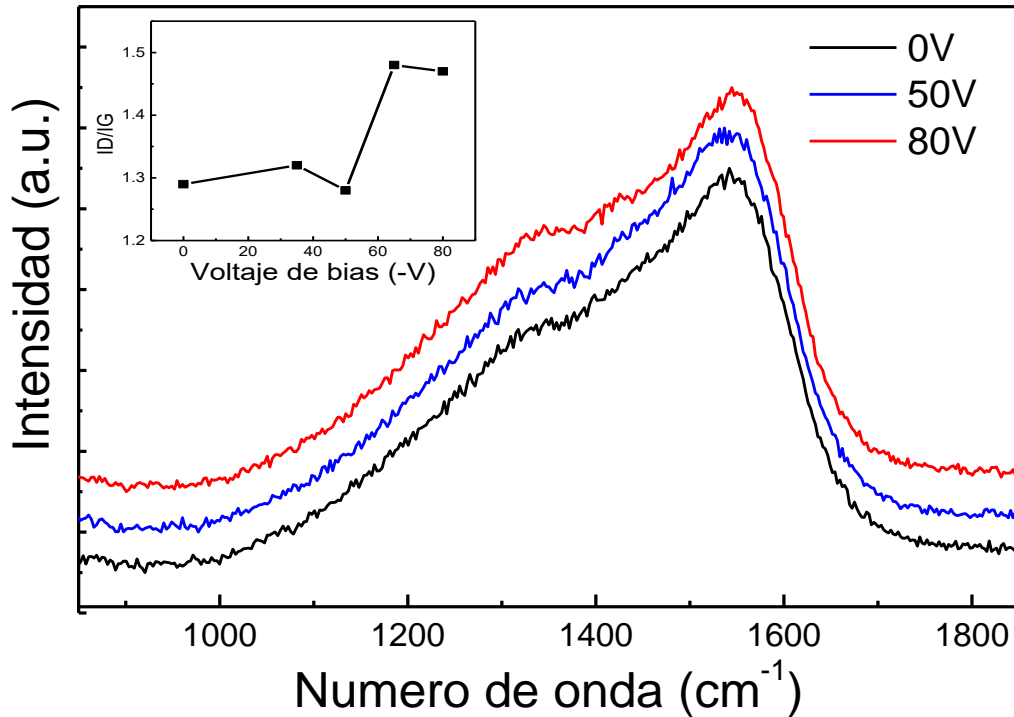


Figura 4.12 Espectros Raman correspondiente a películas de Ti-DLC a diferentes voltajes de bias de 0, 50 y 80V.

La figura 4.12 muestra los espectros Raman de las películas Ti-DLC cuando se le aplica bias al sustrato, se observa que el espectro tiene dos enlaces centrados en  $1375\text{cm}^{-1}$  (enlace D) y  $1550\text{cm}^{-1}$  (enlace G), lo cual indica la presencia de una típica estructura amorfa de las películas, se muestra además la razón  $I_D/I_G$  en función del voltaje de bias, que cambia de 1.28 a 1.48 indicando una variación en la línea D. La tendencia de un aumento en la razón  $I_D/I_G$ , podría estar relacionado al contenido de carbono y titanio según la tabla de la figura 4.11 un aumento en la concentración atómica de titanio en la película, causando cambios en la razón  $I_D/I_G$ , se ha investigado que un aumento de titanio puede dar lugar a la formación de TiC, en el que los átomos de carbono se incrustan dentro de la red de titanio lo que causa la transición de una estructura metaestable con más contenido de enlaces  $sp^3$  a otra con más contenido de enlaces  $sp^2$ , consistente con las referencias [46,49] tendría efecto en el estrés de las películas.

#### 4.2.6 Nanodureza

Los resultados de nanodureza de las películas Ti-DLC depositadas con voltajes de bias desde 0V a 80V, son presentados en la curva de la figura 4.13

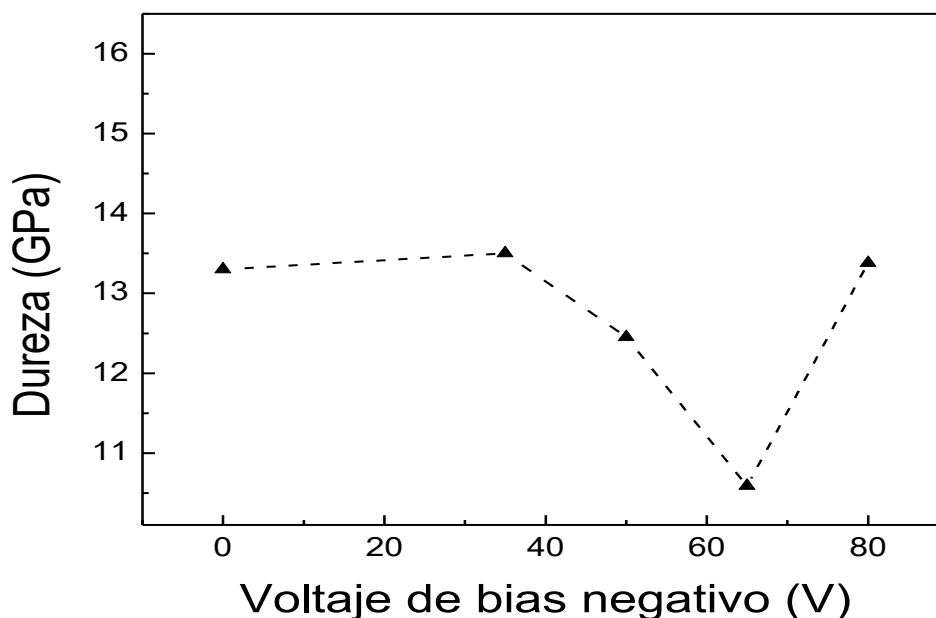


Figura 4.13 Curva de nanodureza de las películas Ti-DLC en función del voltaje de bias. Los datos fueron obtenidos con colaboración del Centro de Biomateriales y Nanotecnología en la Universidad del Bio Bio (Chile).

Resultados de dureza varían entre 11GPa y 13.4 GPa si bien no hay fuertes cambios en las medidas, se puede inferir de la curva que el comportamiento de la dureza es similar a los mostrados en la curva de densidad, estrés. Notando que a partir de -50 V la dureza tiende a bajar y es en -80 V donde vuelve a presentar un valor alto.

Nuestros resultados de medidas del estrés demuestran un estrés compresivo que se ve influenciado por el voltaje de bias aplicado al sustrato de los recubrimientos de Ti-DLC el estrés en las películas cuando no se aplicó el voltaje de bias al sustrato, es -0.9GPa y -2.7 GPa cuando se aplicó un voltaje de -80V. Según la literatura el estudio del efecto del voltaje de bias aplicado al sustrato en películas metal -DLC como Cr-DLC [46] en la que variaciones en las líneas Raman han sido vistas y relacionadas a cambios en la estructura de

las películas y por ende en el estrés. En nuestras películas Ti-DLC, las líneas de Raman muestran pequeñas variaciones en la línea D. La relación mínima de la razón ID/IG es la obtenida a -50V y aumenta a un mayor valor en -65V, a partir del partir del cual el estrés se hace más compresivo, esta tendencia puede ser explicado debido a cambios en la estructura para determinados valores de voltaje de bias aplicado al sustrato [47,48], comportamiento parecido observado en la curva de dureza. Otros estudios sobre películas delgadas revelan una influencia del voltaje de bias en su composición, Espectroscopia de electrones Auger demostraban que la razón de carbon y titanio presente en las películas se incrementa cuando es sometido a altos valores de voltaje de bias [43]. Y otros en los que el contenido de carbón disminuye con el aumento del voltaje de bias aplicado, mientras que el contenido de Ti aumenta gradualmente con diferentes voltaje de bias [50], a medida que aumentaba el voltaje de bias el arranque y los choques de iones o átomos a la superficie de crecimiento eran más fuertes debido al efecto peening que hace que los átomos se incorporen en la película proporcionándole una mayor densidad de lo que se obtendría de otra manera, ya que con suficiente energía los átomos pueden ser forzados a introducirse en espacios pequeños para acomodarlos en condiciones de equilibrio térmico [28] y los adátomos de carbón débilmente enlazados serían más fácilmente removidos por los iones incidentes de alta energía en el proceso de crecimiento de las películas, lo que llevaría a la disminución del contenido de C y al aumento en el contenido de Ti, como lo reportan las referencias [4,46,51]. Nuestros resultados para Ti-DLC con valores de bias desde 0V a -80V nos permiten observar que el incremento del estrés también podría estar relacionado directamente a estos ligeros cambios en la concentración de carbón y titanio. En cuanto a los resultados de dureza presenta el valor más alto de 13.5 GPa en películas de Ti-DLC con bias de -80V, podríamos mencionar en base a las referencias encontradas que la dureza de las películas guarda relación con el comportamiento observado en el estrés de nuestras películas.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES

- En esta tesis se ha logrado la implementación de un equipo óptico que permitió encontrar la variación de curvatura de las películas y así poder determinar el estrés de las mismas.
- Hasta el momento se ha obtenido conocimiento del proceso de preparación de las películas delgadas usando el sistema DC magnetron sputtering, así como también en la manipulación de parámetros como las concentraciones de flujo de gases de proceso (argón y acetileno), la presión, el voltaje de bias, temperatura, etc. de esta manera se ha logrado producir películas Ti-DLC.
- Se ha determinado el estrés interno en las películas producidas y así como los resultados lo demuestra, es de tipo compresivo y se ve incrementado con la aplicación del bias al sustrato y fue disminuyendo con la variación del flujo de acetileno, para el rango de voltajes con los que se trabajó en los experimentos.
- Tanto la composición química como la estructura de las películas, en base a los desplazamientos de las líneas Raman y la razón ID/IG, se ven ligeramente alterados, una reducción del contenido de carbón y el aumento del contenido de titanio en las películas fueron alterados con la aplicación del bias, así como un incremento del flujo de gas acetileno alteraba la estructura de la película efecto observado indirectamente a través de las líneas Raman.
- La densidad de las películas de Ti-DLC se ve favorecido por la aplicación del voltaje bias al sustrato cuando este fue de -65V, así como tales efectos se observaron en los

resultados de medida del espesor de las películas, comportamiento observado también en la dureza.

- La energía iónica y el estado del plasma tienen una gran influencia en la estructura de las películas Ti-DLC por lo que puede controlarse precisamente mediante el uso de voltaje de polarización adecuado aplicado al sustrato, y así una mejor calidad de películas Ti-DLC pueden ser producidas por la técnica de magnetrón sputtering.

## **SUGERENCIAS**

En esta tesis hemos adquirido conocimiento sobre la producción de películas delgadas por la técnica magnetrón sputtering y se ha logrado producir recubrimientos de Ti-DLC además hemos construido un sistema de medida de curvatura de obleas de silicio y se midió el estrés después de finalizado el proceso de recubrimiento. Además, hemos caracterizado las películas con la finalidad de estudiar el estrés en función de los parámetros de deposición (flujo de acetileno y voltaje de bias), sin embargo, es necesario profundizar en los siguientes aspectos:

- Hacer un estudio más profundo de ciertas técnicas de caracterización, como la técnica de Difracción de Rayos X, Nanoindentación y Microscopia Electrónica de Transmisión.
- Las películas de Ti-DLC pueden ser producidas por una fuente de radiofrecuencia y repetir los mismos estudios del estrés realizados en esta tesis, y contrastar los resultados.
- Diseñar y construir prototipos de sistema de medida de curvatura de las películas delgadas capaz de monitorear la evolución del estrés durante el proceso de crecimiento de la película ya que es útil para optimizar las condiciones de procesamiento y proporcionar un mejor control del proceso y reproducibilidad.

## REFERENCIAS

- [1] A. Erdemir, C. Donnet; *Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects*; Journal of Physics D: Applied Physics 39 (2006) 311.
- [2] A. Erdemir, O.L. Eryilmaz and G. Fenske; *Synthesis of diamond like carbon films with superlow friction and wear properties*; Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 18 (2000) 1987.
- [3] H. C. Cheng, S. Y. Chiou , C.M .Liu, M. H. Lin, C. C. Chen and K.L. Ou.; *Effect of plasma energy on enhancing biocompatibility and hemocompatibility of diamond-like carbon film with various titanium concentrations*; Journal of Alloys and Compounds vol 477 (2009) 931-935.
- [4] L. Qiang, B. Zhang, Y. Zhou, J. Zhang; *Improving the internal stress and wear resistance of DLC films by low content Ti doping*; Solid State Sciences 20 (2013) 17-22.
- [5] A.T.T. Koh, J. Hsieh and D.H.C. Chua; *Structural characterization of dual-metal containing diamond-like carbon nanocomposite films by pulsed laser deposition*; Diamond & Related Materials 29 (2010) 637-642.
- [6] P.C. Tsai, J.Y. Chiang and Y.F. H Wang; *Characteristics and mechanical properties of titanium-containing diamond like carbon films deposited by cathodic arc evaporation*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 8 (2008) 2516-2521.
- [7] S.J. Bull; *Tribology of carbon coatings: DLC, diamond and beyond*; Diamond and Related Materials 4 (1995) 827-836.
- [8] F.J. von Preissing; *Applicability of the classical curvature stress relation for thin films on plate substrate*; Journal Applied Physics 66 (1989) 4262 – 4268.
- [9] José M. Albella; *Laminas delgadas y recubrimientos, preparación propiedades y aplicaciones*. Madrid (2013) página 27.



- [10] J. Asmussen and D.K. Reinhard (Eds.); *Diamond Films Handbook*; Marcel Dekker Inc., Nueva York. (2002).
- [11] C. Donnet and A. Erdemir (Eds.); *Tribology of Diamond Like Carbon Films; Fundamentals and Applications*, Springer, USA (2010).
- [12] K. Holmberg and A. Matthews; *Coatings Tribology Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Eng* , (2009).
- [13] A. Carlo F. and J. Robertson; *Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond*; The Royal Society vol362, pp. 2477-2512 (2004).
- [14] V. S. Yadav Member LAENG, D. K. Sahu , M. Singh and K. Kumarm; *Study of Raman Spectra of Nano-crystalline Diamond Like Carbon (DLC) films Composition (sp<sup>2</sup>:sp<sup>3</sup>) with Substrate Temperature*; Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science Vol 1 (2009).
- [15] J. Robertson; *Diamond-like amorphous carbón*; Materials Science and Engineering: R: Reports; vol 37 (2002) 129-281.
- [16] K. Baba and R. Hatada; *Deposition and characterization of Ti and W containing diamond-like carbon films by plasma source ion implantation*; Surface and Coatings Technology 169 –170 (2003) 287–290.
- [17] N. Dwivedi, S. Kumar and H. K. Malik; *Nanostructured Titanium Diamond-Like Carbon Multilayer Films: Deposition, Characterization, and Applications*; ACS Applications Materials Interfaces vol 3 (2011) 4268-4278.
- [18] J. M. A. Martín, Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones, Madrid: CSIC, 2003.
- [19] B. Movchan and A. Demchishin; *Structure and properties of thick condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxides, and zirconium dioxide in vacuum*; Physics of Metals and Metallography 28 (1969) 83.
- [20] B. Segura; *Producción y caracterización de recubrimientos en multicapas de TIN/DLC en películas delgadas*; Maestría Física. Universidad Nacional de Colombia (2003).

- [21] J. Thornton; *High rate film growth*; Annual Review of Materials Science 7 (1977) 239-260.
- [22] S.V. Hainsworth and N. J. Uhure; *Diamond like carbon coatings for tribology: Production techniques, characterisation methods and applications*; International Materials Reviews. Vol 52 (2013) 153-174.
- [23] K. J. Lesker Company; *Practical Process Tips – Sputtering*; Lesker Tech, vol. 7, No. 1, (2010) 1–4.
- [24] F. M. Ohring; *Plasma and Ion Beam Processing of Thin Films*; Materials Science of Thin Film: Deposition and Structure, 2nd ed., Elsevier Inc., (2002), p. 147–148, 203–269, 210–211.
- [25] D. M. Mattox; *Atomistic Film Growth and Some Growth-Related Film Properties*; Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD): Film Formation, Adhesion, Surface preparation and contamination control (1998) 472–516.
- [26] E. Chason and P. R. Guduru; *Understanding residual stress in polycrystalline thin films through real-time measurements and physical models*; Journal Applied Physics 119 (2016)1-21.
- [27] G.C.A.M. Janssen, *Stress and strain in polycrystalline thin films*, Thin Solid Films 515, 6654 (2007).
- [28] L.B. Freund and S. Suresh, *Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution*; Cambridge University Press (2003).
- [29] G.C.A.M. Janssen, M.M. Abdalla, F. Van Keulen, B.R. Pujada, and B. Van Venrooy; *Celebrating the 100th anniversary of the Stoney equation for film stress: Developments from polycrystalline Steel strips to single cristal silicon wafers*; Thin Solid Films 517 (2009) 1858-1867.
- [30] G.G. Stoney; *The tensión of metallic films deposited by electrolysis*; Proc. Of the Royal Society of London A 82 (1909) pag.172.

- [31] J. Laconte, F. Iker S. Jorez, N Andre, J. Proost, T. Pardoen, D. Flandre and J.P. Raskin; *Thin films stress extraction using micromachined structures and wafer curvature measurement*; *Microelectronic Engineering* 76 (2004) 219–226.
- [32] A. Ferrari and J. Robertson; *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*; *Phys. Rev. B* 61, 14095 (2000).
- [33] J. Robertson; *Properties and prospects for non-crystalline carbons*; *Journal of Non-Crystalline Solids* 798 (2002) 299-302.
- [34] C. Casiraghi, A. C. Ferrari and J. Robertson; *Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons*; *Physical Review B* 72, 085401 (2005)1-14.
- [35] Jhon Wolstenholme; *Auger Electron Spectroscopy: Practical Application to Materials Analysis and Characterization of Surfaces, Interfaces, and Thin Films*; C. Richard Brundle, Collection Editor 2015 pag.25
- [36] John F. Watts and John Wolstenholme; *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES* (2013) pag.8
- [37] P. Bartolo and J.L. Peña; *El análisis elemental de las superficies de los sólidos mediante las espectroscopias Auger y de fotoelectrones de rayos X*; *Revista Mexicana de Física* 44 (1) (1998) 9-23.
- [38] Davis L. E., MacDonald N. C., Palmberg P. W, Riach G. E. and Weber R. E. ; *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Second Edition, Physical Electronics Division Perkin, Elmer Corporation, Minnesota (1976).
- [39] F.M Arroyave; *Nanoindentación basada en espectroscopía de fuerzas con un microscopio de fuerza atómica*; *Ingeniería y Ciencia* vol 4 (2008) 85-98.
- [40] C. Jin and D. M. Ebenstein; *Nanoindentation of compliant materials using Berkovich tips and flat tips*; *Journal of Material Research* 32 (2016) 435-450.

- [41] J. M. Meza, C. A. Chavez and J. M. Vélez; *Indentation techniques: Mechanical properties measurement of ceramics*; Dyna Rev.fac.nac.minas vol.73; Medellín (2006).
- [42] C. Strondl, N. M. Carvalho, J. Th. M. De Hosson and G. J. van der Kolk; *Investigation on the formation of tungsten carbide in tungsten-containing diamond like carbon coatings*; Surface and Coatings Technology 162 (2003) 288-293.
- [43] C. Corbella, M. Vives, A. Pinyol, E. Bertran, C. Canal, M.C. Polo and J.L. Andújar; *Preparation of metal (W, Mo, Nb, Ti) containing a-C:H films by reactive magnetron sputtering*; Surface and Coatings Technology vol. 177-178 (2004) 409-414.
- [44] M.Bileck and D.R. MckKenzie; *A comprehensive model of stress generation and relief processes in thin films deposited with energetic ions*; Surface and Coatings Technology vol. 200 (2006) 4345-4354.
- [45] J.E. Sundgren, B.O. Johansson and S.E. Karlsson; *Influence of substrate bias on composition and structure of reactively R.F. sputtered TiC films*; Thin Solid Films vol. 8 (1981) 77-83.
- [46] Wei Dai, He Zheng Guosong Wu and Aiyang Wang; *Effect of bias voltage on growth property of Cr-DLC film prepared by linear ion beam deposition technique*; Vacuum 85 (2010) 231- 235.
- [47] Peng Wang, Xia Wang, Youming Chen, Guangan Zhang, Weimin Liu and Junyan Zhang; *The effect of applied negative bias voltage on the structure of Ti-doped a-C:H films deposited by FCVA*; Applied Surface Science 253 (2007) 3722-3726.
- [48] V.Y. Kulikovsky, F. Fendrych , L. Jastrabik , D. Chvostova , L. Soukup , J. Pridal and F. Franc; *The mechanical and tribological properties of magnetron sputtered Ti-C:H coatings*; Surface and Coatings Technology 102 (1998) 81–89.
- [49] S. Flege, R. Hatada, A. Hanauer, W.g Ensinger, T. Morimura and K. Baba; *Preparation of Metal-Containing Diamond-Like Carbon Films by Magnetron Sputtering and Plasma Source Ion Implantation and Their Properties*; Advances in Materials Science and Engineering Volume 2017 (2017) 1-8.

- [50] Jinlong Jiang, Qiong Wang, Yubao Wang, Zang Xia, Hua Yang and Junying Hao; *Influence of Applied Bias Voltage on the composition, structure, and properties of Ti:Si-Codoped a-C:H films prepared by Magnetron Sputtering*; Journal of Nanomaterials Volume 2014 (2014) 1-7.
- [51] Y.N. Kok, P.E. Hovsepian, Q. Luo, D.B. Lewis, J.G. Wen, and I. Petrov; *Influence of the bias voltage on the structure and the tribological performance of nanoscale multilayer C/Cr PVD coatings*; Thin Solid Films 475 (2005) 219-226.
- [52] R. L. Li, J. P. Tu, C. F. Hong, D. G. Liu, D. H. Zhou, and H. L.; *Microstructure and tribological properties of Ti-contained amorphous carbon film deposited by DC magnetron sputtering*; Journal of Applied Physics 106 (2009).
- [53] C. Bauer, H. Leiste, M. Stuber, S. Ulrich and H. Hollec; *Mechanical properties and performance of magnetron-sputtered graded diamond-like carbon films with and without metal additions*; Diamond and Related Materials 11 (2002) 1139–1142.
- [54] Q. Weia, A.K. Sharmaa, J. Sankara and J. Narayana; *Mechanical properties of diamond-like carbon composite thin films prepared by pulsed laser deposition*; Composites: Part B 30 (1999) 675–684.