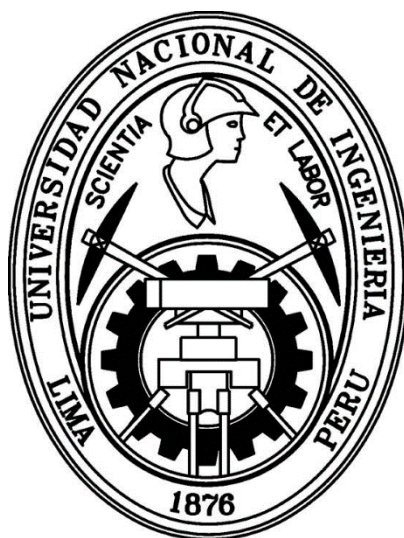


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS DE CRECIMIENTO
SOBRE LAS PROPIEDADES DE RECUBRIMIENTOS
Ag-DLC Y Cr-DLC DEPOSITADOS POR MAGNETRON
SPUTTERING”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN
CIENCIAS EN FÍSICA

ELABORADO POR:

NOELY ZULLY CALDERON IPANAQUE

ASESOR:

Dr. BRAULIO RAFAEL PUJADA BERMUDEZ

LIMA – PERÚ
2018

A Dios, a mis queridos padres y hnos.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco infinitamente al Prof. Dr. Rafael Pujada, asesor de este trabajo de tesis, por su gran paciencia, esfuerzo, dedicación y por el tiempo dedicado a transmitirme y enseñar sus conocimientos, consejos y ánimos en la elaboración de esta tesis, así como también por permitirme ser partícipe en otros proyectos de investigación. Al Prof. Dr. Arturo Talledo Coronado, jefe de laboratorio de Sputtering de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, por darme la oportunidad de pertenecer al grupo de Sputtering.

Al Prof. Dr. Héctor Raúl Loro Ramírez, coordinador del programa de Maestría con mención en física, por sus consejos y motivación durante el desarrollo de esta tesis. Asimismo al Prof. Dr. Adolfo La Rosa-Toro Gomez y su alumno el Lic. César Rolando Maguiña Amaro, por las lecturas de espectroscopía Raman.

Al Prof. Dr. Habil Carsten Benndorf por las explicaciones en inglés acerca de sputtering y orientación en el diseño del magnetron.

Mi agradecimiento entero al Mg. José Luis Ampuero por enseñarme desde un principio el uso del equipo de Sputtering, así mismo como el equipo de Espectroscopía Auger para el análisis de los recubrimientos.

Al Prof. Dr. William Gacitúa Escobar y Mg. Paulina Valenzuela, por haber permitido realizar una pasantía en la Universidad del Bio Bio (Concepción-Chile) y haber realizado análisis de nanodureza con el equipo NanoIndenter Hysitron.

Mi fraterno agradecimiento a Shirley Ponce y Junior Asencios por la amistad y por compartir intercambios de conocimientos durante todo este tiempo.

A CONCYTEC por brindar el programa de maestría con mención en Física en la Universidad Nacional de Ingeniería y así haber realizado esta tesis dentro del proyecto *Estudio de los parámetros de crecimiento sobre las propiedades de recubrimientos Ag-DLC y Cr-DLC depositadas por Magnetron Sputtering*, financiado por FONDECYT según contrato N°167-2015-FONDECYT

Finalmente gracias al personal técnico de la Facultad de Ciencias por la elaboración de piezas principales para la construcción del magnetron.

ÍNDICE DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	3
ÍNDICE DE CONTENIDO.....	4
ÍNDICE DE FIGURAS.....	6
ÍNDICE DE TABLAS.....	11
RESUMEN.....	12
ABSTRACT.....	13
CAPÍTULO 1	14
1.1 Introducción.....	14
CAPÍTULO 2	17
Magnetron sputtering.....	17
2.1 Conocimientos básicos de la técnica Sputtering.....	18
2.2 Sputtering DC:.....	20
2.3 Bias aplicado al sustrato.....	22
CAPÍTULO 3	23
3.1 Nucleación y Crecimiento de Películas Delgadas.....	23
3.2 Recubrimientos del tipo DLC (Carbón tipo Diamante).....	26
CAPÍTULO 4	28
Técnicas de Caracterización.....	28
4.1 Sistema de Obleas de Silicio para la determinación de estrés.....	28
4.2 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).....	31
4.3 Difracción de rayos X (DRX).....	33
4.4 Espectroscopía Raman.....	36
4.5 Espectroscopía Electrónica Auger.....	37
4.6 Nanoindentación.....	39
4.6.1 Nanoindentador Hysitron.....	39

CAPÍTULO 5	44
Construcción del Magnetron	44
5.1 Diseño y Construcción del magnetron para blancos de 2” de diámetro	45
5.2 Funcionamiento y Operatividad	48
CAPÍTULO 6	49
Estudio de Ag-DLC	49
6.1 Películas delgadas de Ag-DLC.....	49
6.2 Detalles Experimentales en películas delgadas de Ag-DLC	50
6.3 Resultados N°1: Películas de Ag-DLC en función de la corriente	51
6.4 Resultados N°2: Películas de Ag-DLC en función del acetileno	54
6.5 Resultados N°3 de películas de Ag-DLC en función de la temperatura.....	59
6.6 Resultados N°4 de películas de Ag-DLC sin temperatura al sustrato	64
6.7 Resultados N°5 de películas de Ag-DLC con bias al sustrato.....	66
CAPÍTULO 7 	71
Resultados Experimentales de Cr-DLC.....	71
7.1 Películas delgadas de Cr-DLC.....	71
7.2 Detalles Experimentales	72
7.2.1 Películas delgadas Cr-DLC variando el flujo de acetileno	72
7.2.2 Películas delgadas Cr-DLC aumentando Bias al Sustrato	78
CAPÍTULO 8	84
CONCLUSIONES.....	84
CAPÍTULO 9	86
TRABAJOS FUTUROS:.....	86
BIBLIOGRAFÍA:.....	87

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1 Dibujo de un sistema magnetron Sputtering.	17
2.2 Las líneas del campo magnético producidos por los imanes.	19
2.3 Dibujo de Zona de alto desgaste producto del arreglo de imanes.	19
2.4 Desgaste de los blancos de Cromo y Plata de 2” de diámetro utilizados para los recubrimientos de la presente tesis.	20
2.5 Fuente DC del laboratorio de Sputtering, de la UNI.	21
2.6 Cámara de vacío en el laboratorio de Sputtering presente la Facultad de Ciencias.	21
2.7 (a) Dibujo aplicando bias al sustrato (voltaje negativo). (b) Dibujo del proceso de Sputtering sin bias aplicado al sustrato (Voltaje positivo).	22
3.1. Dibujo del proceso que da lugar al crecimiento y a la nucleación de la formación de una película delgada [14].	23
3.2. Estructura interna de las zonas que se pueden obtener en la formación de una película delgada [15].	24
3.3. Estructura interna de las zonas que se pueden obtener en la formación de una película delgada en función de la presión de argón y la temperatura [12].	25
3.4. Diagrama de fase ternaria de carbonos amorfos. Las tres esquinas corresponden al diamante, grafito e hidrocarburos respectivamente, [22].	27
4.1. Dibujo de los haces de láser para determinar el estrés en las películas delgadas [21].	29
4.2 (Arriba) Sistema de obleas de Silicio para medir el estrés (Universidad Nacional de Ingeniería). (Abajo) Pantalla para medir la separación de puntos con un pie de rey digital.	30

4.3 Se muestra un esquema de las componentes básicas del MEB.	31
4.4. Microscopio electrónico de barrido, de la UNI.	32
4.5 Equipo de SEM de la Universidad del Bio Bio (Concepción-Chile).	32
4.6. Dibujo que explica la Ley de Bragg.	33
4.7 (a) modo de análisis θ : 2θ . Configuración Bragg-Brentano. (b) Equipo de Difracción de Rayos X, de la UNI.	35
4.8. Esquema de equipo Raman.	36
4.9. Equipo de Espectroscopía Raman del laboratorio de Química, de la UNI.	37
4.10. Dibujo sobre el proceso de Espectroscopía de los Electrones Auger (AES).	38
4.11. Equipo de Espectroscopía Electrónica Auger de Laboratorio de Sputtering, de la UNI.	39
4.12 Micrografía de la punta Berkovich; tomada con el equipo de SEM de la Universidad del Bio Bio.	40
4.13 (a) Perfil de una huella producida por un indentador piramidal. (b) Curva de carga - desplazamiento producido durante el contacto con la muestra.	41
4.14 Nanoindentador Hysitron de la Universidad del Bio Bio (Chile).	42
4.15 (a) Imagen obtenida del barrido de la superficie que se va a analizar dureza. (b) Imagen de los resultados de carga y descarga obtenidos en las 36 lecturas de dureza.	43
5.1 Magnetron convencional utilizado en un sistema de Sputtering [8].	44
5.2 Diseño del magnetron para blancos de 2" de diámetro con el programa AutoCAD.	45
5.3 (Izquierda) se muestra el diseño del magnetron, en el lado derecho el arreglo de imanes sobre el bloque de cobre.	46
5.4 (Izquierda) Se muestra los conductos de cobre para la entrada y salida	

del agua fría. (Derecha) Piezas montadas para la construcción del magnetron.	47
5.5 Construcción del magnetrón para un blanco de 2” de diámetro.	47
5.6 Instalación del magnetron a la cámara de vacío.	48
5.7 Plasma de argón generado por el magnetron para un blanco de 2” de diámetro.	48
6.1 Dibujo del proceso de sputtering de películas delgadas de Ag-DLC	51
6.2. Espectroscopía Raman variando corriente.	52
6.3 Películas de carbono con cristal de nano-grafito [48]	52
6.4 Espectroscopía de Electrones Auger de Ag-DLC mostrando variación de corriente.	53
6.5 Espectros Raman de películas delgadas de Ag-DLC, variando el flujo de acetileno.	54
6.6 (a) Espectroscopía de Electrones Auger de Ag-DLC mostrando variación de flujo de acetileno.	
6.7 Micrografía de las películas delgadas de Ag-DLC para obtener el espesor	56
6.8 Estrés en recubrimiento de Ag-DLC obtenido variando el flujo de acetileno con una corriente de 180mA y T=200°C aplicada al sustrato durante la deposición.	57
6.9 Gráfica de los resultados obtenidos de nanodureza de las películas delgadas de Ag-DLC para flujos de acetileno de 0.3, 0,5 y 0.9 sccm; así como la relación de I_D/I_G respectivamente.	58
6.10 Imágenes de SEM de recubrimientos Ag-Carbon amorfo. (a) T=60°C (b) T=200°C (c) T=300°C.	59
6.11 Comparación de patrones de rayos X de plata pura y Ag-DLC producidos a un flujo de acetileno de 0,3 sccm y temperaturas del sustrato de 60 °C y 200°C.	60

6.12 Espectros de Raman de películas delgadas de Ag-DLC a temperatura: 60 °C, 200 °C y 300 °C.	61
6.13 Espectros Auger de películas delgadas de Ag-DLC en función de la temperatura aplicada al sustrato.	62
6.14 Nanodureza de la película delgada con un flujo de acetileno de 0.3 sccm y Temperatura aplicada al sustrato de 200°C.	63
6.15 Nanodureza de la película delgada con un flujo de acetileno de 0.3 sccm y Temperatura aplicada al sustrato de 60°C.	63
6.16 Espectros Raman de recubrimientos de Ag-DLC a diferente concentración de plata [41].	64
6.17. Estrés en recubrimiento de Ag-C con 60°C (as-deposited) obtenido variando el flujo de acetileno.	65
6.18. Gráfica de los resultados obtenidos de nanodureza de las películas delgadas de Ag pura y Ag-C para flujos de acetileno 0.3, 0.5 y 0.9 sccm; así como la relación de ID/IG de 0.3, 0.5 y 0.9 sccm de flujo de acetileno.	66
6.19 (a) Espectro Raman sin bias (Ag-DLC) a una temperatura 60 °C, (b) Espectro Raman con bias (Ag-DLC) a una temperatura as-deposited.	67
6.20 Espectroscopía Auger sin bias y con bias aplicado al sustrato.	68
6.21 Gráfica de carga y descarga de la película delgada Ag-DLC con bias con la tabla de resultado de dureza.	69
7.1 Dibujo detallando los parámetros a utilizar para las películas delgadas de Cr-DLC.	72
7.2 Estrés de las películas delgadas de Cr-DLC, variando el flujo de acetileno.	73
7.3 Espectroscopía Raman de películas delgadas Cr-DLC, aumentando el flujo de acetileno.	74
7.4 Posición de los picos “D” y “G” al aumentar el flujo de acetileno en películas delgadas de Cr-DLC.	75
7.5 Mostramos el aumento de la relación I_D/I_G de las películas delgadas	

de Cr-DLC aumentando el flujo de acetileno.	76
7.6 Espectros Auger aumentando el flujo de acetileno en películas delgadas Cr-DLC.	77
7.7 Dibujo que muestra los detalles de los parámetros para la obtención de películas delgadas de Cr-DLC aplicando bias al sustrato.	78
7.8 Estrés en la películas delgadas de Cr-DLC aplicando bias al sustrato.	79
7.9 Espectroscopía Raman aumentando Bias al sustrato para películas delgadas de Cr-DLC con 0.5 sccm de flujo de acetileno.	80
7.10 Posición de picos “D” y “G” en las películas delgadas de Cr-DLC aumentando bias al sustrato con 0.5 sccm de acetileno.	81
7.11 I_D/I_G de las películas delgadas de Cr-DLC aumentando el bias aplicado al sustrato.	82
7.12 Espectros característicos de Carbon y Cromo.	83

ÍNDICE DE TABLAS

6.1 Tabla de concentración (%) de Ag y C en función de la variación de corriente.	53
6.2 Tabla de concentración (%) de Ag y C en función de la variación del flujo del acetileno.	56
6.3 Se muestra la concentración % at. de carbon y plata para películas delgadas de 0.3 sccm en función de la variación de la temperatura de películas Ag-DLC.	68
6.4 Concentración aumentando el flujo de acetileno en películas delgadas Cr-DLC.	77
6.5 Resultados de la concentración % at. con y sin bias aplicado al sustrato presentes en las películas delgadas de Cr-DLC con 0.5 sccm de flujo de acetileno de películas Cr-DLC.	83

RESUMEN

El presente trabajo tiene por objetivo construir y poner en operación un magnetron para blancos de 2” de diámetro con el fin de producir y estudiar las propiedades de películas delgadas a base de Plata y de Cromo inmersas en una matriz de carbon amorfo tipo diamante (Ag-DLC y Cr-DLC), mediante la técnica de *magnetron sputtering*. Las películas fueron depositadas sobre obleas de silicio de 2” de diámetro usando blancos de Ag y Cr con 99,99% de pureza.

El estrés interno y la dureza de las películas fueron medidos con el sistema de curvatura de obleas de silicio y nanoindentación, respectivamente. La morfología y espesor de las películas fueron medidas por microscopia electrónica de barrido (MEB). La composición y estructura química fueron medidas por espectroscopia Auger y Raman, respectivamente. Los resultados para las películas de Ag-DLC muestran que las condiciones para obtener una alta dureza están asociadas a cambios en su composición química producto de la aplicación de un voltaje de bias al sustrato. Para el caso de películas de Cr-DLC, el estrés interno pasa de tracción (positivo) en ausencia de gas de acetileno, a compresivo (negativo) a medida que aumenta el flujo de gas de acetileno. Mientras que con el aumento del voltaje de bias, el estrés compresivo en películas de Cr-DLC aumenta en valor absoluto.

Los resultados son explicados en términos de los efectos de los parámetros de deposición sobre la composición química y estructural en las películas de Ag-DLC y Cr-DLC.

ABSTRACT

The aim of this thesis is to set-up and put in operation a magnetron for targets of 2” diameter in order to produce metal-diamond like carbon (Me-DLC) films using the technique of magnetron sputtering. For this thesis were used targets of silver (Ag) and chromium (Cr) with 99.99% purity. Ag-DLC and Cr-DLC films have been deposited onto 2” diameter silicon wafers.

The internal stress and the hardness of the films have been measured using the wafer curvature method and nanoindentation, respectively. The morphology and thickness of the films were measured by scanning electron microscopy (SEM). The composition and chemical structure were measured by Auger and Raman spectroscopy, respectively. The results for the Ag-DLC films show that the conditions to obtain a high hardness are associated to changes in their chemical composition product of the application of a bias voltage to the substrate. In the case of Cr-DLC films, internal stress passes from tensile (positive) in the absence of acetylene gas, to compressive (negative) as the acetylene gas flow increases. While with the increase of the bias voltage, the compressive stress in Cr-DLC films increases in absolute value.

The results are explained in terms of the effects of the deposition parameters on the chemical and structural composition in Ag-DLC and Cr-DLC films.

CAPÍTULO 1

1.1 Introducción

El factor más importante en la industria mecánica es el exterior del elemento que está sometida a la corrosión, fatiga y desgaste. Las propiedades físicas y químicas de los materiales utilizados en la industria y que están asociados a los aspectos económicos son la corrosión, fricción y desgaste. Estos problemas muy comunes en la industria, justifican y generan esfuerzos por entender, estudiar y manipular las propiedades de los elementos de las componentes mecánicas.

La vida útil de las componentes sometidas al desgaste y fricción debido al contacto mecánico puede extenderse sustancialmente mediante el uso de recubrimientos superficiales o tratamientos superficiales por lo que una de las técnicas capaz de solucionar alguno de los problemas descritos anteriormente es la ingeniería de superficies. Ingeniería de superficies en un método capaz de mejorar los elementos de los materiales recubriéndolos con una fina capa que puede ser de un determinado material con un espesor desde nanómetros a micras.

Sus capas de átomos más externas en los recubrimientos de los materiales es lo que denominamos superficie. La superficie del material debe protegerlo del entorno en el que va a trabajar como las altas temperaturas, medios agresivos químicos, medios biológicos, fricción por contacto, etc., evitando la oxidación, la corrosión y el desgaste.

Actualmente existen varias técnicas capaces de modificar la superficie de elementos mecánicos tales como *Magnetron Sputtering*, evaporación en arco, rociado pirolítico, plasma spray, entre otros. En todas ellas las propiedades físicas, químicas y mecánicas de los recubrimientos obtenidos dependen principalmente del proceso de deposición, esto es, de los parámetros usados en el proceso creación de los recubrimientos.

En general, recubrimientos protectores en forma de nanocompositos de un elemento metálico (plata, cromo, etc.) inmerso en una matriz de carbón amorfo, que puede ser inclusive del tipo diamante (*Diamond Like Carbon- DLC*), es de gran interés científico y técnico, debido en parte a su alta resistencia al desgaste y bajo coeficiente de fricción. Si bien varios grupos han reportado resultados muy importantes en recubrimientos del tipo Metal-DLC (Me-DLC), aún existe una alta demanda por crear y estudiar nuevas estructuras de este tipo de recubrimientos.

En esta tesis, recubrimientos del tipo Ag-DLC y Cr-DLC son depositados por el sistema de magnetron sputtering usando un magnetron para blancos de 2” de diámetro el cual fue diseñado y construido en el laboratorio, utilizando blancos de plata y cromo, y usando un gas de acetileno con el fin de producir la matriz de carbón amorfo tipo diamante.

Los recubrimientos Ag-DLC y Cr-DLC son depositados sobre obleas de silicio de 2” de diámetro. Para la caracterización de los recubrimientos se utilizan las técnicas experimentales de “Curvatura de obleas de Silicio” para la determinación del estrés interno, Espectroscopia de Electrones Auger (AES) para composición química, para la determinación del espesor de los recubrimientos Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), Difracción de rayos x (XRD), Espectroscopía Raman y Nanoindentación. Los resultados son discutidos con el fin de entender el comportamiento de los recubrimientos a consecuencia de la variación del flujo de gas de acetileno y bias aplicado al sustrato.

Este estudio se apoya con el diseño, construcción y operatividad de un magnetrón para blancos de 2” de diámetro; ya que este sistema mejora considerablemente la calidad de las películas delgadas.

En el capítulo 2 se presenta los principios básicos de la técnica de magnetron Sputtering así como la explicación del bias en el proceso del mismo.

El capítulo 3 muestra crecimientos y propiedades de las películas delgadas; así como los parámetros que afectan las propiedades de las mismas. Se presenta el tipo de películas delgadas del tipo DLC y sus posibles aplicaciones.

El capítulo 4 se centra en las técnicas de caracterización que son utilizadas para el estudio y entendimiento de las películas delgadas Ag-DLC y Cr-DLC.

En el capítulo 5 se muestra detalladamente el diseño, construcción y optimización de un magnetron para blancos de 2” de diámetro.

Se observan en el capítulo 6 los resultados obtenidos a consecuencia de la variación de corriente en el magnetron, aumento del flujo del gas de acetileno, variación de la temperatura en el sustrato y cuando se aplica bias al sustrato en películas delgadas de Ag-DLC.

Un último estudio de datos obtenidos a consecuencia del aumento del flujo del gas de acetileno y del bias aplicado al sustrato de las películas delgadas Cr-DLC es presentado en el capítulo 7.

En el capítulo 8 mostramos las conclusiones sobre el presente trabajo realizado en el estudio de las películas delgadas de Ag-DLC y Cr-DLC.

Finalmente los trabajos a futuro que se podrían seguir desarrollando se detallan en el capítulo 9. La bibliografía utilizada en la presente tesis es indicada al final del trabajo.

CAPÍTULO 2

Magnetron sputtering

Magnetron Sputtering es uno de los métodos físicos de crecimiento de películas delgadas (*Physical Vapor Deposition*). Sputtering envuelve el uso de gas de argón que es ionizado por una fuente de poder para crear un plasma y bombardear un blanco removiendo sus átomos y depositándolos sobre un sustrato para formar el recubrimiento. En la Figura 2.1 se muestra un dibujo de un sistema de Sputtering. Existen diferentes literaturas en las cual se puede encontrar los condiciones físicas óptimas para la creación del plasma, así como el uso de la técnica de magnetron sputtering [1-6].

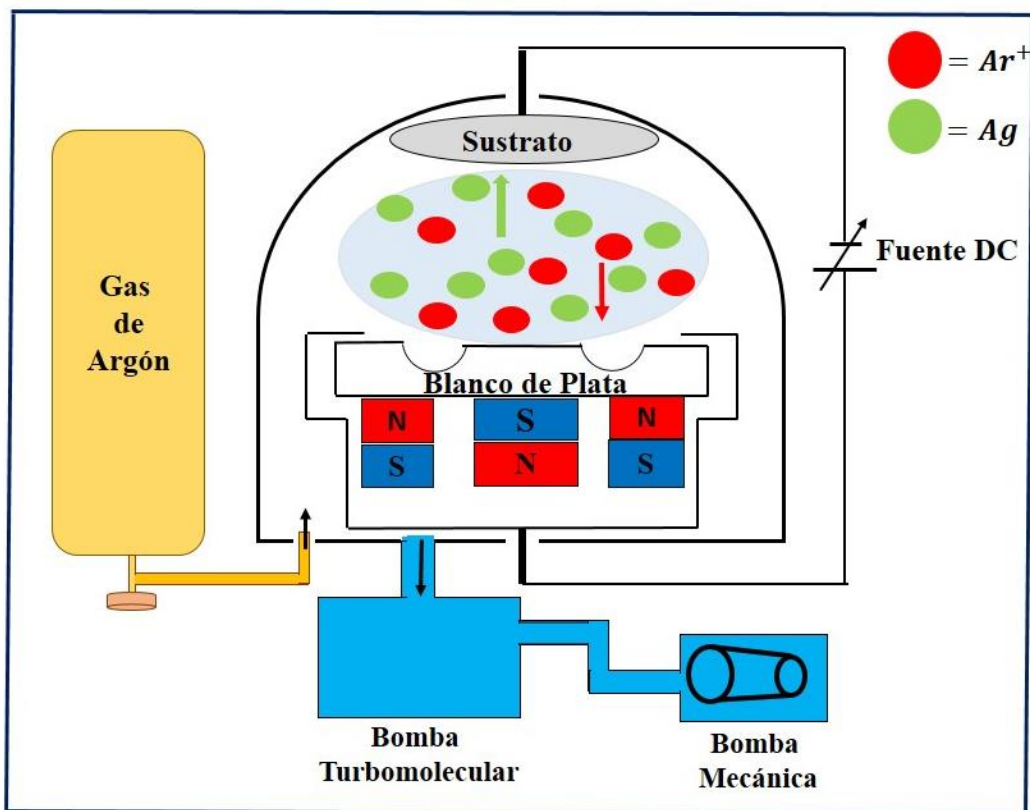


Figura 2.1. Dibujo de un sistema magnetron Sputtering.

2.1 Conocimientos básicos de la técnica Sputtering

El proceso de Sputtering se puede entender cuando un electrón libre presente en la cámara de deposición junto con el gas de argón es acelerado por un campo eléctrico externo originando así la ionización de un átomo de argón y produciendo un electrón adicional. [3]:



Estos dos electrones son acelerados nuevamente por el campo eléctrico produciendo así otros 4 electrones y así sucesivamente hasta producir una nube de electrones y de iones de Ar. La presión no puede ser ni muy baja para crear suficiente carga eléctrica (a partir de la concentración de átomos de Ar) ni demasiada alta para obstruir la aceleración de los electrones. La evaporación ocurre en condiciones de vacío típicamente entre 10^{-4} y 10^{-2} mbar. A continuación, la corriente de iones de Ar es dirigida hacia el blanco ya que este se encuentra a un potencial negativo. Este blanco es un disco de un material conductor que provee de la materia prima necesaria para la deposición del recubrimiento o película delgada.

Mientras los iones de Ar impactan en la superficie del blanco, los átomos del blanco son expulsados de este por colisiones entre los iones de Ar y los del blanco. Para aumentar el número de colisiones, el blanco es puesto sobre un arreglo de imanes con un determinado perfil de líneas de campo magnético para confinar los electrones y aumentar su trayectoria ionizando más átomos de Ar. Finalmente, el alto número de impactos de los iones de Ar ionizados contra el blanco incrementa la temperatura por lo que es necesaria la implementación de un Sistema de Refrigeración por agua fría. En la figura 2.2 se muestra las líneas del campo magnético producidos por los imanes.

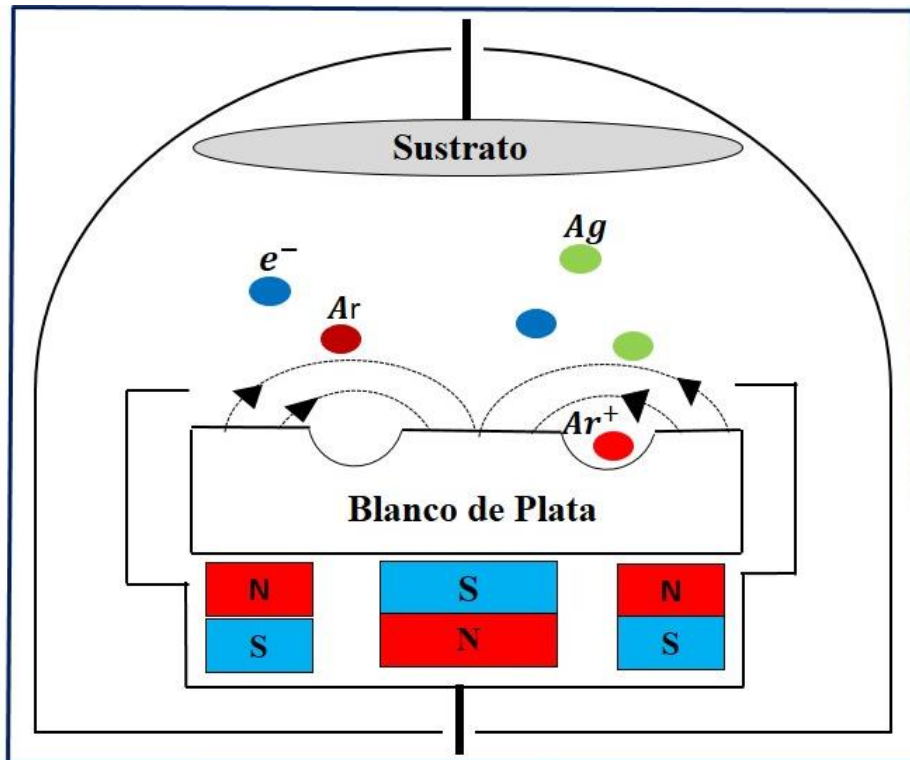


Figura 2.2. Las líneas del campo magnético producidos por los imanes.

Cuando se realiza Sputtering asistida por campo magnético, la gran desventaja es que el bombardeo no es uniforme, por lo que se produce una gran pérdida del blanco (Figura 2.3 Zona de desgaste). Esto es debido a que el proceso de Sputtering es más intenso en las líneas de campo magnético que son paralelas a la superficie del cátodo

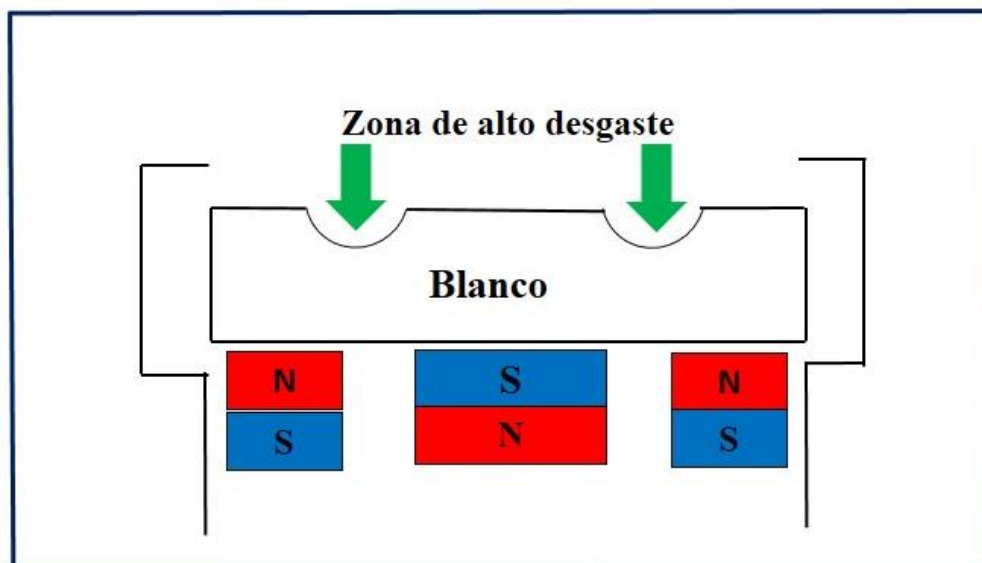


Figura 2.3. Dibujo de Zona de alto desgaste producto del arreglo de imanes.

En la Figura 2.4 se observan los blancos de Cr y Ag con sus zonas de desgaste por que fueron utilizados para el desarrollo de la presente tesis. La presencia de la zona oscura en el contorno de los blancos se debe a la presencia de carbon en la cámara, gas reactivo que se utiliza para la formación de películas de tipo Me-DLC.

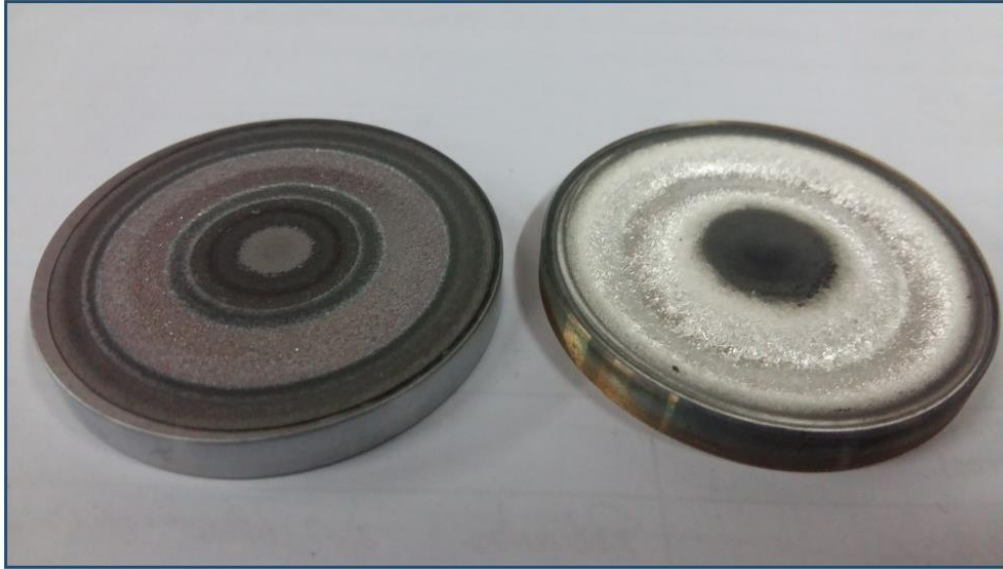


Figura 2.4 Desgaste de los blancos de Cromo y Plata de 2" de diámetro utilizados para los recubrimientos de la presente tesis.

2.2 Sputtering DC:

El sistema de sputtering d.c o corriente directa se realiza en cámaras de vacío como la ilustrada en la figura 2.1 El proceso se inicia con la evacuación del aire en la cámara que se inicia con la bomba mecánica hasta llegar a una presión 1×10^{-2} mbar, presión en la cual se enciende la bomba turbo-molecular que logra llegar hasta una presión de fondo de 1×10^{-6} mbar. En estas condiciones, la cámara se llena controladamente con gas de argón (gas inerte) hasta la presión de trabajo de 3×10^{-3} mbar; luego se aplica una diferencia de potencial entre el ánodo y cátodo, con lo que se produce una descarga eléctrica brillante con la respectiva ionización del gas, la cual se automantiene debido a la emisión de electrones secundarios desde el cátodo. Los iones positivos se aceleran contra el blanco (cargado negativamente) produciendo así la suficiente transferencia de energía y momento para pulverizar los átomos del blanco, que luego son depositados sobre el sustrato [7].

En el Sputtering d.c el gas inerte no participa en la formación de compuestos sobre el blanco o sustrato, su función principal es generar el plasma y pulverizar el material del cátodo. Sin embargo, este sistema puede ser reactivo cuando se adiciona un segundo gas que participe en la formación de un compuesto o nanocomposito, por ejemplo el acetileno, que reacciona con los átomos pulverizados del blanco (en la presente tesis utilizamos un sustrato flotante) sobre la superficie del sustrato se descompone llegando a formar así una película delgadas de Me-DLC.

En la figura 2.5 se muestra la fuente d.c utilizada para el sistema de Magnetron Sputtering; así como la cámara de vacío del laboratorio de Sputtering, de la UNI (Figura 2.6).

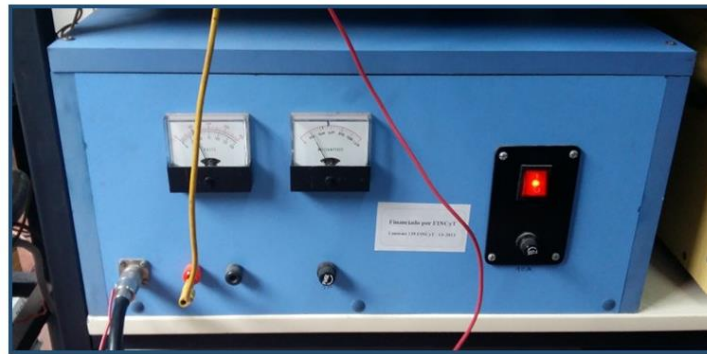


Figura 2.5. Fuente DC del laboratorio de Sputtering, de la UNI.



Figura 2.6. Cámara de vacío en el laboratorio de Sputtering presente la Facultad de Ciencias.

2.3 Bias aplicado al sustrato

Se denomina Bias aplicado al sustrato cuando el sustrato es conectado a un potencial negativo y se aplica con el fin para modificar la estructura interna y propiedades de las películas delgadas.

En cualquier descarga (diodo, magnetrón), se puede aplicar una polarización DC a un sustrato conductor aplicando un voltaje entre el sustrato y el electrodo puesto a tierra, que generalmente es la cámara, como se muestra en la figura 2.7 (a).

La explicación que sucede en el proceso de bias es que el voltaje negativo aplicado al sustrato acelera algunos iones hacia el sustrato, pudiendo remover algunos átomos débilmente adheridos, quedando así aquellos átomos que fueron adheridos con mayor energía cinética; haciendo la película delgada más densa y compacta.

El bombardeo de la película causa muchos efectos como cambios en la composición de las películas. Todos los procesos de sputtering que ocurren en el blanco también ocurrirán en el sustrato, pero la energía de los iones generalmente es significativamente menor que en el blanco lo cual habrá modificación en la estructura de la película.

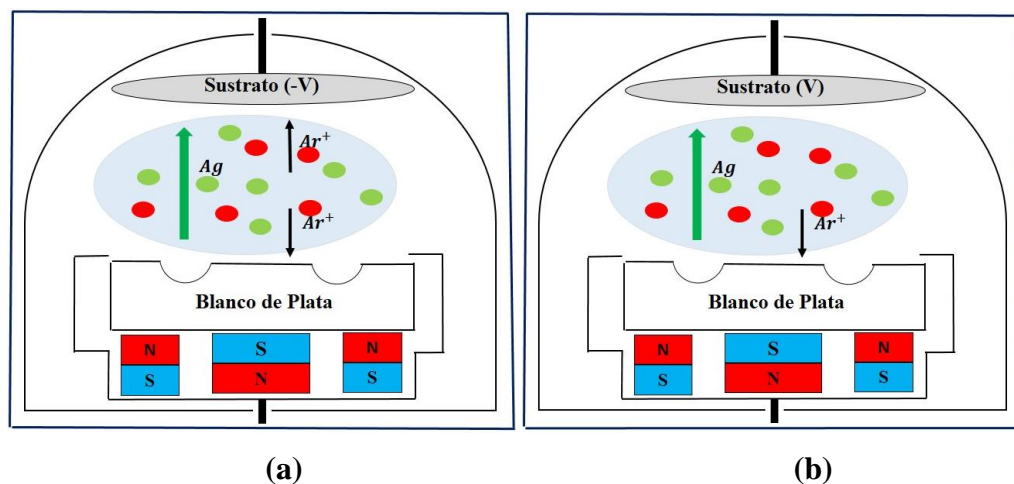


Figura 2.7. (a) Dibujo aplicando bias al sustrato (voltaje negativo). (b) Dibujo del proceso de Sputtering sin bias aplicado al sustrato (Voltaje positivo).

CAPÍTULO 3

3.1 Nucleación y Crecimiento de Películas Delgadas

Los principales parámetros de deposición que determinan la nucleación y crecimiento, la evolución microestructural y, por lo tanto, las propiedades físicas de las películas delgadas desarrolladas a partir de la fase de vapor mediante técnicas tales como lo es magnetron sputtering son: la energía del bombardeo iónico, la temperatura de crecimiento de la película, la presión del gas, el material del sustrato y la limpieza de la superficie representan las variables de control que el productor de películas delgadas tiene a su disposición para adaptar las propiedades de los materiales depositados. Se tiene que tener en cuenta en gran medida la presión base para la formación de las películas delgadas.

En la figura 3.1 se muestra un dibujo referente al proceso que da al crecimiento y nucleación de la formación de una película delgada, donde se muestra que los átomos que inciden sobre el sustrato transfieren su energía cinética dando lugar a la formación de “adatomos”, que son átomos que están enlazados débilmente sobre la energía superficial formada sobre el sustrato. Estos adatomos se pueden desplazar sobre el sustrato hasta que sean liberados por pulverización o evaporación, o permanecerán en la superficie del sustrato debido a alguna imperfección de la misma. También pueden formar agrupamientos estables en la superficie con otros átomos [8-16].

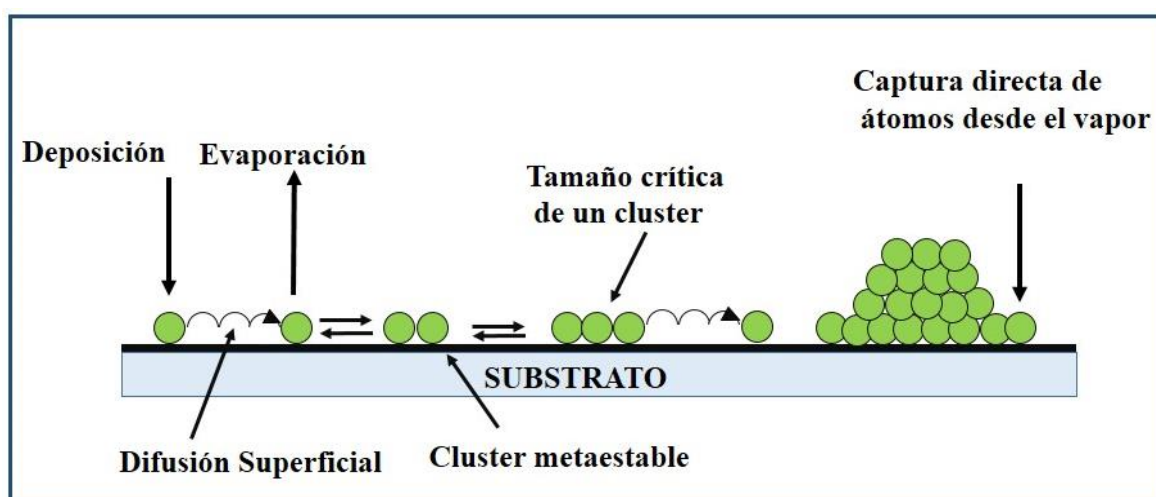


Figura 3.1. Dibujo del proceso que da lugar al crecimiento y nucleación de la formación de una película delgada [14].

Existen diferentes modelos que pueden describir las estructuras internas de las películas delgadas, pero una de las más destacada e importante es el modelo de Movchan y Demchishin (Figura 3.2) donde divide la estructura interna de las películas delgadas de diferentes óxidos metálicos y metales evaporados en 3 zonas [15]. En este modelo se muestra que cada estructura interna de la zona va a depender fuertemente de la razón que existe entre la temperatura de deposición T en el sustrato con la temperatura de fusión T_m del material a ser recubierto, se le denomina temperatura homóloga a esta relación (T/T_m).

Se observa que en la Zona 1 se forman adatomos con una microestructura en forma de columnas pero con amplios bordes entre los granos que han sufrido poca movilidad [16]. Para la Zona 2 los adatomos han presenciado también una estructura columnar pero con bordes muy estrechos entre los granos tendiendo a ser anchos.

Y por último en la zona 3, se observa el crecimiento de un cristal debido a la alta temperatura en el sustrato acercándose a la estructura interna de un material que ha sido tratado térmicamente [13].

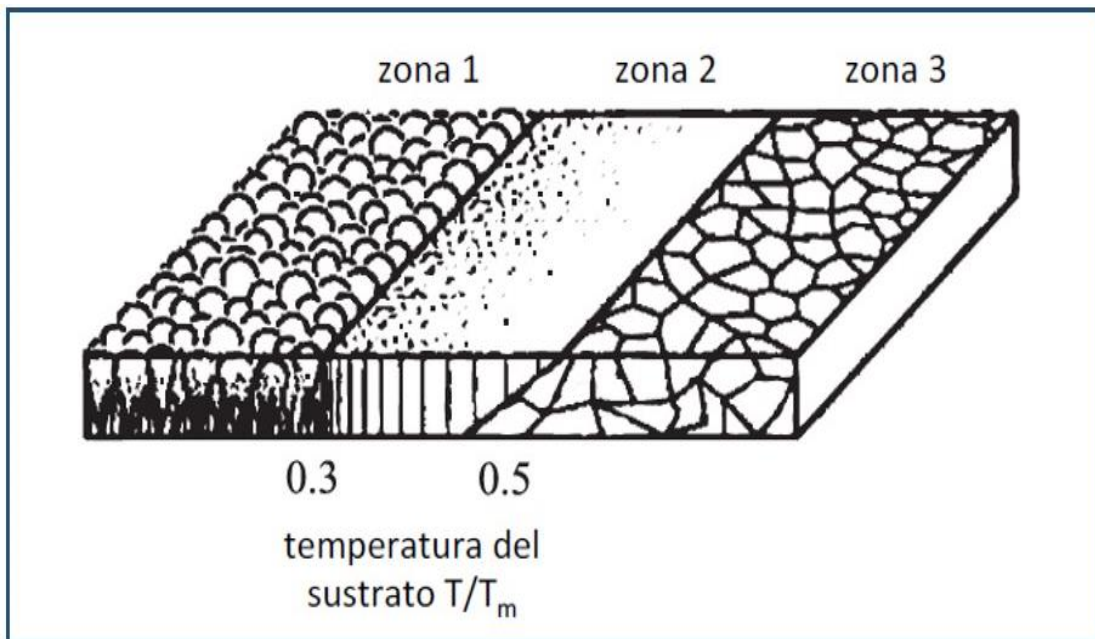


Figura 3.2. Estructura interna de las zonas que se pueden obtener en la formación de una película delgada [15].

Así como se muestra un modelo para las zonas de estructura interna de la formación de una película delgada en función de la temperatura, también existe un modelo de la estructura interna en función de la presión del gas de argón, este modelo fué estudiado por Thornton (Figura 3.3.) [12], donde denominó a la zona 1 y 2 zona de transición que está formado por granos fibrosos pocamente definidos pero densos.

La microestructura interna de la película delgada se ve afectada cuando se aumenta la presión del gas inerte [5]. Las películas delgadas se vuelven más densas cuando aumenta la movilidad de los adatomos, debido a que la presión es menor y el camino libre medio aumenta produciendo un bombardeo más energético [12-17].

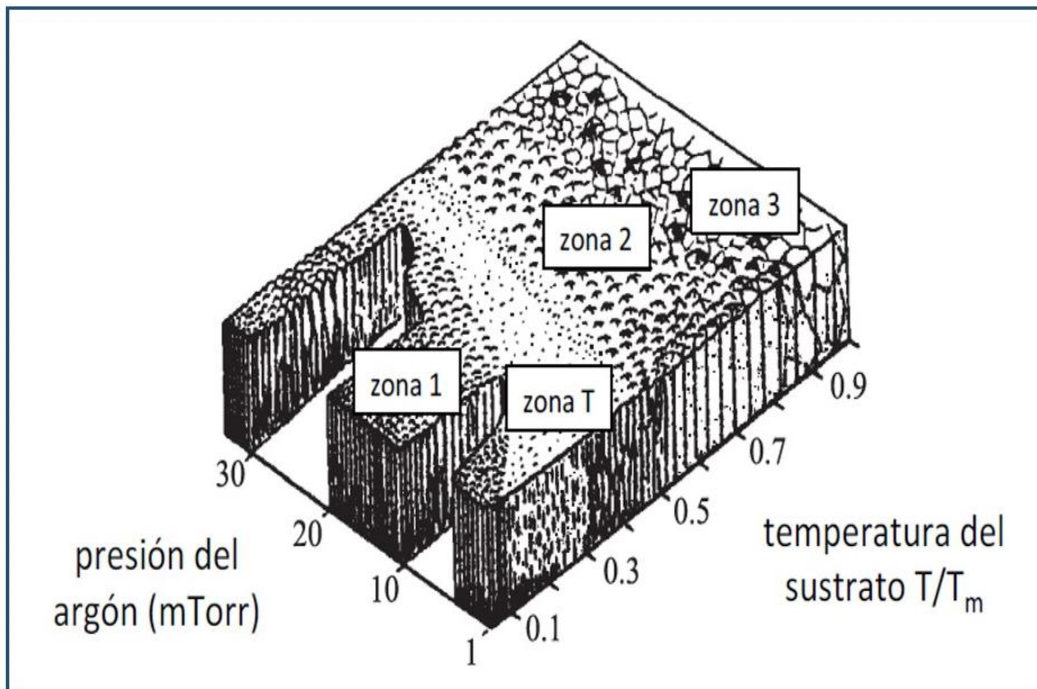


Figura 3.3. Estructura interna de las zonas que se pueden obtener en la formación de una película delgada en función de la presión de argón y la temperatura. [12].

3.2 Recubrimientos del tipo DLC (Carbón tipo Diamante)

Películas de carbon tipo diamante (DLC) es una de las áreas más importantes para investigadores en películas y compositos. Existen variedad de información sobre películas DLC, que son importante debido a sus propiedades y las diferentes aplicaciones posibles.

Los materiales de carbono que surge de la fuerte dependencia de sus propiedades físicas de la proporción de enlaces sp^2 (tipo grafito) a sp^3 (tipo diamante). El carbono amorfo es una mezcla de sp^2 y sp^3 . Las películas de carbono se muestran en la Fig. 3.4 en el diagrama de fase ternario. En esta figura, el diagrama de fase define la regiones de carbono puro (designado a-C), carbono amorfo tetraédrico (ta-C) y carbono amorfo hidrogenado (a-C: H) con el grado correspondiente de hidrogenación [18-20]. Para aumentar el grado de enlace de carbono sp^3 , mejores películas de carbono amorfo (a-C) puede ser producido por cualquier tipo de sistemas de deposición. Si sp^3 carbon amorfo es muy alto, entonces este a-C se puede denotar como un carbono amorfo tetraédrico (ta-C) [21]. La Figura 3.4 muestra amorfo de hidrocarburo (a-C: H) o películas similares a diamantes, pero no es de orden superior debido a gran contenido de hidrógeno Para lograr menos contenido de hidrógeno con mucho más enlace sp^3 , la técnica de Physical Vapor Deposition (PVD) es ideal para generar películas tetraédricas de carbono amorfo. El contenido sp^3 influye en la mecánica propiedades de las películas. Las propiedades mecánicas y de resistencia al desgaste son más prominentes con aumento del contenido de sp^3 en las películas. Por otro lado, la energía superficial y el coeficiente de fricción disminuyen en las películas. Nuevamente, el contenido de sp^2 influye en las propiedades electrónicas de las películas.

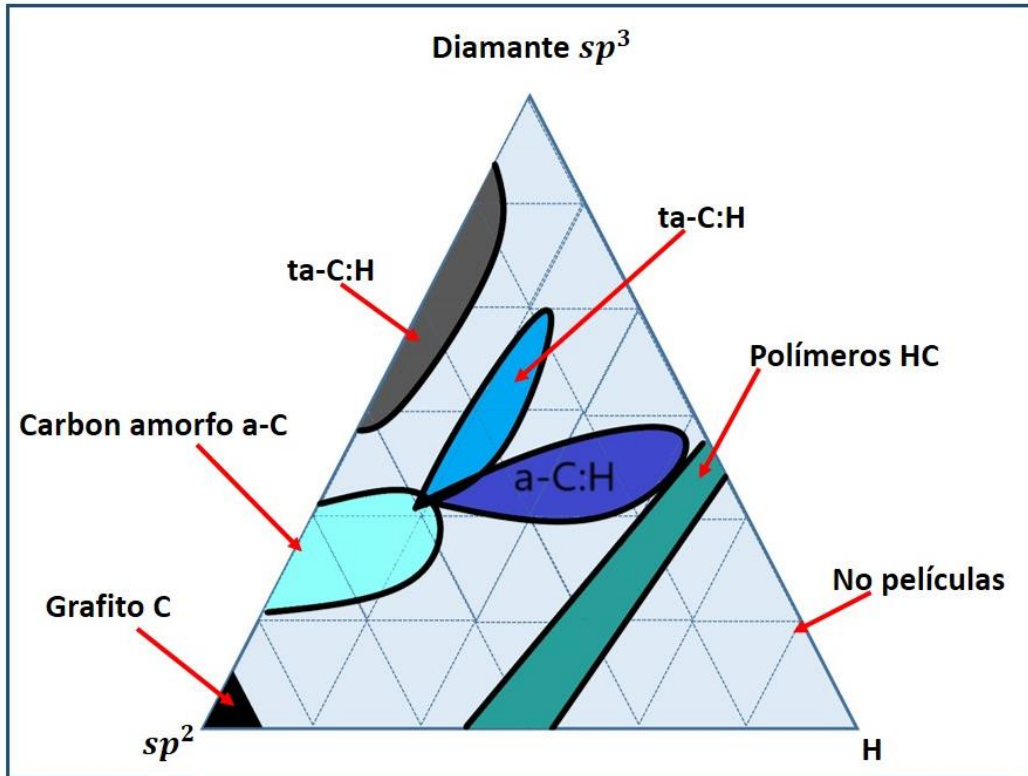


Figura 3.4. Diagrama de fase ternaria de carbonos amorfos. Las tres esquinas corresponden al diamante, grafito e hidrocarburos respectivamente, [22].

Existen varios elementos (nanopartículas metálicas) que se han utilizado como aditivo para obtener Me-DLC, como Ag-DLC y Cr-DLC. La modificación de las propiedades del DLC dopadas con nanopartículas metálicas dependen del tamaño y la distribución de partículas en matriz de carbono obtenido.

CAPÍTULO 4

Técnicas de Caracterización

4.1 Sistema de Obleas de Silicio para la determinación de estrés

Cuando hablamos de estrés en las películas delgadas nos referimos a una de las propiedades internas que se producen en su formación que aparece de la interacción entre el sustrato y la película. El estrés puede considerarse como la suma del estrés térmico (positivo) y el estrés intrínseco (negativo). En las películas delgadas en el estrés tensivo la curvatura del sustrato es convexo y el estrés compresivo su curvatura del sustrato es cóncavo [21]. Debido a la limitación que existe entre la película delgada y el sustrato está sujeta a comprimirse o extenderse dependiendo si la estructura es menor o mayor se tensará o comprimirá. Se crean agrietamientos en las películas delgadas cuando predomina el estrés tensivo y se genera delaminación si el nivel de estrés de compresión es alto. [23].

Thornton observó un cambio fuerte de estrés compresivo a tensivo a medida que la presión de argón aumentaba. La presión con la que estrés cambió (negativo a positivo) aumentó debido al incremento de la masa atómica. Ellos atribuyeron que el estrés compresivo se da lugar con el bombardeo de la película por los átomos energéticos de Ar reflejados del target, llamándolo “peening atómico”. A medida que aumenta la presión, la energía de estos átomos reflejados se reducía mediante colisiones con el gas de argón hasta que su energía ya no será suficiente para el peening atómico observándose de esta manera el estrés tensivo. El método de la curvatura de obleas de silicio se presenta para medir el estrés en las películas delgadas. Para hacer uso de este método se depositan las películas delgadas sobre obleas de silicio y se mide antes y después de la deposición para observar la variación de curvatura de las películas delgadas [21-26]. La ecuación de Stoney es la pieza fundamental para la aplicación de este método:

$$\sigma = \frac{1}{6} \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right) \frac{E_s t_s^2}{(1-\nu_s) t_f} \quad (2)$$

Donde R_1 indica el radio de curvatura del sustrato antes de la deposición y R_2 es el radio de curvatura después de la deposición. E_s y ν_s representan el módulo de elasticidad y la constante de Poisson del sustrato del silicio (100). t_s y t_f indican el espesor del sustrato y de la película delgada, respectivamente. El espesor del sustrato tiene que ser mayor a la de la película delgada para poder curvarse debido al estrés presente en la película delgada [21].

El procedimiento experimental consiste en medir la curvatura de la oblea de silicio antes (R_1) y después de la deposición (R_2) de la película en 3 ángulos diferentes 0° , 45° y 90° . En este método se hace uso de los haces de dos láseres colocados paralelamente y separados por una distancia d_0 , incidiendo perpendicularmente sobre la oblea de silicio.

En la figura 4.1 se muestra un esquema simplificado de un par de láseres. El camino óptico de los dos haces de láseres fue mejorado por la alumna de programa de maestría Shirley Ponce y es mostrado en la Figura 4.2.

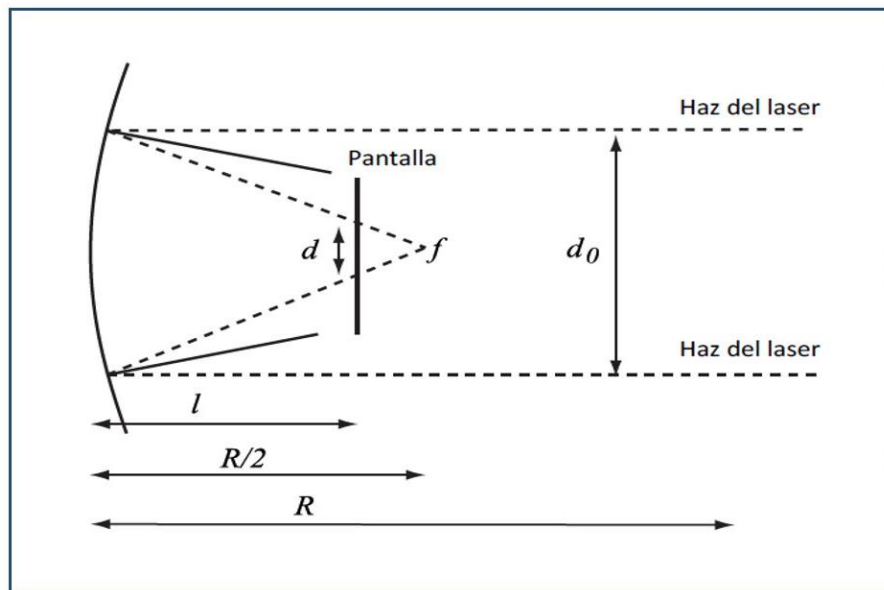


Figura 4.1. Dibujo de los haces de láser para determinar el estrés en las películas delgadas [21].

Para el radio de curvatura de la oblea de silicio, R , se mide la separación entre los dos haces de láseres reflejados (d) a una distancia l medidos en una pantalla con un vernier digital antes y después de la deposición y con el conocimiento del espesor y con la ecuación de Stoney se calcula el estrés de la película delgada sobre la oblea de silicio [18-26].

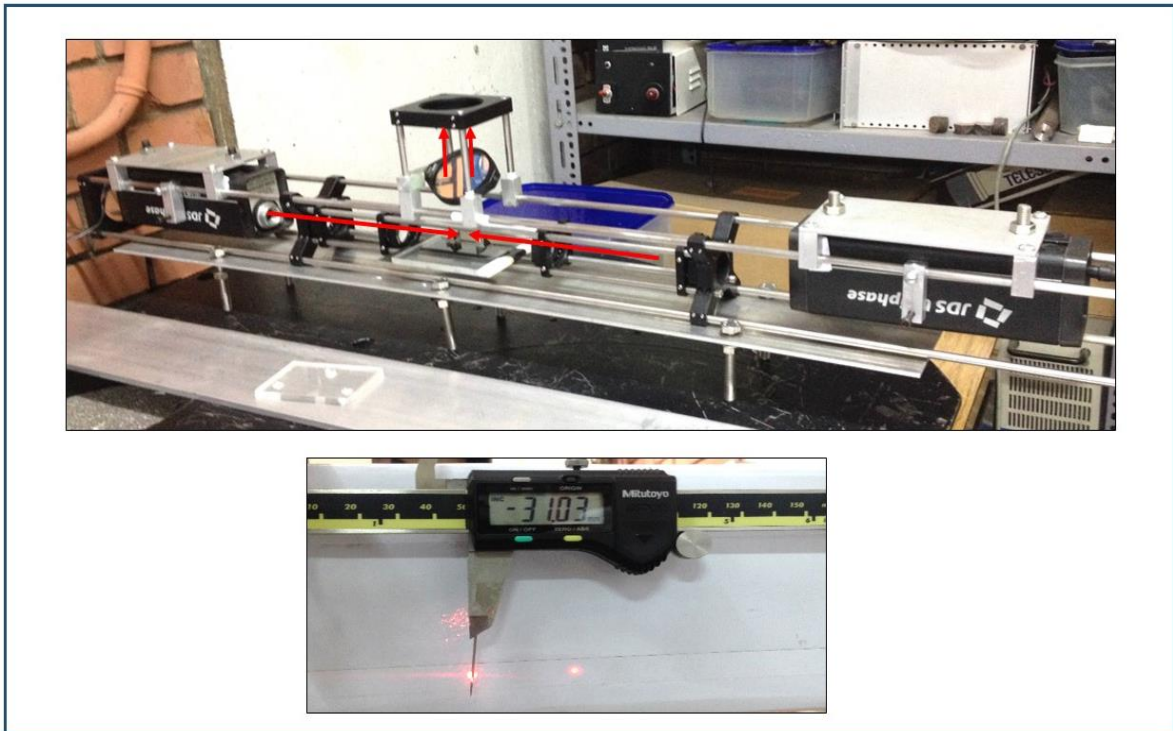


Figura 4.2 (Arriba) Sistema de obleas de Silicio para medir el estrés (Universidad Nacional de Ingeniería). (Abajo) Pantalla para medir la separación de puntos con un pie de rey digital.

4.2 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

Microscopio Electrónico de Barrido es una de las técnicas más utilizadas para el estudio de la morfología y espesor de las películas delgadas. Los componentes básicos del MEB son detallados en la Fig. 4.3 [27].

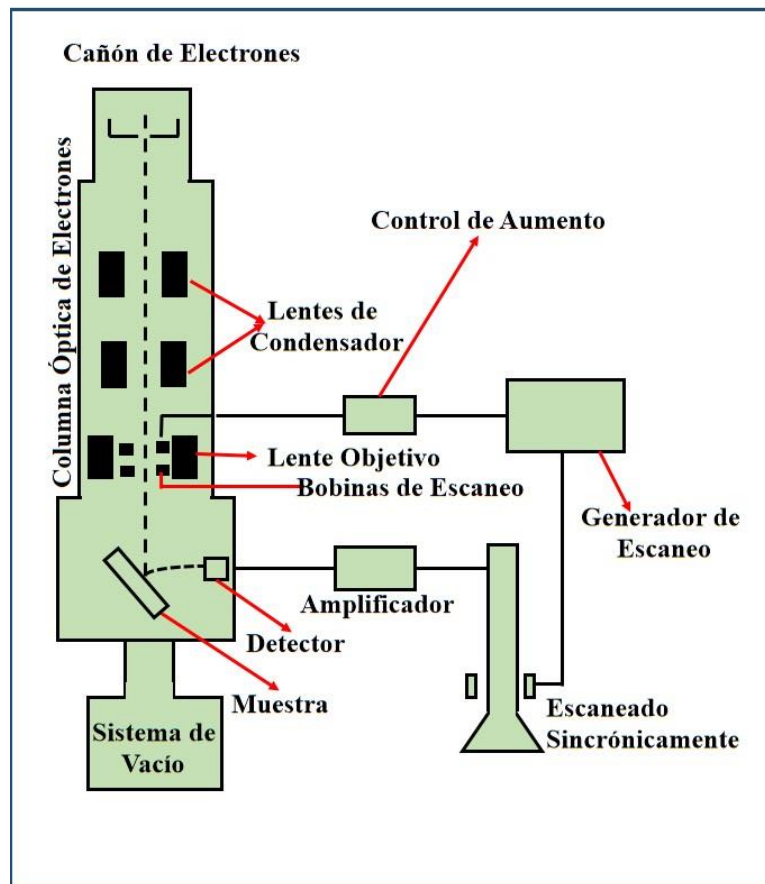


Figura 4.3 Se muestra un esquema de las componentes básicas del MEB.

En un instrumento MEB, un voltaje es aplicado al filamento emitiendo electrones. Los electrones son colimados y focalizados por óptica de electrones incluidos lente del condensador y lente objetivo y eventualmente rastreado por bobinas de escaneo sobre la superficie de la muestra. Los electrones interactúan con superficie de la muestra. Los electrones secundarios se emiten desde la superficie de la muestra que transporta información de la topografía de la superficie y luego son detectados, amplificados, procesados, exhibidos, visualizados y almacenados.

La figura 4.4 se muestra el equipo de Microscopio Electrónico de Barrido de la UNI, equipo utilizado para obtener el espesor de las películas delgadas Ag-DLC.



Figura 4.4. Microscopio electrónico de barrido, de la UNI.

En el equipo de MEB de la Universidad del Bio Bio (Concepción-Chile) que se visualiza en la Fig. 4.5, fue utilizado para la topografía de las películas delgadas de Ag-DLC.



Figura 4.5 Equipo de SEM de la Universidad del Bio Bio (Concepción-Chile).

4.3 Difracción de rayos X (DRX)

En un sistema de DRX, se incide sobre una muestra un haz monocromático de rayos X longitud de onda λ .

Los electrones de la muestra debido a la interacción radiación-muestra reemiten rayos X de la misma longitud de onda, en todas las posibles direcciones. A un metro de la muestra es colocado un detector móvil. La superposición de la radiación emitida por todos los electrones del espécimen es la que llega al detector.

En la figura 4.6 se observa una familia de planos paralelos. En la diferencia de camino óptico entre los rayos 1 y 2 ocurre la interferencia constructiva cuando es el producto de un número entero por la longitud de onda de los rayos X. Son rayos incidentes de BD (1 y 2) y rayos difractados BC (1 y 2):

$$\overline{BC} + \overline{BD} = n\lambda \quad (3)$$

Donde $\overline{BC} = d \sin\theta$ y $\overline{BD} = d \sin\theta$, resultando:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (4)$$

Esta ecuación es llamada como la Ley de Bragg [28].

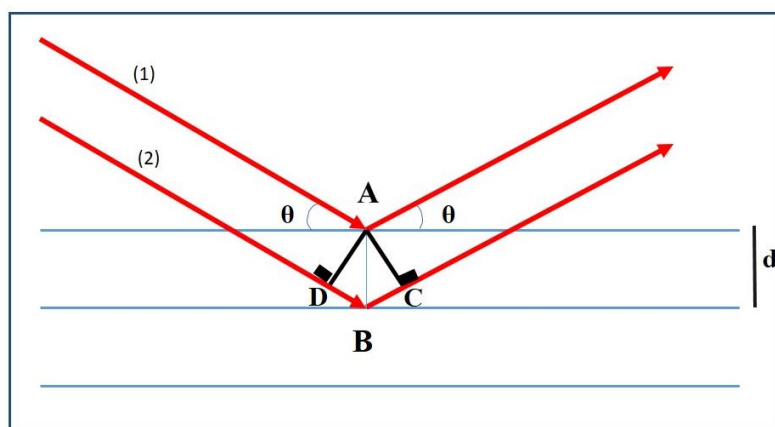


Figura 4.6. Dibujo que explica la ley de Bragg [29].

La anchura y forma de los picos de un difractograma son el resultado de la combinación de factores instrumentales y de factores basados en la microestructura de la muestra. La contribución de la muestra al ensanchamiento de los picos se debe fundamentalmente a dos factores: tamaño de cristal y tensiones.

En la difracción de estructuras amorfas, un solo átomo dispersa un haz incidente de rayos x en todas las direcciones del espacio pero un gran número de átomos ordenados de manera periódica en tres dimensiones formando un cristal dispersan (difractan) los rayos x únicamente en unas pocas direcciones. Lo hacen así debido a que la ordenación periódica de los átomos origina una interferencia destructiva de los rayos dispersados en todas direcciones excepto en aquellas que predice la Ley de Bragg.

Los sólidos amorfos tienen estructuras caracterizadas por una ausencia de periodicidad y sólo se mantiene el orden de corto alcance. El resultado es una curva de dispersión de rayos x mostrando uno o dos máximos con una anchura que puede llegar a los 10° .

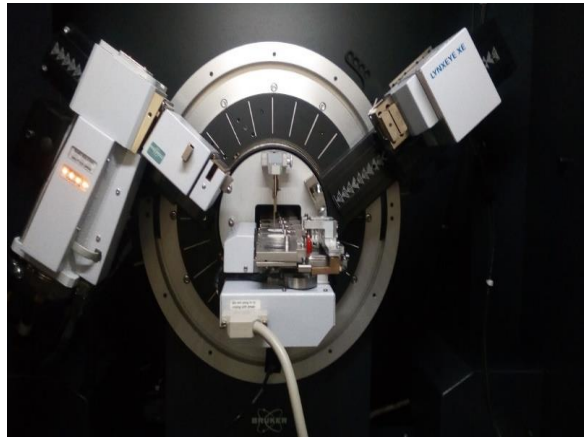
En un experimento de difracción es necesario controlar o establecer los valores de los siguientes parámetros: La potencia del tubo (que a su vez influirá en la intensidad de difracción) se determina mediante la corriente de tubo, es decir el flujo de electrones del filamento al blanco, y mediante el voltaje del tubo, es decir el voltaje aplicado a los electrones que golpean el ánodo.

También es necesario seleccionar la apertura de las ventanas de divergencia, dispersión y del detector. Estas ventanas influyen en la intensidad, la resolución y el background del difractograma.

Además de lo anterior es necesario establecer los parámetros de medida. El intervalo de barrido se determina mediante los ángulos inicial y final, el tamaño de paso afecta principalmente a la resolución, en general a menor tamaño de paso mayor resolución: por último el tiempo de paso influye en la relación intensidad/ruido.

En la figura 4.7 (a) se muestra el equipo de Difracción de Rayos X que fue utilizado para el análisis estructural de las películas delgadas Ag-DLC y Cr- DLC se realizó el estudio sin un alineador ya que para películas delgadas se requiere de uno para obtener mejores resultados, la parte principal del equipo se está mostrando en la Figura 4.7 (a).

En la Figura 4.7 (b) se muestra el equipo D8 ADVANCE que cuenta con una fuente de Cobre y realiza un modo de análisis de θ : 2θ con una configuración Bragg- Brentano.



(a)



Figura 4.7 (a) Modo de análisis θ : 2θ . Configuración Bragg-Brentano. (b) Equipo de Difracción de Rayos X, de la UNI.

4.4 Espectroscopía Raman

La Espectroscopia de Raman es una herramienta, no destructiva, de sondeo ambiental para caracterizar la estructura y por lo general impone muy poca restricción sobre el tamaño del sustrato.

El análisis de Espectroscopía Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material luego de hacer incidir sobre éste un haz de luz monocromática (Figura 4.8), la parte que es dispersada elásticamente se conoce como dispersión Rayleigh. Sin embargo, una pequeña parte de la luz es dispersada inelásticamente como resultado de la interacción entre la luz y el material, esta luz presenta cambios de frecuencia, los que llevan información de la composición de la muestra y se le conoce como dispersión Raman.

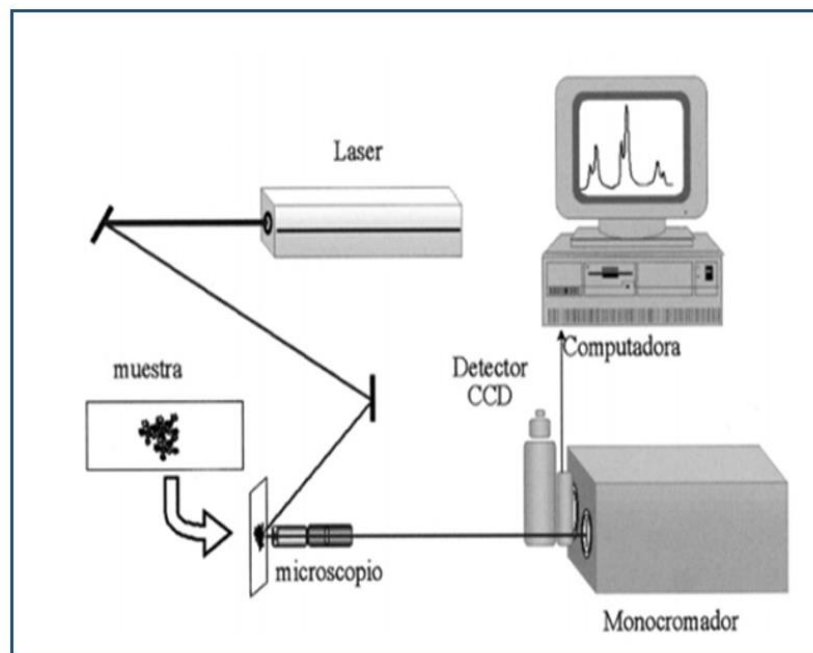


Figura 4.8. Esquema de equipo Raman.

La espectroscopia Raman es una forma muy efectiva de investigar el tipo de enlace presentes en los recubrimientos a base de carbon. Aunque aún existe un debate sobre la relación exacta entre la vibración del átomo y el espectro de Raman, el método es el más utilizado para distinguir el tipo de unión y el tamaño del dominio. En los espectros Raman de las películas que contienen carbon, muestran características comunes en la región entre 800 cm^{-1} hasta 2100 cm^{-1} . El pico “G” y “D” se encuentran aproximadamente en 1560

cm^{-1} y 1360 cm^{-1} respectivamente. Los espectros de Raman se discuten generalmente en el contexto del diamante contra el grafito mientras que las películas de carbón se componen de los enlaces sp^3 y sp^2 ordenados de la distancia corta.

En la Figura 4.9 se presenta el equipo de Espectroscopía Raman del Laboratorio de química de la UNI, donde se obtuvieron los resultados de Espectroscopía Raman en las películas delgadas de Ag-DLC y Cr-DLC



Figura 4.9. Equipo de Espectroscopía Raman del laboratorio de Química, de la UNI.

4.5 Espectroscopía Electrónica Auger

En Espectroscopía Electrónica Auger se puede proporcionar la composición elemental y en algunos casos restringidos la información del enlace químico para los elementos presentes en la superficie de un material sólido.

Ésta técnica detecta átomos en la superficie de hasta 5 a 10 nm; para obtener información composicional de las superficies, interfaces y estructuras de películas delgadas.

Espectroscopía electrónica Auger consiste en una fuente de electrones cuya energía esta usualmente dentro del rango de 3 a 30 KeV y un analizador de energía de electrones. El analizador mide la energía cinética de los electrones emitidos desde la superficie bajo investigación como consecuencia del bombardeo de los electrones de alta energía. La medición de la energía cinética de los electrones emitidos permite determinar la identidad

de los elementos en la muestra. Una de las principales fortalezas de la técnica es su resolución lateral.

Este haz también se puede escanear sobre la superficie y seguir la señal en función de la posición del haz. Este puede dar como resultado un mapa de la composición elemental de la superficie con una resolución lateral muy alta. Este tipo de análisis es frecuente.

En la figura 4.10 se muestra un dibujo simplificado del proceso de espectroscopia Auger, donde un electrón incide sobre un átomo de la muestra y arranca un electrón A de la capa K. El orbital vacío (hueco) que fue dejado por este electrón es ocupado por otro electrón B que se encontraba en una capa de mayor energía como la capa L. El fotón que se emite por el electrón B que pasa a un nivel inferior choca con otro electrón C de otro nivel superior extrayéndolo del átomo, este electrón que sale del átomo se le denomina electrón *Auger*.

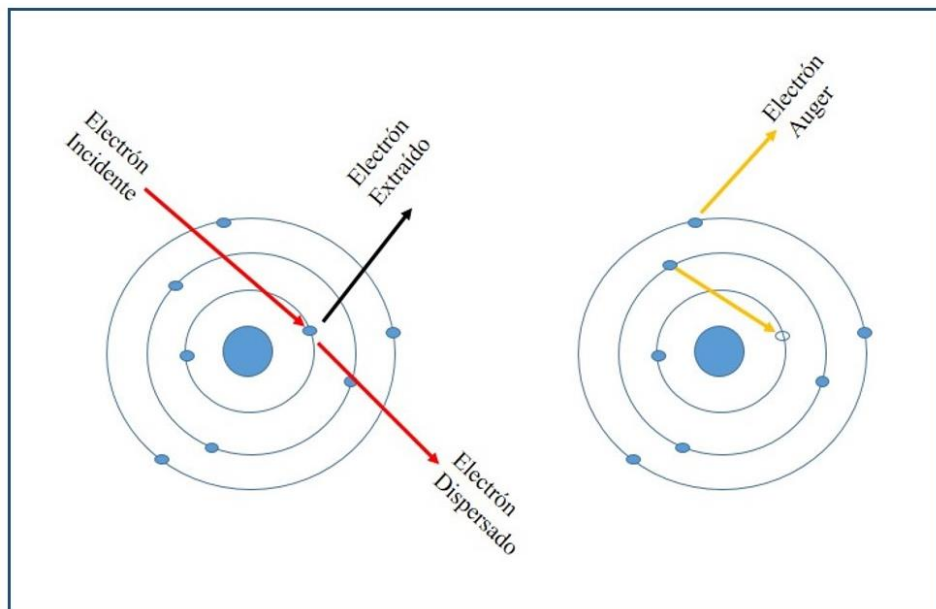


Figura 4.10. Dibujo sobre el proceso de Espectroscopía de los Electrones Auger (AES).

En el laboratorio de sputtering se encuentra el equipo de Espectroscopía Auger (Figura 4.11) del cual se obtienen resultados de la concentración porcentual atómica de los elementos encontrados en las películas delgadas de Ag-DLC y Cr-DLC.



Figura 4.11. Equipo de Espectroscopía Electrónica Auger de Laboratorio de Sputtering, de la UNI.

4.6 Nanoindentación

4.6.1 Nanoindentador Hysitron

La técnica de Nanoindentador fue implementada por Brinell hacia los años 1900 [31]. Los trabajos de Tabor D 1952 y 1984 [32] muestran de manera clara todo el estado del arte de esta técnica aplicada al estudio de la dureza de los materiales metálicos. El ensayo de indentación, consiste en presionar un indentador sobre la superficie dejando una impresión sobre el material. Dependiendo de la carga máxima aplicada y de la geometría de la huella dejada se puede obtener el valor de la dureza que no es más que la presión de contacto media durante la carga máxima, esto equivale a definirla como la resistencia de un material a ser deformado permanentemente. Hoy en día uno de los indentadores más utilizado es el tipo Vickers.

Las puntas puntiagudas más utilizadas son Vickers (indentación), Berkovich (nanoIndenter) y cube-corner. Las puntas Vickers tienen forma de pirámide de cuatro caras.

Es difícil fabricar puntas de Vickers agudas, siempre queda una línea, esto resulta en huellas asimétricas, sobre todo para indentaciones pequeñas, y complica la determinación de un área de contacto correcta, por eso las puntas Vickers no suelen ser utilizadas en ensayos de nanoindentación. En cambio, las puntas Berkovich y cube-corner tienen tres caras, es decir que es mucho más fácil producir una punta bien definida. Esto los hace convenientes para ensayos de nanoindentación. Como se puede observar en la Figura 4.12 una micrografía de la punta Berkovich; tomada con el equipo de MEB de la Universidad del Bio Bio.

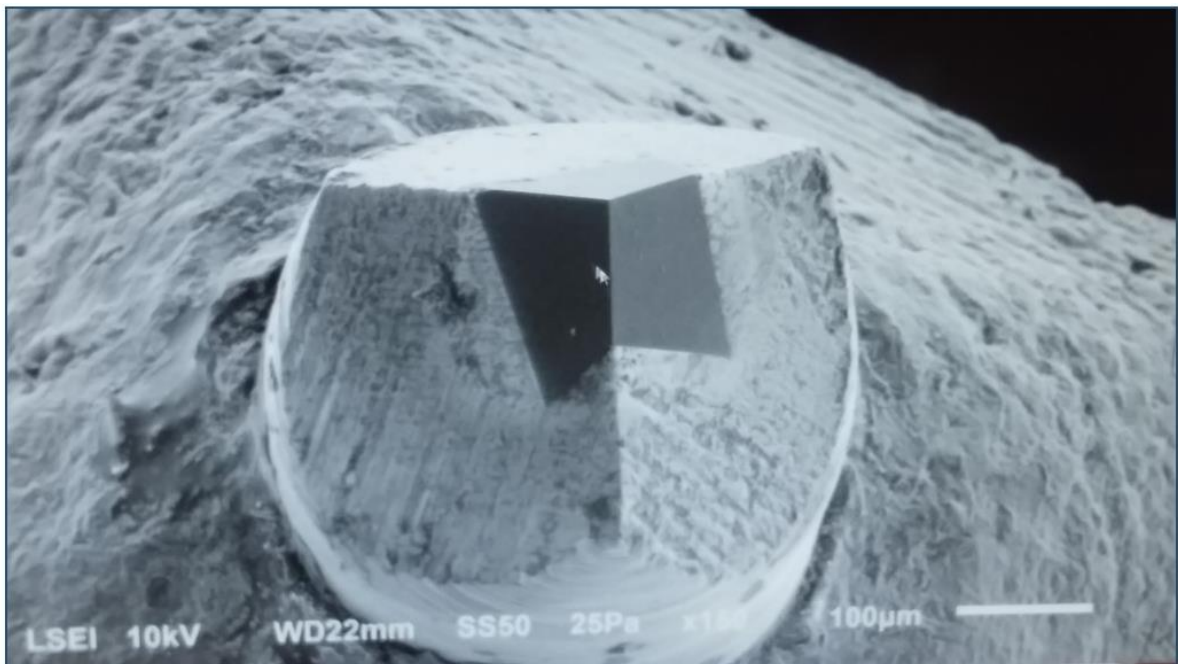
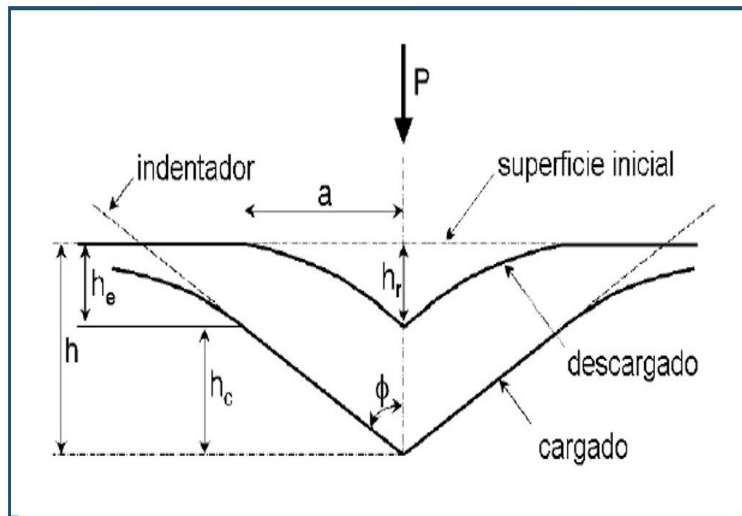
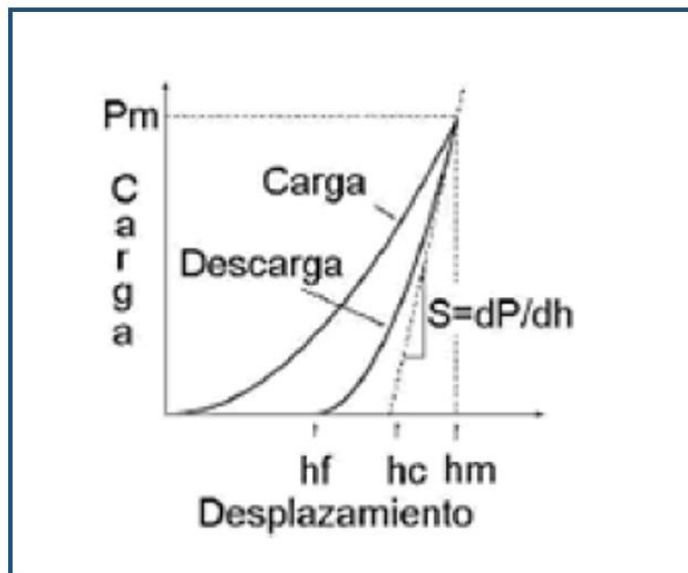


Figura 4.12 Micrografía de la punta Berkovich; tomada con el equipo de SEM de la Universidad del Bio Bio.

Mostramos en la figura 4.13 (a) El perfil de una huella producida por un indentador piramidal (durante y después de la aplicación de la carga) y en la figura 4.13 (b) La curva de carga - desplazamiento producida durante el contacto, donde P_m : corresponde a la carga máxima, h_m : a la penetración máxima, h_f : a la profundidad final de la huella o profundidad residual, S : es la tangente a la curva de descarga (rigidez), h_c : a la profundidad de contacto lograda durante la aplicación de la carga máxima, h_s : es la altura por encima de la de contacto con respecto a la superficie de la muestra.



(a)



(b)

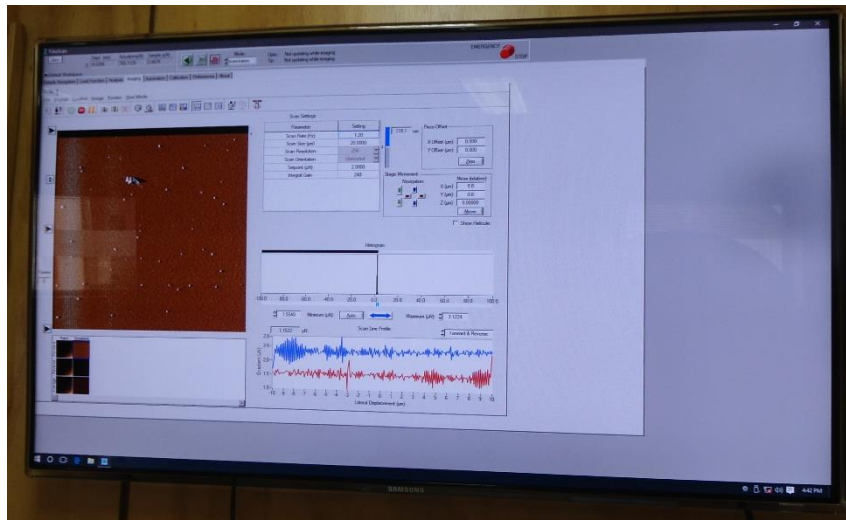
Figura 4.13 (a) Perfil de una huella producida por un indentador piramidal (b) Curva de carga - desplazamiento producido durante el contacto con la muestra.

El sistema de Nanoindentador de Hysitron se especializa en la medida de la dureza y el módulo de Young reducido en películas delgadas y recubrimientos. En la figura 4.14 se muestra el equipo con el que fueron medidas la dureza a las películas delgadas de Ag- DLC.



Figura 4.14. Nanoindentador Hysitron de la Universidad del Bio Bio (Chile).

Los resultados del análisis de dureza de las películas delgadas de Ag-DLC se visualizan mejor en una pantalla que ha sido adicionada al equipo. En la figura 4.15 (a) se visualiza el barrido de la superficie de la muestra para luego ingresar los parámetros de lectura e inserción de la punta Berkovich a la muestra con una matriz de 6x6 realizando así 36 lecturas de carga y descarga obtenida en la imagen 4.15 (b).



(a)



(b)

Figura 4.15 (a) Imagen obtenida del barrido de la superficie que se va a analizar dureza.
 (b) Imagen de los resultados de carga y descarga obtenidos en las 36 lecturas de dureza.

CAPÍTULO 5

Construcción del Magnetron

El magnetron o “*Sputter gun*” es la pieza fundamental del sistema de deposición *Magnetron Sputtering*. El magnetron está compuesto principalmente por un juego de imanes permanentes, un cátodo, un ánodo y un sistema de enfriamiento, tal como se muestra en la fig.5.1. Este sistema busca aumentar las densidades del plasma cerca del blanco por la combinación de campos magnéticos y eléctricos. El blanco es polarizado negativamente con el fin de atraer los iones de los átomos de argón. El campo magnético se genera por medio de unos imanes permanentes colocados en la parte posterior de cátodo refrigerado. Este proceso confina los electrones secundarios muy cerca del magnetrón, permitiendo aumentar el promedio de colisiones ionizantes y la velocidad de los iones que impactan sobre el blanco, aumentando la cantidad de material depositado sobre el sustrato. El presente capítulo muestra el proceso desarrollado para la construcción y puesta en marcha de un magnetron de 2” de diámetro con el fin de producir recubrimientos del tipo Ag-DLC y Cr-DLC.

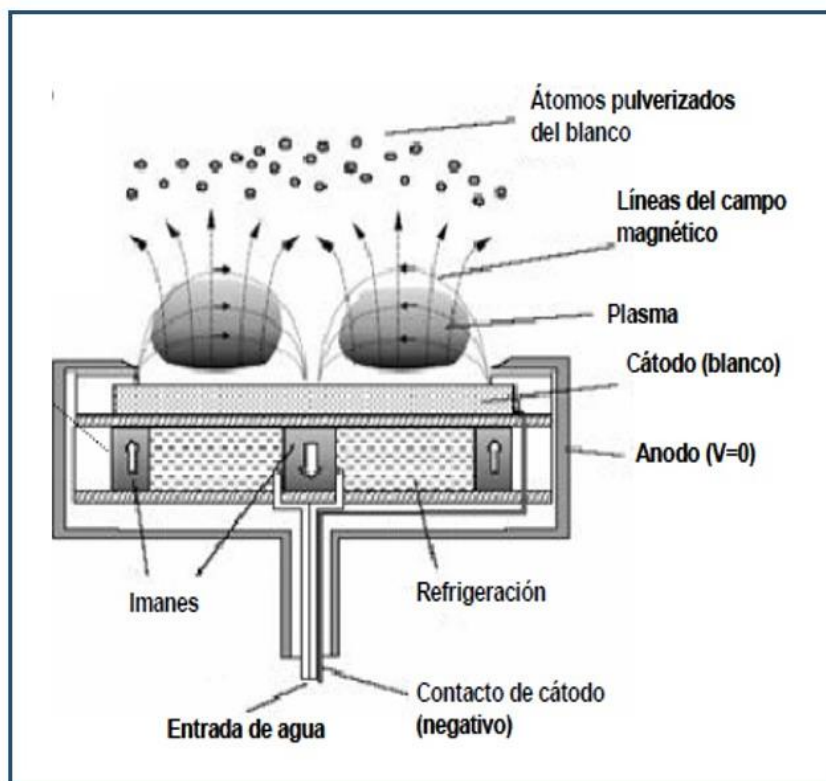


Figura.5.1 Magnetron convencional utilizado en un sistema de Sputtering [8].

5.1 Diseño y Construcción del magnetron para blancos de 2” de diámetro

Diseñar y construir equipos que permitan avanzar en la producción y estudio de películas delgadas se torna una exigencia básica en todo laboratorio de investigación en nuevos materiales. Nuestra primera tarea fue diseñar, construir y poner en operación un magnetron para blancos de 2” de diámetro el cual sería instalado en la cámara de deposición del sistema de sputtering presente en el “Laboratorio de Sputtering” de la Facultad de Ciencias de la UNI. Blancos de plata (Ag) y cromo (Cr) de 2” de diámetro y 99.99% de pureza fueron adquiridos para la deposición de los recubrimientos de Ag-DLC y Cr-DLC.

La figura 5.2 muestra un diseño generado por AutoCad de las partes básicas de un magnetron para blancos de 2” de diámetro. Para el diseño del magnetron se debe establecer una idea general de su capacidad y forma el cual está definido por el tamaño del blanco (blanco de 2” de diámetro) y por las dimensiones de la cámara de sputtering. El campo magnético es generado por un arreglo de imanes permanentes de neodimio colocados sobre la base de cobre tal como se observa en la figura 5.2. Una característica importante en el proceso de sputtering es que un alto porcentaje de la energía suministrada al sistema se convierte en calor sobre el magnetron. Con el fin de evitar pérdida en la magnetización de los imanes, se hace necesario refrigerar el magnetron a través de un flujo de agua fría que circulara por su interior tal como se observa en la figura 5.2. La parte superior del magnetron (cátodo) es aislado del exterior (ánodo) por un teflón colocado entre ellos.

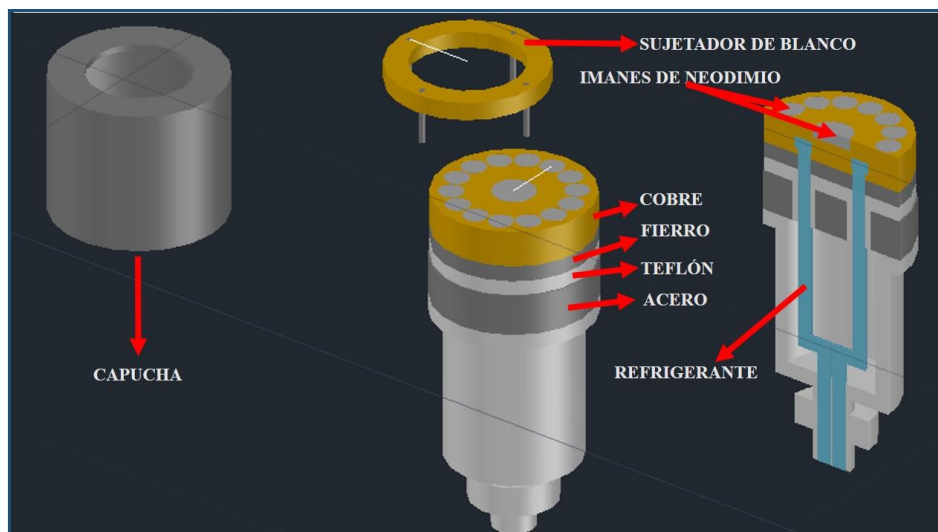


Figura 5.2 Diseño del magnetron para blancos de 2” de diámetro en el programa de AutoCad.

En la Figura 5.3 se muestra el diseño del magnetron y las piezas construidas para su montaje. Los imanes en grupos de piezas de 3 elementos, fueron colocados en los 14 agujeros hechos en el contorno del disco de cobre. En el centro del mismo disco se colocó un imán de 20mm de diámetro con una polaridad contraria a los imanes colocados en el contorno. Este arreglo genera un campo magnético necesario para una mejor eficiencia en el proceso de Sputtering.

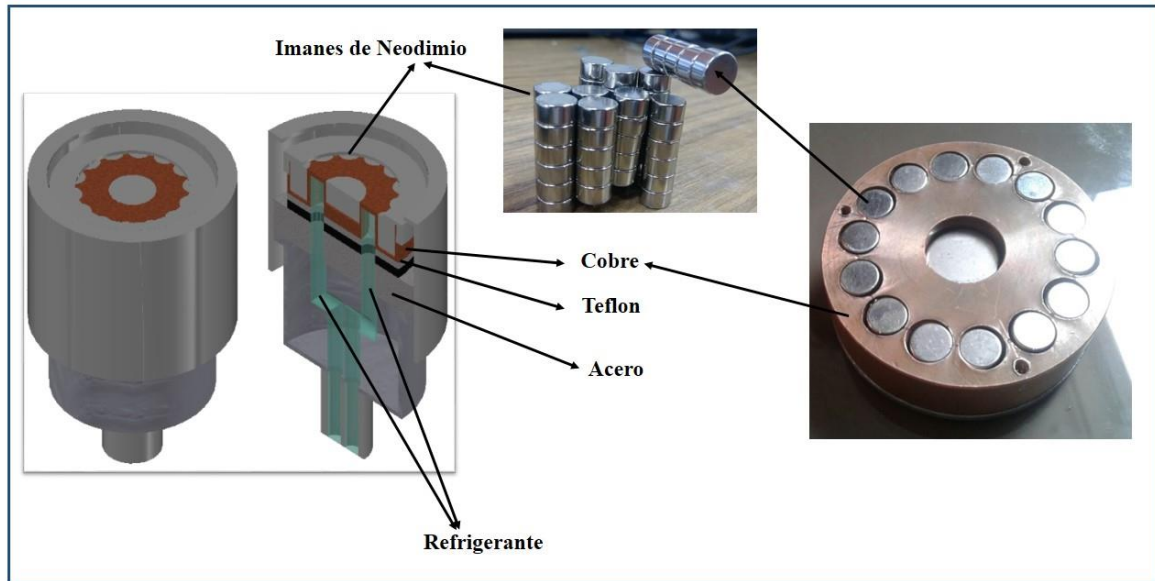


Figura 5.3. (Izquierda) se muestra el diseño del magnetron, en el lado derecho el arreglo de imanes sobre el bloque de cobre.

La Figura 5.4 muestra los conductos de cobre indicando la entrada y salida de agua fría que circulara por el bloque de cobre evitando así el calentamiento y pérdida de magnetización de los imanes. Con el fin de prevenir cualquier fuga de agua dentro del magnetron, se colocó un disco de fierro (con dos huequitos para los conductos de agua) sobre la ranura de cobre y posteriormente se soldó con soldadura de plata para no deformar el bloque de cobre. Una vez terminado el proceso de montaje del sistema de refrigeración, se hizo una prueba de fuga de agua descartando así cualquier desperfecto en la soldadura. En el lado derecho de la figura 5.4 se observa el conjunto de piezas ya montadas para la construcción del magnetron para blancos de 2” de diámetro.



Figura 5.4 (Izquierda) Se muestra los conductos de cobre para la entrada y salida del agua fría.
(Derecha) Piezas montadas para la construcción del magnetron.

En la figura 5.5 se observa el resultado final de la construcción del magnetron para blancos de 2" de diámetro. Seguidamente se realizaron las conexiones eléctricas para el sellado con los pernos de la capucha inferior del magnetron evitando así cualquier pérdida de vacío. Finalmente la capucha superior es colocada y ajustada por los contornos exteriores al magnetron, quedando así listo para ser instalado en sistema de sputtering.



Figura 5.5. Construcción del magnetrón para un blanco de 2" de diámetro.

5.2 Funcionamiento y Operatividad

Una vez construido el magnetron se procedió a su instalación (Figura 5.6) dentro de la cámara para verificar su funcionamiento. Con la bomba mecánica se logró una presión de 2×10^{-2} mbar; seguidamente con la bomba turbo-molecular una presión de 6×10^{-6} mbar. Obtenidos las condiciones óptimas de vacío, se inyectó un flujo de argón a la cámara para crear el plasma. Observamos el plasma de Argón generado por el magnetron, demostrando así su operatividad tal como se observa en la figura 5.7.



Figura 5.6. Instalación del magnetron en la cámara de vacío.



Figura 5.7. Plasma de argón generado por el magnetron para un blanco de 2" de diámetro.

CAPÍTULO 6

Estudio de Ag-DLC

6.1 Películas delgadas de Ag-DLC

Las películas de Ag-DLC (plata-carbón tipo diamante), que están compuestas de plata y carbono amorfo, han atraído un creciente interés científico e industrial en gran medida al hecho de que las películas presentan propiedades interesantes como bajo coeficiente de fricción, baja reacción química y propiedades antibacterianas, que constituye una película multifuncional atractivo para la industria biomédica [33-45].

Dependiendo de la relación obtenida del carbon sp^3/sp^2 , los recubrimientos de Ag-DLC, muestran alta resistencia al desgaste y alta dureza. Recubrimientos de Ag-DLC pueden ser preparados por varias técnicas de deposición, incluyendo *Physical Vapor Deposition* (PVD). Los recubrimientos Ag-DLC se depositan comúnmente por pulverización catódica de Ag en un ambiente mixto de argón con acetileno.

Para entender la relación estructura- propiedad de los recubrimientos de Ag-DLC, y en su última estancia, predecir su comportamiento físico, es imprescindible reunir tanta información sobre morfología, composición de fase y la microestructura como sea posible. En este sentido, las técnicas avanzadas de deposición y caracterización para recubrimientos de Ag-DLC son necesarias para obtener una comprensión más profunda de la relación entre las condiciones del proceso de Sputtering y las propiedades de la película. Durante los últimos años, se ha dedicado mucho trabajo al estudio y a la comprensión de las propiedades de las películas Ag-DLC. Estos trabajos han demostrado que la microestructura, propiedades mecánicas y antibacterianas de estos materiales dependen en gran medida de las condiciones de deposición. Choi et al., utilizando un sistema híbrido de deposición de haz de iones, estudiaron la composición, la microestructura y las propiedades mecánicas de recubrimientos Ag-DLC depositadas sobre Si (100), en función de la fracción de argón / acetileno [33]. Ellos encontraron que al aumentar la fracción de argón en el plasma, la concentración de plata aumenta. Además, la dureza y el esfuerzo de comprensión de las películas de Ag-DLC disminuyen con el contenido de la plata. Los autores relacionaron sus resultados con la variación de la composición química en la película y con la relación de unión sp^2/sp^3 . Wang, Estudiaron la microestructura y las propiedades mecánicas de las

películas Ag-DLC depositadas por PVD magnetron sputtering sobre sustrato de silicio, en función del contenido de plata [46]. Ellos encontraron que el estrés intrínseco compresivo disminuye con el contenido de la plata en la matriz DLC, mientras que la dureza presenta un valor máximo al contenido de plata de alrededor del 10%.

Estos resultados se asociaron al contenido y tamaño de los granos a nivel nanométrico de plata en las películas de Ag-DLC. Garcia- Zarco et al., Estudiaron la influencia de la fuente de alimentación del magnetron y la distancia del sustrato objetivo sobre la estructura y composición del nanocompuesto a-C: H Películas de Ag depositadas por magnetron sputtering de PVD [38]. Ellos encontraron una nanoestructura de clusters cristalinos de plata uniformemente distribuidos en la matriz de carbono amorfo con una potencia de cátodo de 40 W y una distancia de objeto de 28 mm.

6.2 Detalles Experimentales en películas delgadas de Ag-DLC

Recubrimientos de Ag-DLC fueron depositados en un sistema de magnetron sputtering construido en la UNI, usando un blanco de plata de 2" de diámetro en una atmosfera controlada de argón/acetileno. En la figura 6.1 se muestra un dibujo de la producción de muestras de Ag-DLC. La cámara de vacío llegó hasta 1×10^{-5} mbar para poder depositar las películas delgadas de Ag-DLC, lo cual primero había que realizar un proceso de desorción por 2 horas. Para la formación de películas delgadas se realizó un tiempo de 90 min donde éstas fueron depositadas sobre sustratos de obleas de silicio de 2" de diámetro.

La distancia de blanco-sustrato fue de 6 cm. El blanco fue limpiado en plasma de argón por 5 minutos antes de cada deposición. El flujo de argón fue mantenido constante en 6 sccm (standard *centimeter cubic per minute*), mientras que el flujo de acetileno fue variado entre 0 y 1 sccm,

En el estudio de recubrimientos de Ag-DLC, consideramos cuatro parámetros que fueron variados durante la deposición: corriente aplicada al magnetron, temperatura del sustrato, flujo de acetileno y voltaje de bias aplicado al sustrato. Cada uno de ellos es presentado en las siguientes líneas.

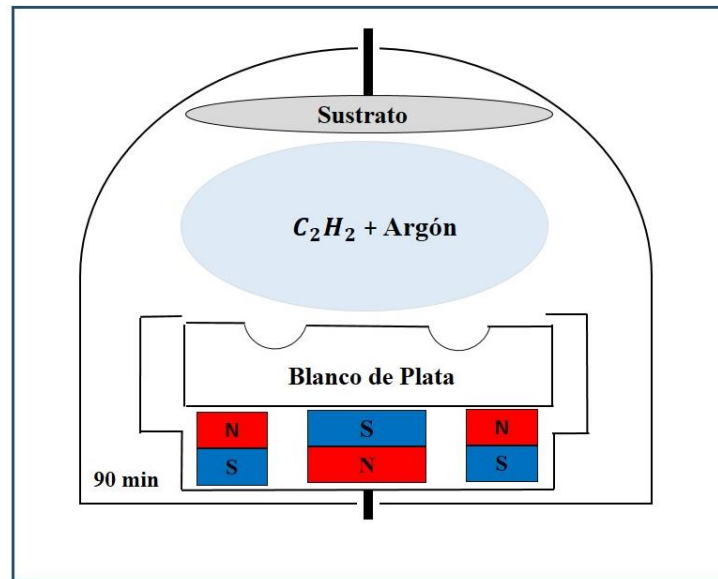


Figura 6.1. Dibujo del proceso de sputtering de películas delgadas de Ag-DLC.

6.3 Resultados N°1: Películas de Ag-DLC en función de la corriente

El primer estudio que se realizó en las películas delgadas de Ag-DLC fue observar el efecto de la corriente aplicado al magnetron, sobre las propiedades de las películas de Ag-DLC. La figura 6.2 muestra los espectros de Raman para películas obtenidas a corrientes de 100, 150, 180 y 250 mA. Los espectros Raman indican la presencia de dos picos muy pronunciados centrados en aproximadamente 13050 cm^{-1} y 1570 cm^{-1} . Un primer análisis hecho sobre los espectros fue la deconvolución de dichos espectros en dos líneas gaussianas.

Dichas líneas denominadas D (desorden) y G (grafito), respectivamente, corresponden a los tipos de enlaces de carbón presente en las películas de Ag-DLC. Los resultados muestran que los espectros tienen un alto porcentaje de carbón en su forma de grafito acorde con lo observado por otros autores (figura 6.3). Si bien las líneas D y G presentan centros que varían con la corriente, su variación es mínima así como la forma de los espectros, indicando posiblemente la poca influencia de la corriente sobre el tipo de carbón presente en las películas de Ag-DLC.

T=200°C, Ar =6 sccm, C₂H₂= 0.9

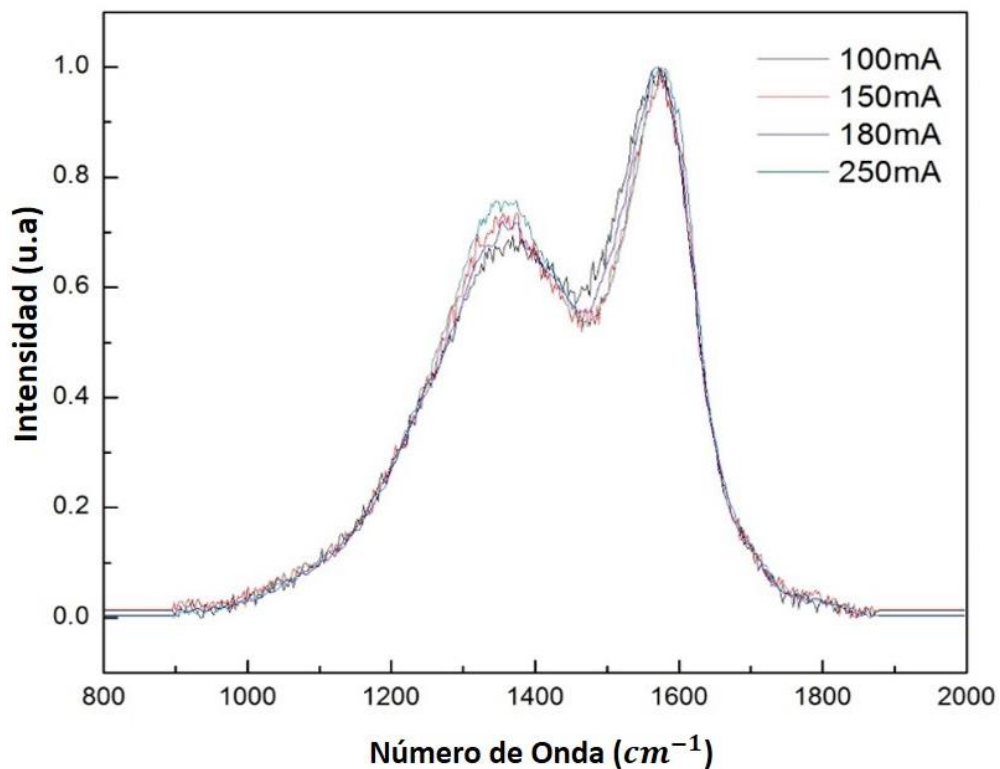


Figura 6.2. Espectroscopía Raman variando corriente.

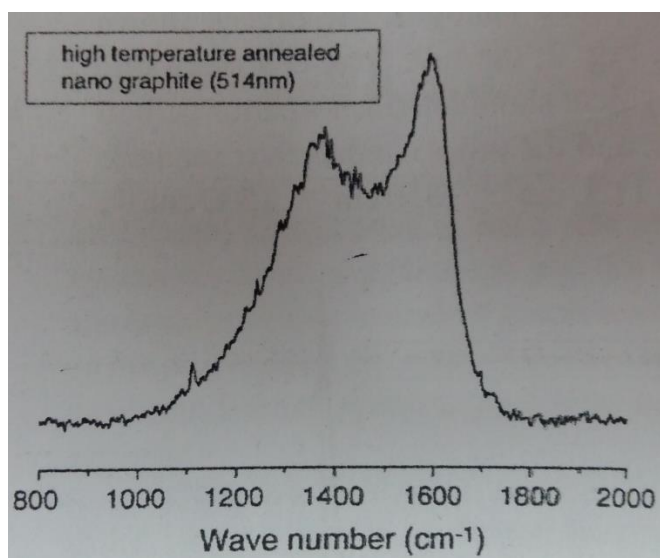


Figura 6.3. Películas de carbono con cristal de nano-grafito [48].

Las concentraciones de plata y carbón fueron obtenidos por espectroscopia Electrónica Auger (Figura 6.4 y tabla 6.1). Dichas concentraciones están indicadas en porcentaje atómico (% at.). Los resultados muestran que las concentraciones de carbón y de plata no se ven alterados por acción de las corrientes que fueron aplicados al magnetron. Dicho resultado confirma lo observado por espectroscopia Raman.

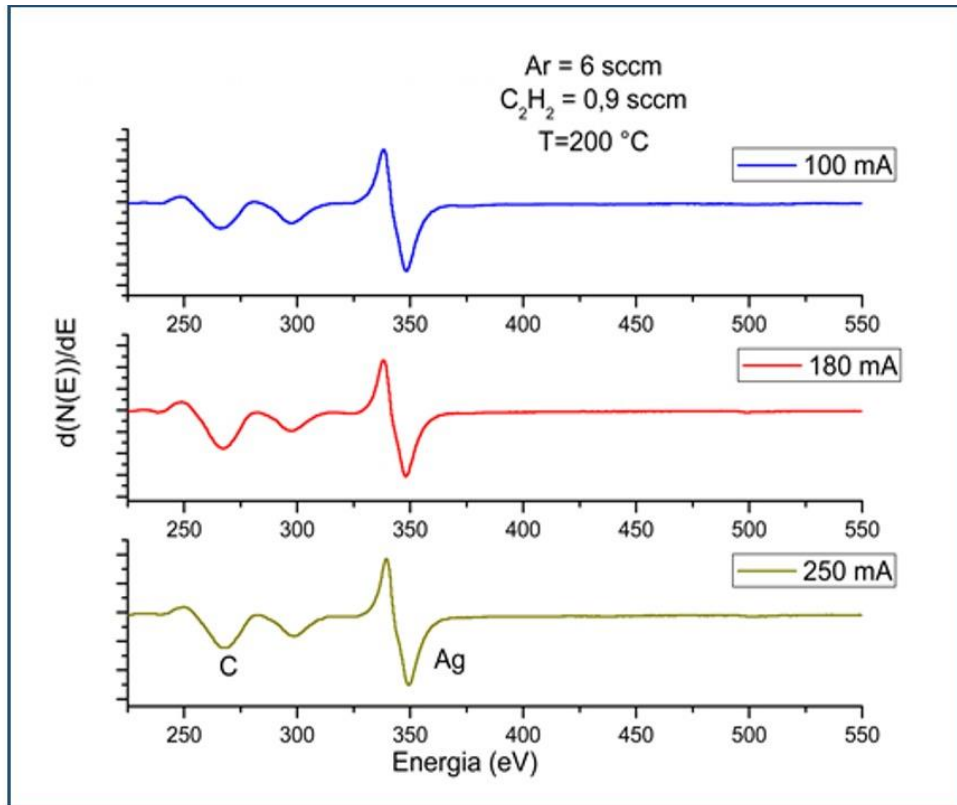


Figura 6.4. Espectroscopía de Electrones Auger de Ag-DLC mostrando variación de corriente.

Corriente (mA)	C (%at.)	Ag (%at.)
100	59	41
180	61	39
250	63	37

Tabla 6.1 Tabla de concentración (%) de Ag y C en función de la variación de corriente.

6.4 Resultados N°2: Películas de Ag-DLC en función del acetileno

Un segundo estudio en los recubrimientos de Ag-DLC fue observar el efecto de sus propiedades a consecuencia de la variación del flujo de acetileno. En la Figura 6.5 se muestran espectros de Raman de películas delgadas Ag-DLC, que fueron depositados a una temperatura de 200 °C, con un tiempo de deposición de 90 min, manteniendo constante el flujo del Argón (6 sccm). La corriente aplicada fue de 180 mA y el flujo de acetileno fue variado entre 0.3 a 1.0 sccm. Un primer análisis observado en el experimento fue que el blanco de plata se fue contaminando a medida que se aumentaba en flujo de acetileno durante el proceso de deposición. Dicha contaminación disminuye el área de pulverización del blanco, afectando por tanto las propiedades de las películas.

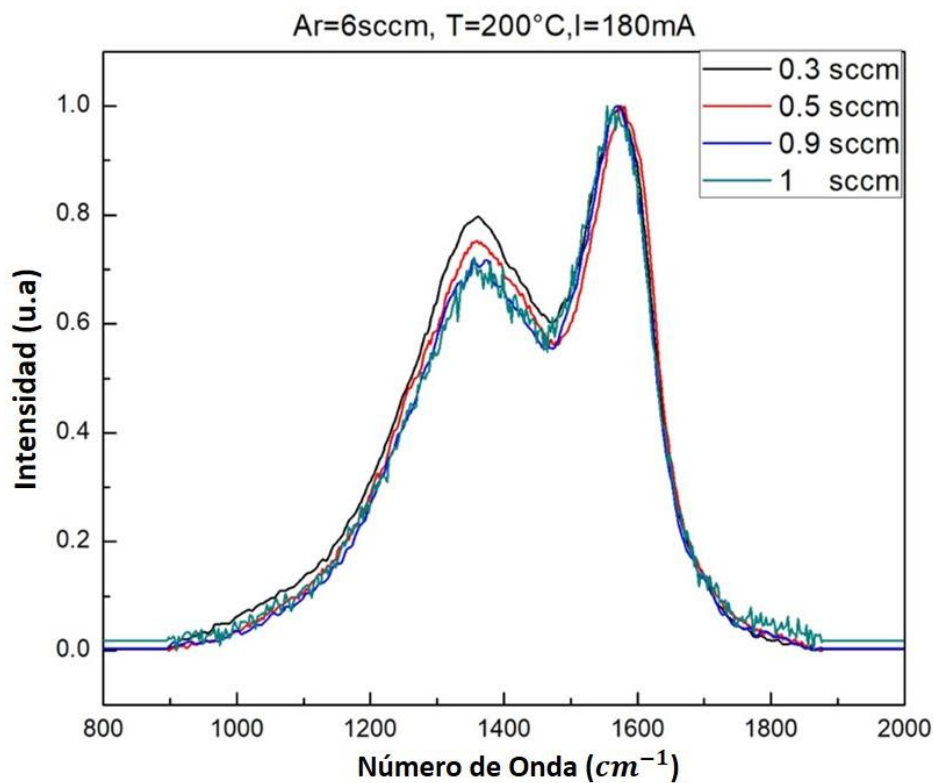


Figura 6.5. Espectros Raman de películas delgadas de Ag-DLC, variando el flujo de acetileno.

Los espectros Raman, principalmente sus picos, no se vieron fuertemente alterados por la variación del flujo de acetileno, y presentaron una forma similar a las observadas en las figuras 6.2 y 6.3. Los centros de las líneas D y G obtenidos a partir de la deconvolución, mostraron una pequeña variación con el cambio en el flujo de acetileno.

La figura 6.6 se muestra los espectros característicos de Auger de las películas de Ag-DLC en función del flujo de acetileno. A partir de dichos espectros obtuvimos las concentraciones en at% . del carbón y plata. La tabla 6.2 indican los números obtenidos para las concentraciones. De la tabla 6.2 es evidente que cuando el flujo de acetileno se incrementa de 0 a 1 sccm en el plasma de argón/acetileno, la concentración de carbón aumenta monótonicamente desde 39 a 61 %, mientras que el de la plata decrece desde 61 a 39%. El aumento de la concentración de carbón puede ser debido al aumento en la razón de descomposición del gas de hidrocarburo en el plasma cuando se aumenta el flujo de acetileno. La disminución en la concentración de plata puede ser asociada a un cada vez menor *sputtering yield* sobre el blanco debido a la contaminación del blanco de plata a consecuencia del aumento de acetileno en la cámara de deposición.

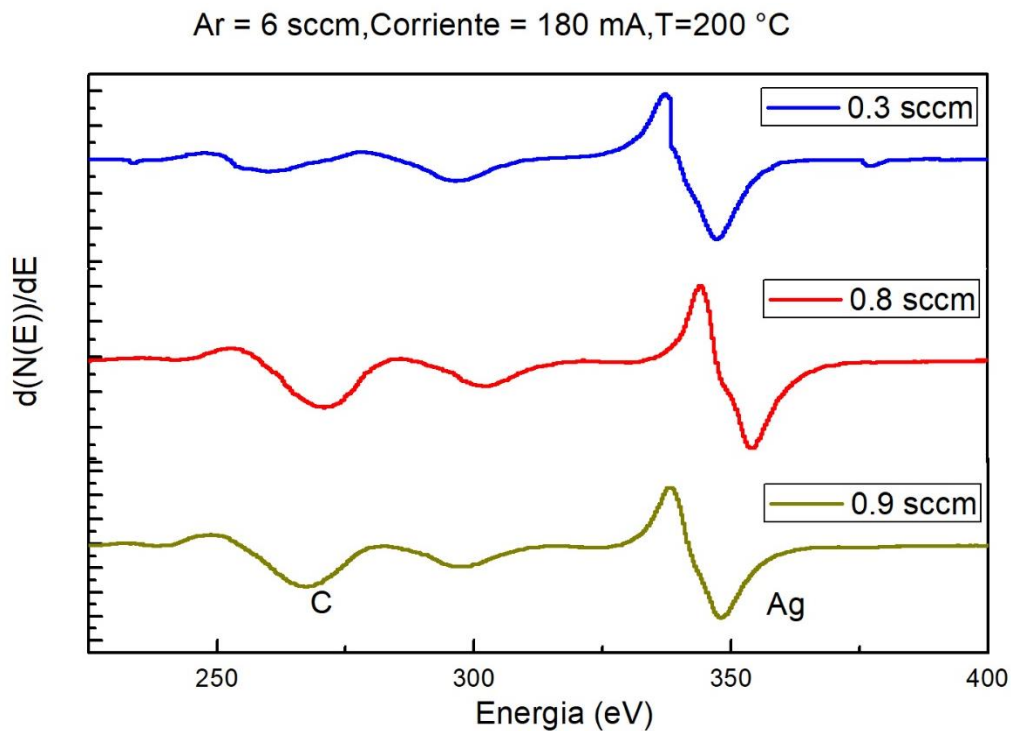


Figura 6.6. (a) Espectroscopía de Electrones Auger de Ag-DLC mostrando variación de flujo de acetileno.

Acetileno (sccm)	C (%at.)	Ag (%at.)
0.3	39	61
0.8	51	49
0.9	61	39

Tabla 6.2. Tabla de concentración (%) de Ag y C en función de la variación del flujo del acetileno.

Para determinar el espesor de las películas delgadas de Ag-DLC se hizo uso del microscopio electrónico de barrido (Universidad Nacional de Ingeniería). En la figura 6.7 se observa la sección transversal vertical que fue obtenida para una película depositada a 0.3 sccm de flujo de acetileno, con una corriente de 180mA. Con estos resultados observados se obtuvo los espesores de las películas delgadas de Ag-DLC los cuales varían entre 3 μm a 3.4 μm variando el flujo de gas de acetileno entre 0 y 0.9 sccm con 90 min de deposición. Dichos espesores sean usados en la determinación del estrés interno de las películas de Ag-DLC.

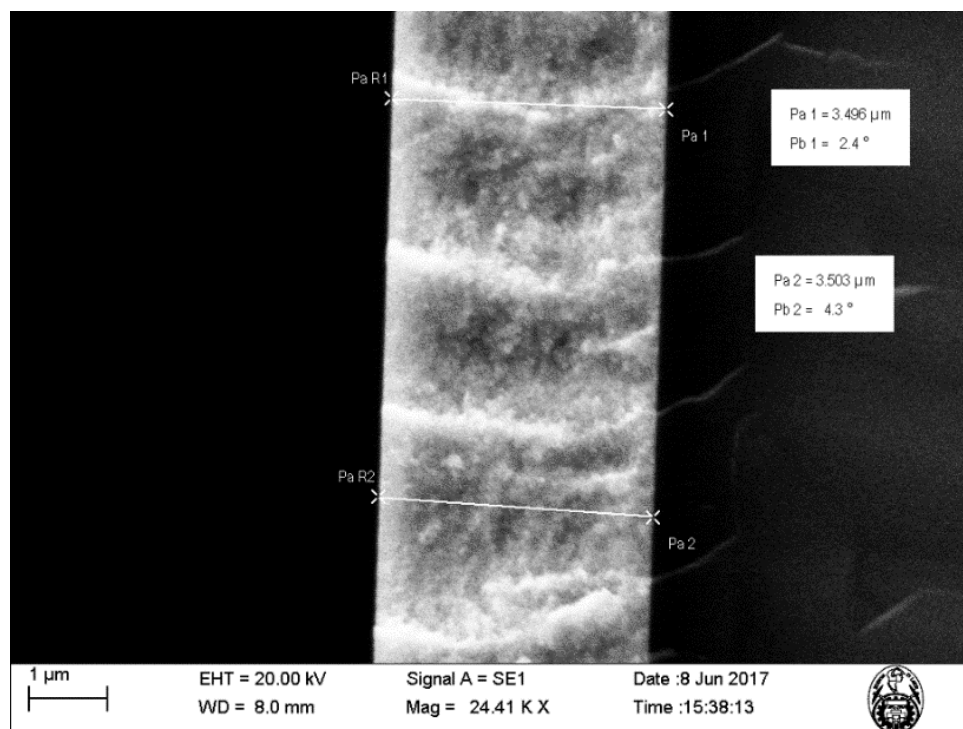


Figura 6.7. Micrografía de las películas delgadas Ag-DLC para obtener el espesor.

La figura 6.8 muestra el estrés interno en función del flujo de acetileno para películas de Ag-DLC obtenidas aplicando una corriente de 180mA al magnetron, a una temperatura del sustrato de 200°C y 90 min de deposición. Los resultados indican que el estrés que es de tracción para plata pura (sin flujo de acetileno), disminuye fuertemente a medida que se inyecta acetileno durante el proceso de deposición. Para flujos de acetileno mayor a 0.5 sccm, el estrés pasa de tracción (estrés positivo) a compresivo (estrés negativo). Estos resultados indican que el cambio en signo del estrés puede deberse tanto al estrés intrínseco (propio de la película) así como al estrés térmico (debido las diferencias en los coeficientes de expansión térmica del sustrato y la película).

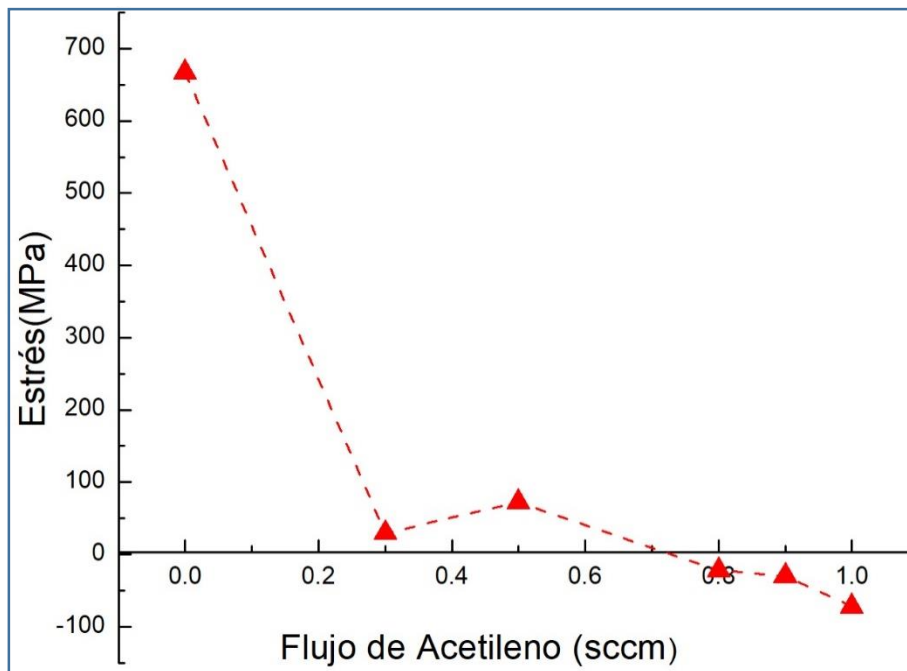


Figura 6.8. Estrés en recubrimiento de Ag-DLC obtenido variando el flujo de acetileno con una corriente de 180mA y T=200°C aplicada al sustrato durante la deposición.

Los resultados obtenidos por nanoindentación de las películas de Ag-DLC (Figura 6.9), muestran un aumento de la dureza de 1.62 GPa a 4.31 GPa, a medida que se aumenta el flujo de acetileno de 0.3 a 0.9 sccm. La relación de las intensidades de áreas de las líneas D y G (I_D/I_G) según lo obtenido de espectroscopia Raman, disminuye a medida que aumenta el flujo de acetileno, mostrando una relación inversa a la nanodureza. Estos resultados indican que si bien hay una presencia mayor de la estructura tipo grafito según lo observado por Raman, la dureza se ve favorecida con el flujo de acetileno. Los resultados observados en la literatura indican que a medida que disminuye la razón I_D/I_G , aumenta la razón sp^3/sp^2 , favoreciendo una mayor dureza, en concordancia con nuestros resultados obtenidos.

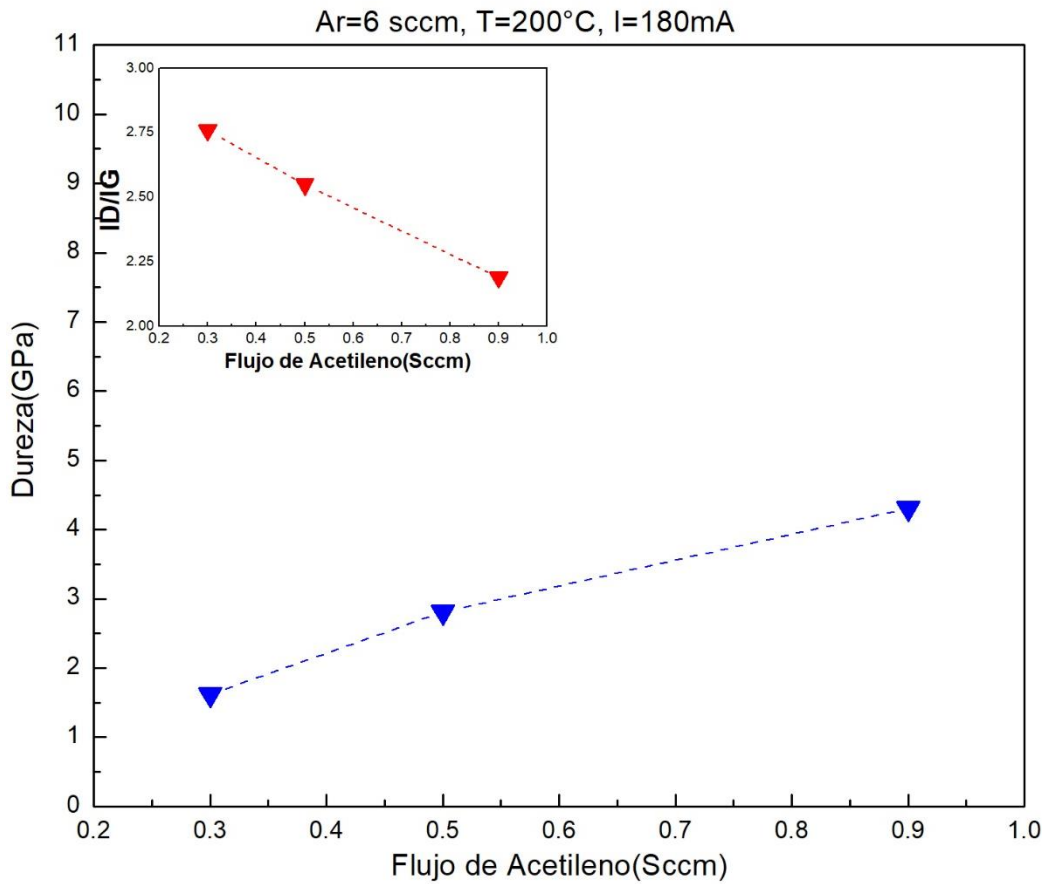


Figura 6.9. Gráfica de los resultados obtenidos de nanodureza de las películas delgadas de Ag-DLC para flujos de acetileno de 0.3, 0,5 y 0.9 sccm; así como la relación de I_D/I_G respectivamente.

6.5 Resultados N°3 de películas de Ag-DLC en función de la temperatura

Un tercer estudio en las películas de Ag-DLC fue observar la variación de la temperatura de deposición sobre las propiedades de las películas. Las temperaturas estudiadas fueron de 60 °C (sin aplicar calor al sustrato), 200 °C y 300 °C (aplicando calor al sustrato). Las micrografías de MEB sobre la superficie de las películas Ag-DLC muestran variaciones importantes en su morfología. Se puede observar que a medida que aumenta la temperatura del sustrato, la morfología adquiere una estructura tipo coliflor.

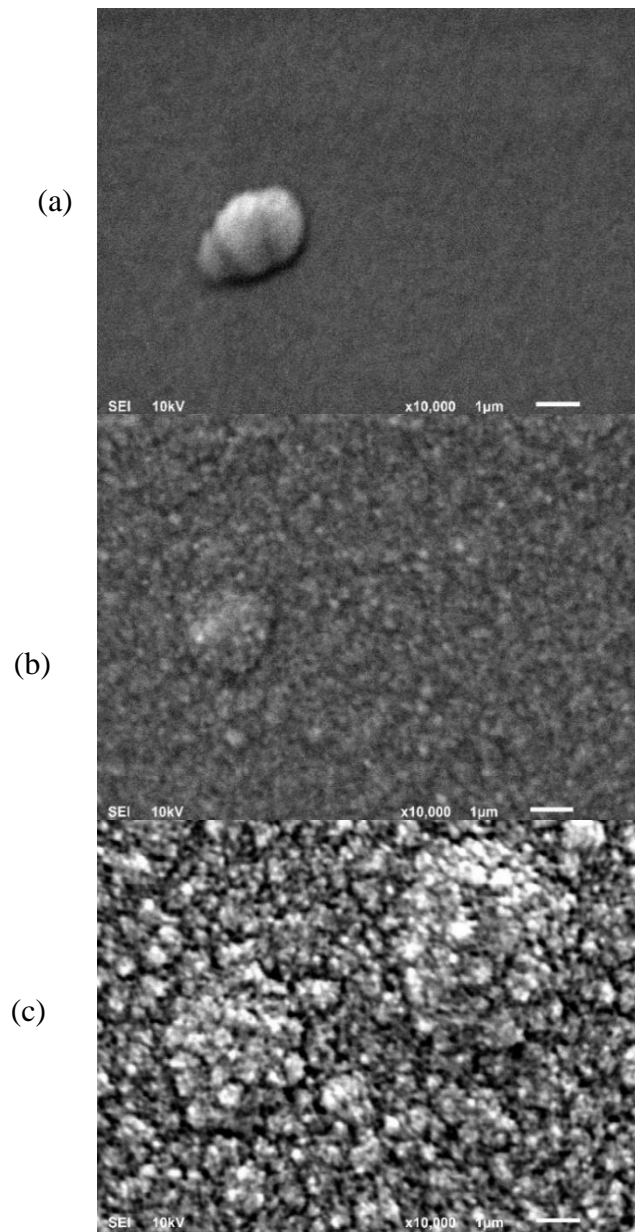


Figura 6.10. Imágenes de SEM de recubrimientos Ag-DLC. (a) T= \sim 60°C (b) T=200°C (c) T=300°C.

En la figura 6.11 se observa y compara los patrones de una película delgadas de plata pura con las películas obtenidos a 0.3 sccm de flujo de acetileno y a temperaturas del sustrato de 200 °C y 60 °C (as-deposited). Se puede observar que la presencia de acetileno en la cámara, produce el efecto de ensanchamiento de las líneas de plata pura y que a menor temperatura, mayor el ensanchamiento. Un efecto similar fue observado por otros autores y corresponden a una mayor presencia del estado amorfo en las películas de Ag-DLC [36].

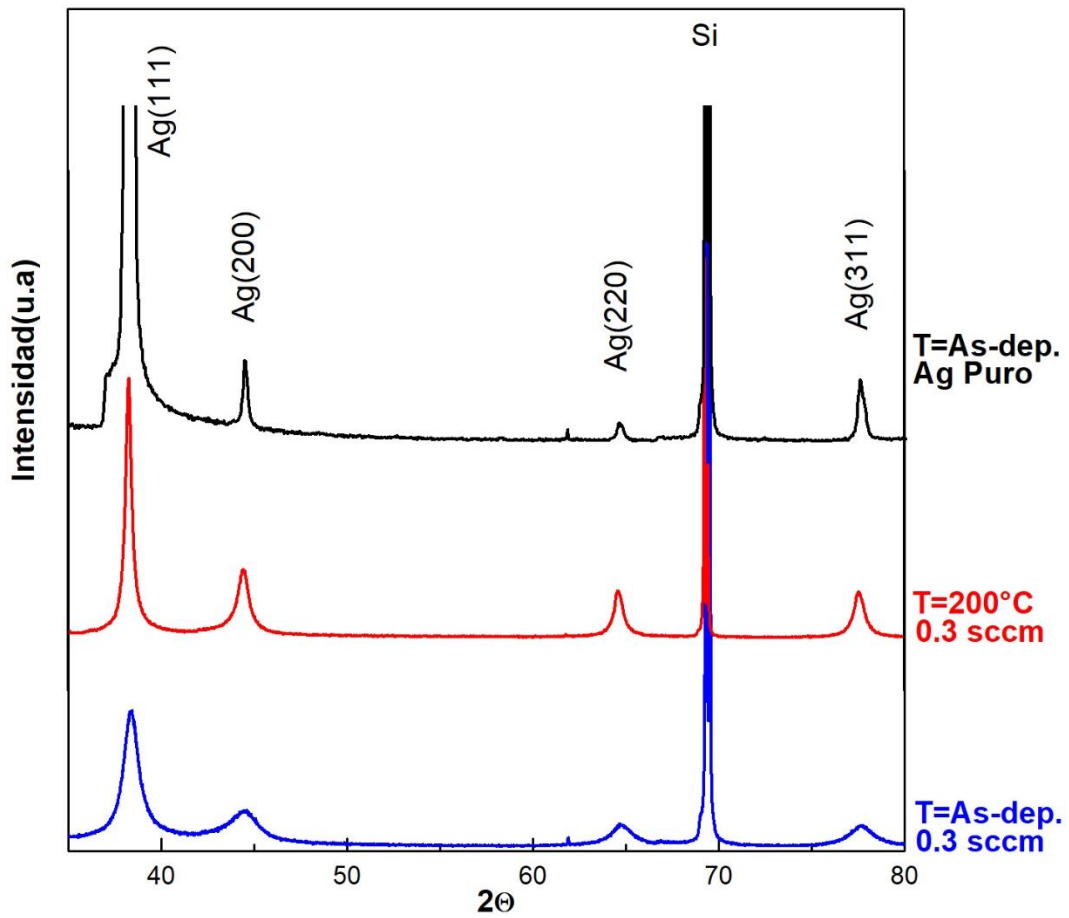


Figura 6.11. Comparación de patrones de rayos X de plata pura y Ag-DLC producidos a un flujo de acetileno de 0,3 sccm y temperaturas del sustrato de 60 °C y 200°C.

La figura 6.12 muestra los espectros de Raman de las películas de Ag-DLC depositadas a 0.3 sccm de flujo de acetileno y temperaturas de sustrato de 60 °C (as-deposited), 200 °C y 300 °C. De la deconvolución de los espectros Raman, obtenemos que la línea D disminuye de 1393 cm^{-1} a 1360 cm^{-1} , mientras que la línea G aumenta de 1570 cm^{-1} a 1583 cm^{-1} , cuando la temperatura del sustrato aumenta de 60 °C a 300 °C. La relación de las intensidades de áreas de las líneas D y G (I_D/I_G) según lo obtenido de espectroscopia Raman, disminuye con el aumento de la temperatura del sustrato. Similar comportamiento fue observado por Devendra en sus estudios de espectroscopía de Raman de películas de carbón amorfo tipo diamante [47].

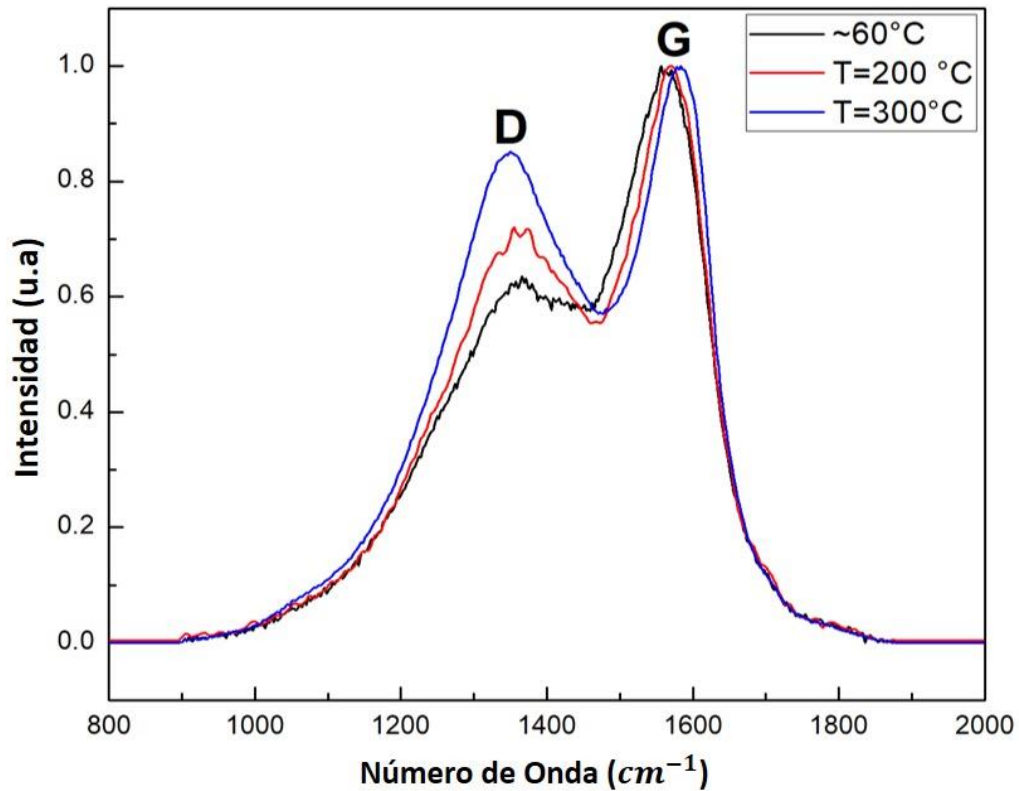


Figura 6.12. Espectros de Raman de películas delgadas de Ag-DLC a temperatura: 60 °C, 200 °C y 300 °C.

La figura 6.13 muestra los espectros obtenidos por espectroscopía electrónica Auger para las muestras de Ag-DLC depositadas a 0.3 sccm de flujo de acetileno y temperaturas de sustrato de 60 °C (as-deposited) y 200 °C. La concentración en % at. de plata aumenta de 23 % at. a 61 % at. a medida que se aumenta la temperatura aplicada al sustrato. En la figura 6.13 se visualiza los espectros característicos de presencia de Carbono y Plata en los espectros Auger de las muestras de Ag-DLC.

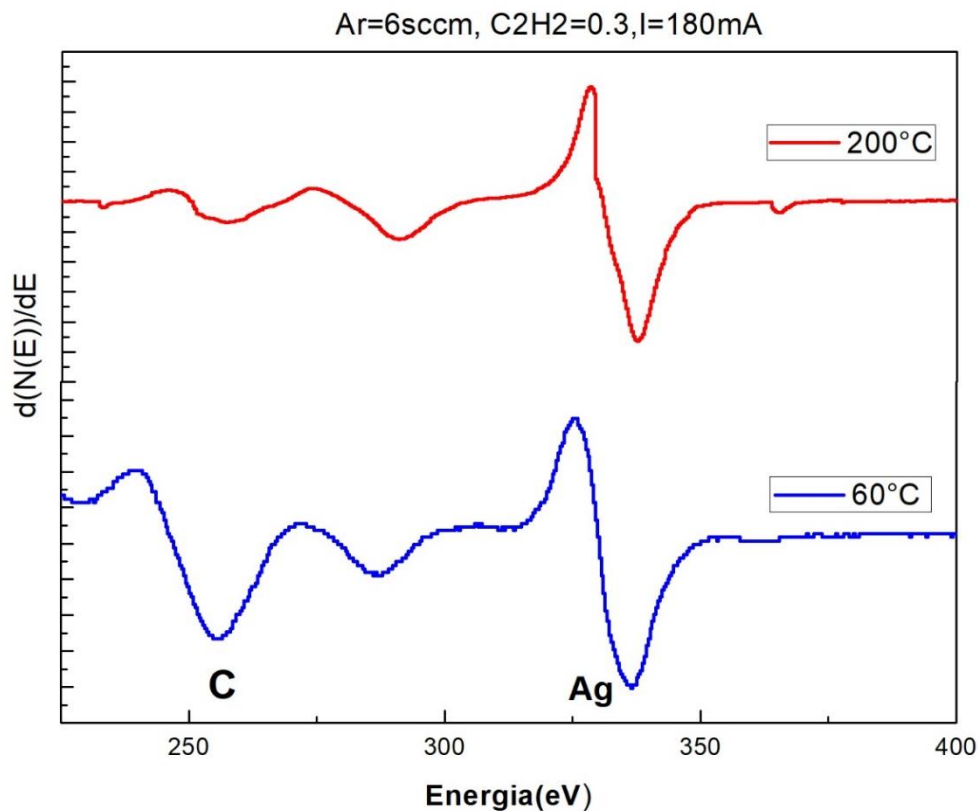


Figura 6.13. Espectros Auger de películas delgadas de Ag-DLC en función de la temperatura aplicada al sustrato.

Para determinar la dureza de las películas delgadas de Ag-DLC, se realizó estudios de nanodureza a las películas con flujo de acetileno de 0.3 sccm con temperatura del sustrato de 200°C y 60°C. Los resultados de nanoindentación mostraron una dureza de 1.62 GPa para la película delgada de T=200°C (Figura 6.14), mientras que la película delgada de Ag-DLC con temperatura 60°C una dureza de 2.45 GPa (Figura 6.15). Ambos resultados fueron realizados con una carga aplicada de 2000 μ N, un tiempo de carga-descarga de 20 s y en atmosfera de aire.

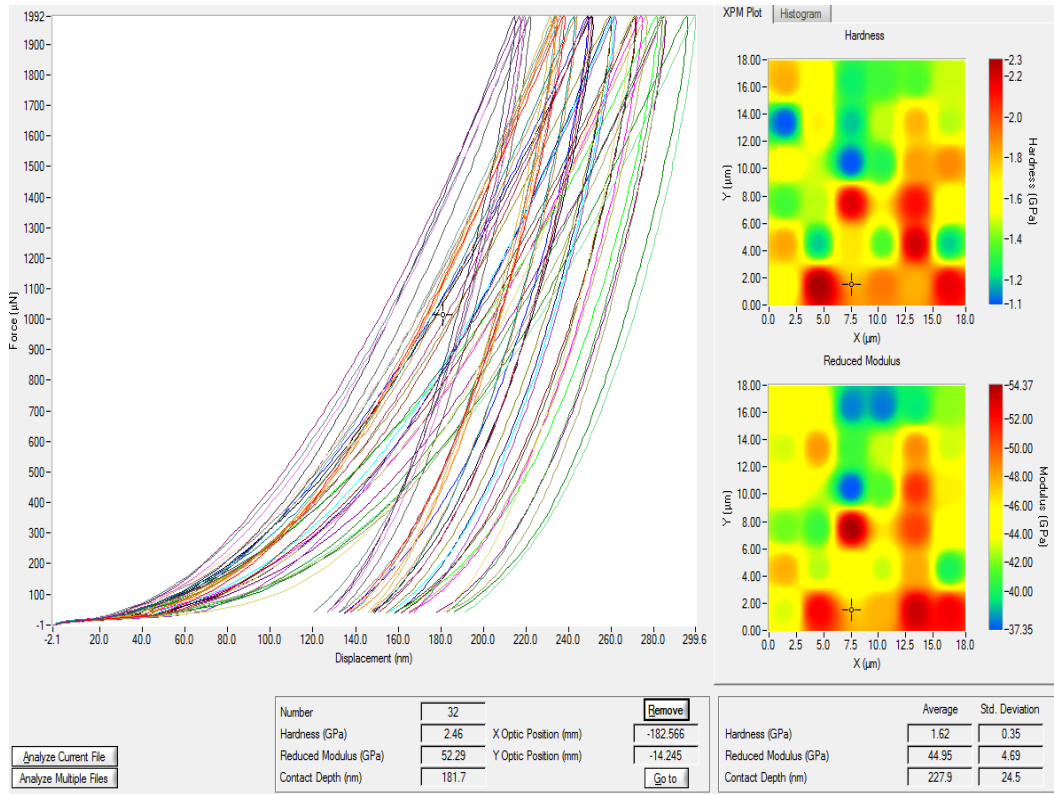


Figura 6.14. Nanodureza de la película delgada con un flujo de acetileno de 0.3 sccm y Temperatura aplicada al sustrato de 200°C.

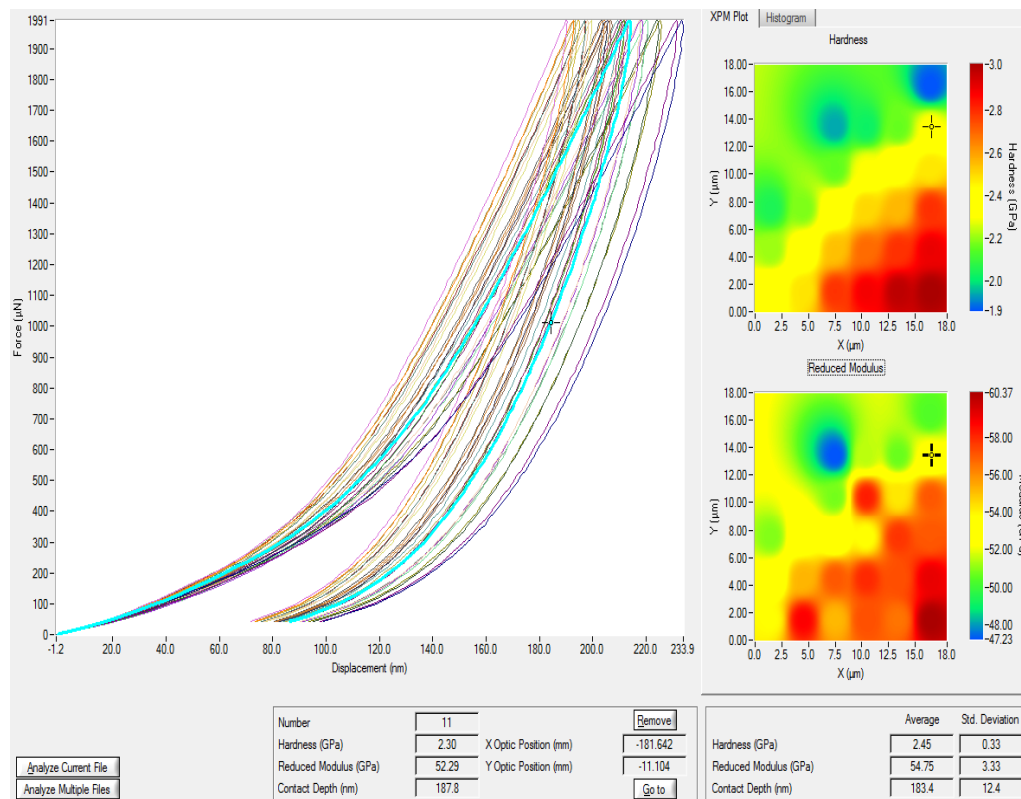


Figura 6.15. Nanodureza de la película delgada con un flujo de acetileno de 0.3 sccm y Temperatura aplicada al sustrato de 60°C.

6.6 Resultados N°4 de películas de Ag-DLC sin temperatura al sustrato

Un análisis comparativo de los resultados reportados por otros autores en el estudio de recubrimientos de Ag-DLC por espectroscopia Raman, muestran que los recubrimientos con alta dureza presentan como una de sus características, una mayor dispersión de la línea D en los espectros de Raman (ver figura 6.16) [41]. De los resultados obtenidos hasta el presente, la muestra obtenida sin la presencia de calor aplicado al sustrato, presenta mayor dispersión en la línea D (fig. 6-12). Por esta razón, decidimos estudiar en más detalle las películas de Ag-DLC depositadas sin la aplicación de calor al sustrato (as-deposited) y ver su efecto sobre el estrés interno de las películas de Ag-DLC.

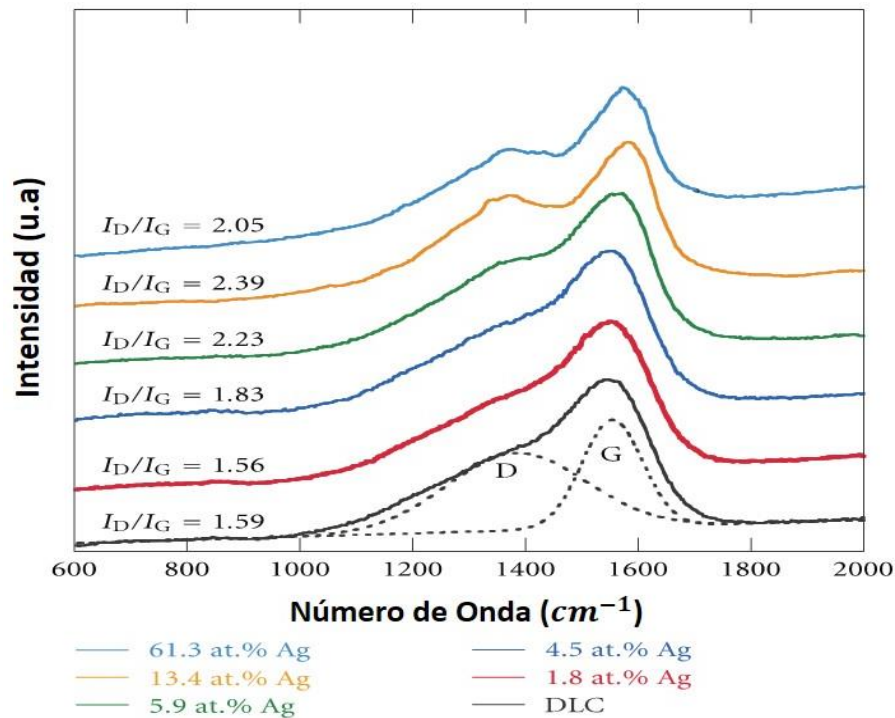


Figura 6.16. Espectros Raman de recubrimientos de Ag-DLC a diferente concentración de plata [41].

La figura 6.17 muestra el estrés interno en función del flujo de acetileno en las películas de Ag-DLC depositados a 180 mA, flujo de argón de 6 sccm, en un tiempo de 90 minutos y con una temperatura del sustrato de 60 °C (as-deposited). Se puede observar que con la presencia de acetileno en la cámara, el estrés pasa de torsión (plata pura) a compresión. A medida que aumenta el flujo de acetileno, el estrés interno se hace más compresivo. Si lo comparamos con los resultados obtenidos a una temperatura del sustrato de 200 °C, el estrés interno para la muestra de Ag-DLC obtenida a 0.3 sccm de flujo de acetileno, pasa de tensivo a compresivo, indicando que la sola presencia de acetileno en películas obtenidas sin calor aplicado al sustrato, curva el sustrato de cóncavo a convexo, cambiando por lo tanto el signo del estrés interno.

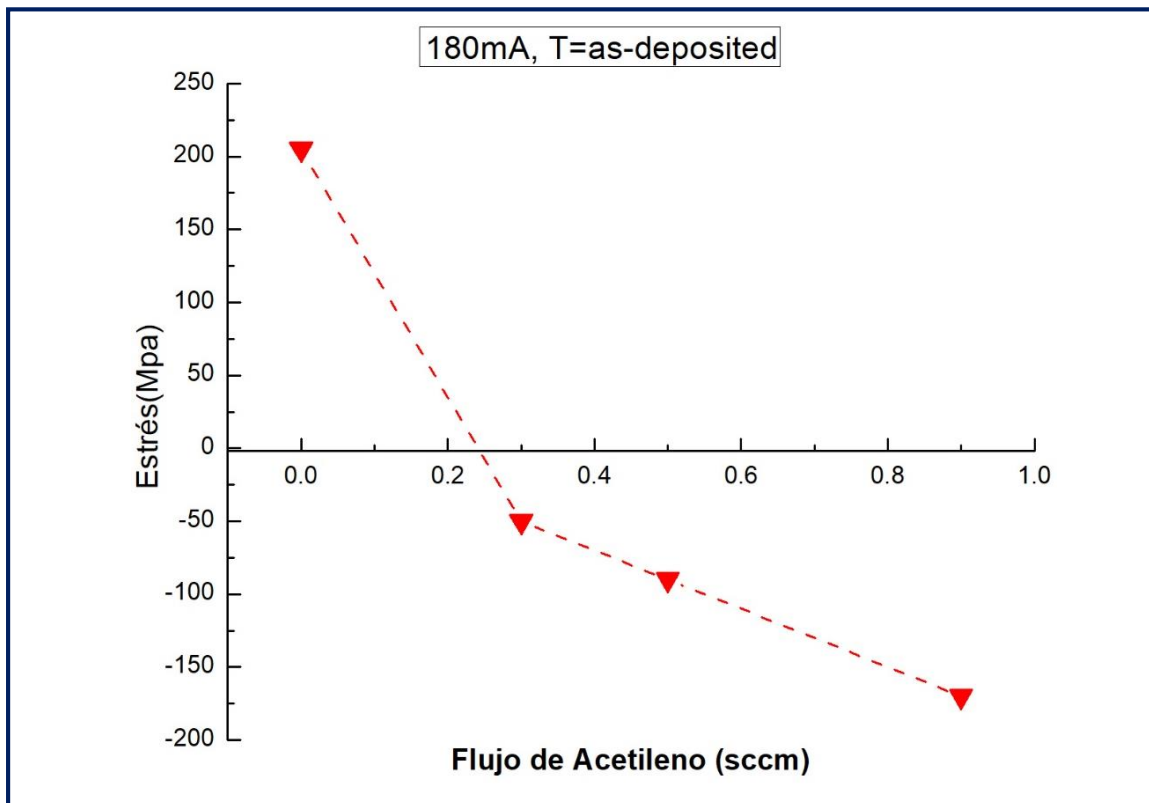


Figura 6.17. Estrés en recubrimiento de Ag-DLC con 60°C (as-deposited) obtenido variando el flujo de acetileno.

En la figura 6.18 se muestran los resultados de nanodureza de las películas delgadas de Ag-DLC sin calor aplicado al sustrato (as-deposited), en función del flujo de acetileno. La dureza aumenta desde 2.45 GPa, a 4.1 GPa, a medida que se aumenta el flujo de acetileno desde 0.3 a 0.9 sccm. En la figura 6.18 también se muestra la razón I_D/I_G obtenido de los espectros de Raman, y donde se observa que dicha razón disminuye de 3.1 a 2.82 cuando el flujo de acetileno aumenta de 0.3 a 0.9 sccm. Estos resultados muestran que si bien la dureza aumentó con el flujo de acetileno, aun no obtenemos durezas más elevadas.

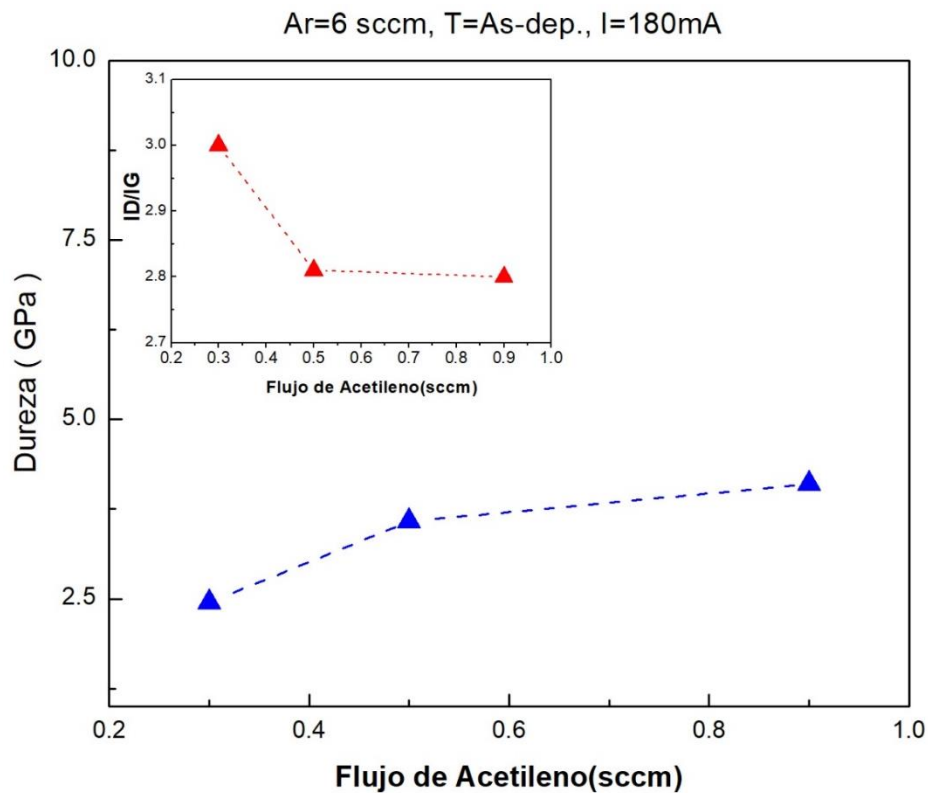
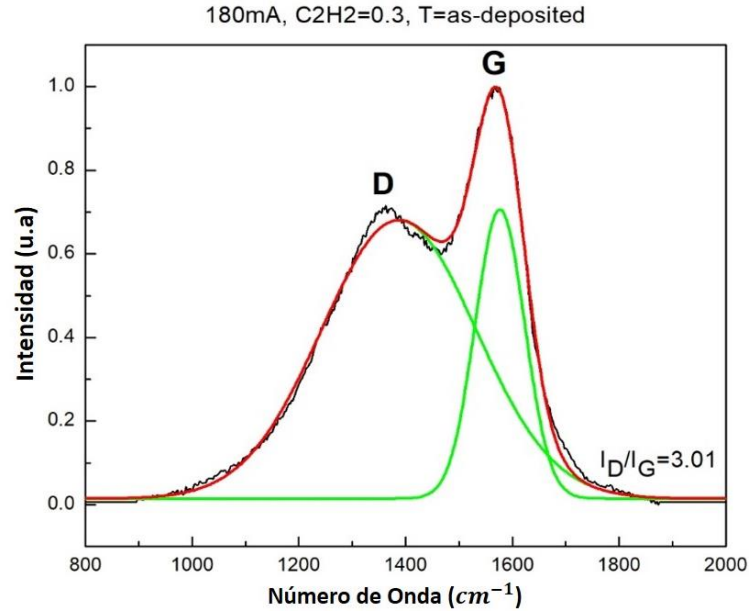


Figura 6.18. Gráfica de los resultados obtenidos de nanodureza de las películas delgadas de Ag pura y Ag-C para flujos de acetileno 0.3, 0.5 y 0.9 sccm; así como la relación de I_D/I_G de 0.3, 0.5 y 0.9 sccm de flujo de acetileno.

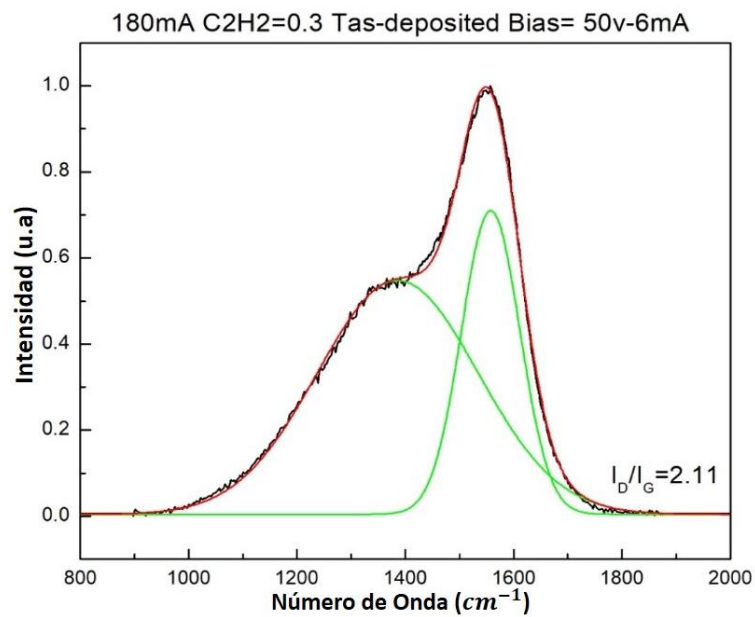
6.7 Resultados N°5 de películas de Ag-DLC con bias al sustrato

Al aplicar bias al sustrato de -50v a las películas de Ag-DLC, se observó en el espectro Raman una mayor dispersión de la línea D. En la figura 6.19 se muestra la comparación de espectros de Raman de una película delgada sin bias (temperatura as-deposited) y otra con bias aplicado al sustrato. La deconvolución tipo gaussiana de los

espectros Raman muestran que la razón I_D/I_G disminuye con el bias aplicado al sustrato y que según lo observado en otros autores, esta variación favorece un aumento en la dureza de los recubrimientos de Ag-DLC [41].



(a)



(b)

Figura 6.19. (a) Espectro Raman sin bias (Ag-DLC) a una temperatura 60 °C, (b) Espectro Raman con bias (Ag-DLC) a una temperatura as-deposited.

Para el análisis de Espectroscopía Auger (Figura 6.20) de las películas delgadas aplicando bias al sustrato obtenemos que para películas delgadas con 0.3 sccm de flujo de acetileno con 180 mA y 90 min sin temperatura aplicada al sustrato de recubrimiento se tiene una concentración % at. de carbón de 77 y 23 de plata (tabla 6.4); mientras que al aplicar bias al sustrato obtenemos una concentración % at. de carbón de 49 y 51 de plata.

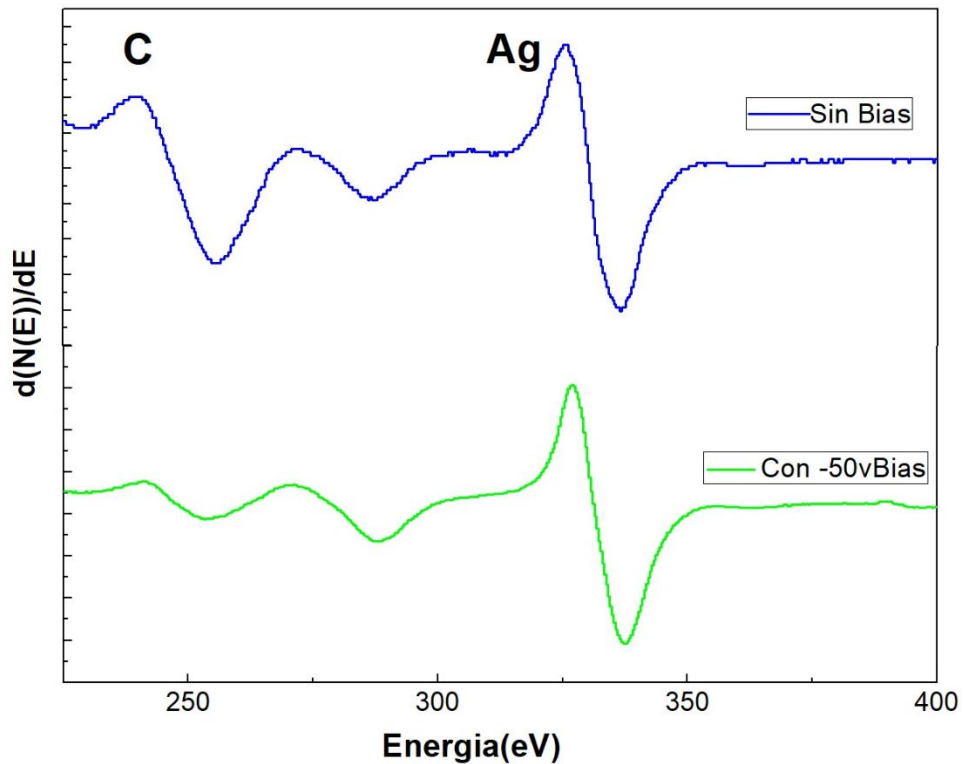


Figura 6.20. Espectroscopía Auger sin bias y con bias aplicado al sustrato.

Bias(-V)	C (%at.)	Ag (%at.)
0	77	23
50	49	51

Tabla 6.3 Se muestra la concentración % at. de carbon y plata para películas delgadas de 0.3 sccm en función de la variación de la temperatura

En la figura 6.21 se muestra las curvas de carga y descarga de los resultados de dureza en películas delgadas de Ag-DLC, obtenidos con un sistema Nanoindentador, usando una punta de diamante piramidal Berkovich. La película obtenida a 180mA, temperatura as-deposited, flujo de acetileno de 0.3 sccm y con un bias al sustrato de -50 V, registró una dureza de 18.38 GPa, y es mucho mayor que el de una muestra obtenida con los mismos parámetros pero sin la aplicación de bias al sustrato (dureza de 2.45 GPa. Dicho valor de dureza obtenido con la aplicación de bias al sustrato corresponde a recubrimientos considerados de alta dureza en las familias de DLC.

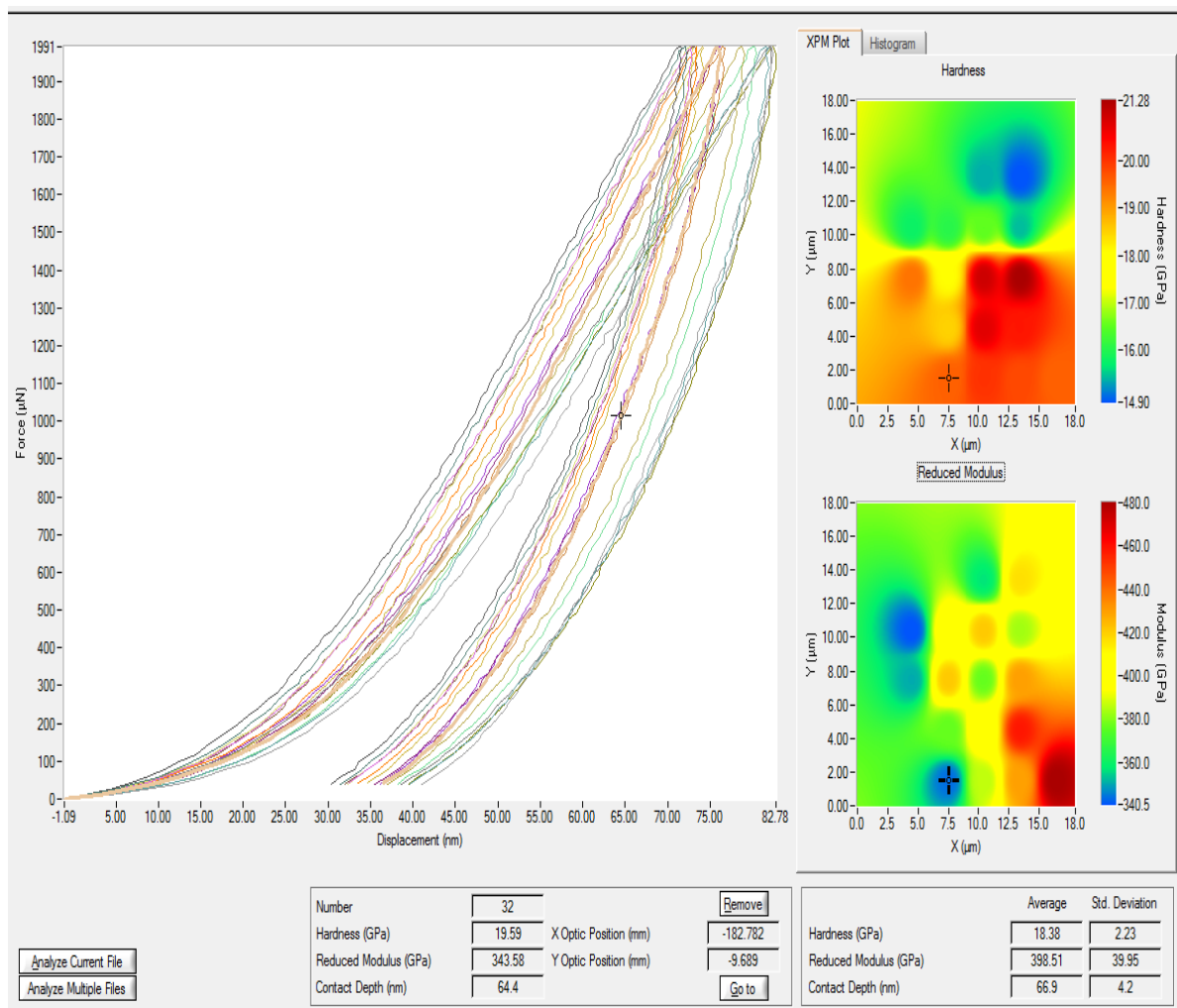


Figura 6.21. Gráfica de carga y descarga de la película delgada Ag-DLC con bias con la tabla de resultado de dureza.

Basado en todos los resultados obtenidos en nuestro estudio de películas delgadas de Ag-DLC podemos concluir que los parámetros de deposición que tienen un mayor efecto sobre las propiedades de las películas son la temperatura del sustrato, el flujo de acetileno y para alcanzar altos valores de dureza, el bias aplicado al sustrato. En este último caso, podemos decir que el aumento en la dureza está asociado a un incremento en la razón sp^3/sp^2 debido principalmente a un aumento en la energía superficial de la película durante su formación pero con un costo que se traduce en la disminución de la concentración de carbón en las películas de Ag-DLC.

CAPÍTULO 7

Resultados Experimentales de Cr-DLC

7.1 Películas delgadas de Cr-DLC

En general, las principales ventajas de los biomateriales basados en diamantes son sus inercia, estabilidad y muy alta resistencia a la corrosión [49]. Uno de los elementos dopantes que puede mejorar las propiedades mecánicas de las películas DLC es el Cromo.

Cromo es un metal reactivo, que forma espontáneamente una capa de óxido superficial estable en una superficie metálica, y es responsable de las buenas propiedades anticorrosivas de los biomateriales. Publicaciones que estudian la influencia del DLC dopado con cromo en la mecánica, eléctrica y óptica propiedades, estructura, morfología de la superficie y ángulo de contacto (CA) se presentaron en [49,50].

Cromo (Cr) es un elemento formador de carburo que interactúa con el carbono más activo que, para ejemplo, titanio o aluminio [50]. La reacción de Cr dentro de la matriz de carbono induce algunos cambios en la estructura y propiedades de las películas Cr / DLC [52]. En el trabajo de M. Jelinek películas Cr / DLC con diferentes Cr espesor fueron fabricados por plasma de arco de cátodo técnica en donde el contenido de enlaces sp³ fue de alrededor del 76% para DLC no dopado y disminuyó al aumentar la concentración del dopante (Cromo) [53]. Q. S. Zhang y M. Deng. encontraron que la influencia del bias en el sustrato proporciona una solución de recubrimientos para instrumentos geofísicos y que las películas delgadas Cr-DLC a -140V exhibió buenas propiedades combinadas: alta dureza hasta 32.5 GPa, buena adherencia hasta 63.7 N y baja resistencia al desgaste [54].

7.2 Detalles Experimentales

7.2.1 Películas delgadas Cr-DLC variando el flujo de acetileno

En el primer conjunto de muestras de las películas de Cr-DLC se depositaron en obleas de silicio (100) durante un tiempo de 60 min. En la Figura 7.1 se observa un dibujo detallando los parámetros que van a ser utilizados para la deposición de películas delgadas de Cr-DLC. Las películas delgadas de Cr-DLC fueron depositadas por magnetron Sputtering usando una corriente de 150mA en el cátodo del tipo DC (corriente directa) sobre un blanco de Cromo (Cr) de 2" de diámetro, en un plasma de argón/acetileno (variando en 0.3, 0.5, 0.7 y 0.9 sccm). Antes de la deposición la cámara fue evacuada hasta 4×10^{-6} mbar, para lo cual había que realizar un proceso de desorción por 2 horas. La distancia de blanco-sustrato fue de 7 cm. No se aplicó temperatura al sustrato durante la deposición.

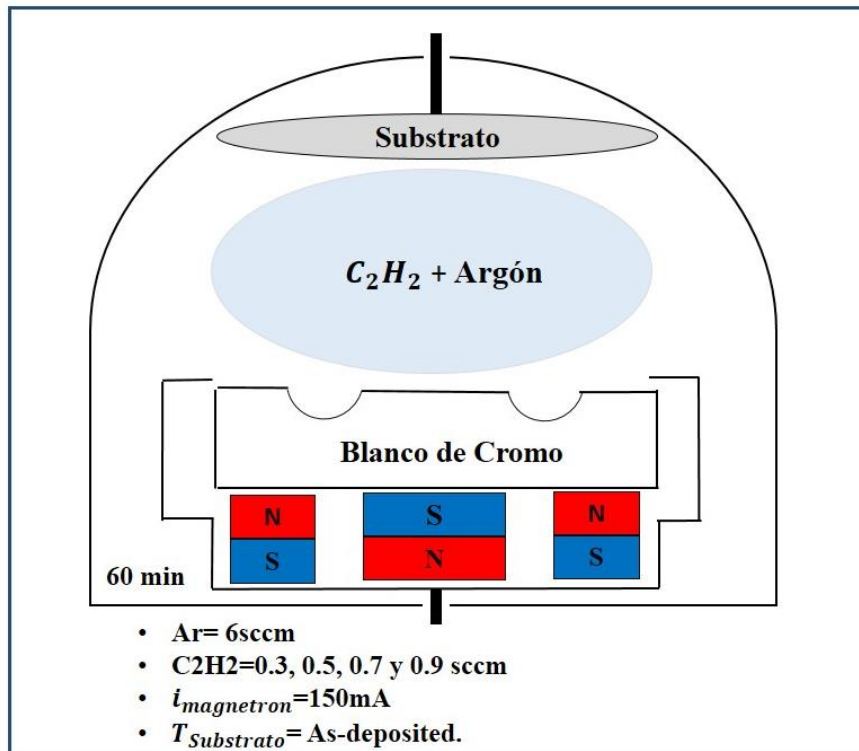


Figura 7.1. Dibujo detallando los parámetros a utilizar para las películas delgadas de Cr-DLC.

En el estudio del estrés en las películas delgadas de Cr-DCL, variando el flujo de acetileno de 0.3, 0.5, 0.7 y 0.9 sccm; es de estrés compresivo. En la figura 7.2 se muestra el resultado del estrés interno de películas delgadas Cr-DLC obtenidas mediante la técnica de obleas de silicio.

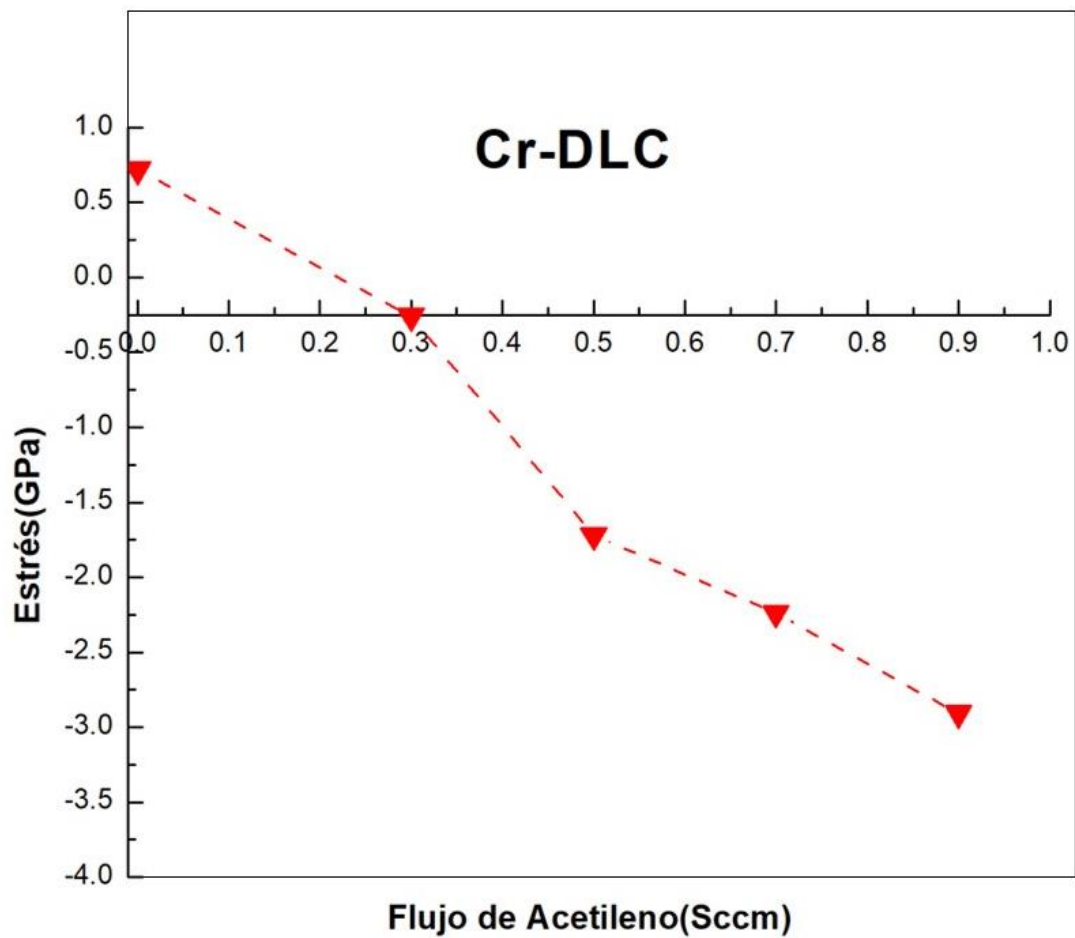


Figura 7.2. Estrés de las películas delgadas de Cr-DLC, variando el flujo de acetileno.

En la Figura 7.3 se muestran espectros de Raman de películas delgadas Cr-DLC, que fueron depositados sin temperatura aplicada al sustrato. Se observa que los espectros van cambiando mínimamente a medida que se aumenta el flujo de acetileno; pero se sigue manteniendo el espectro de un Me-DLC. Por lo que no afecta a gran escala estructura interna de las películas.

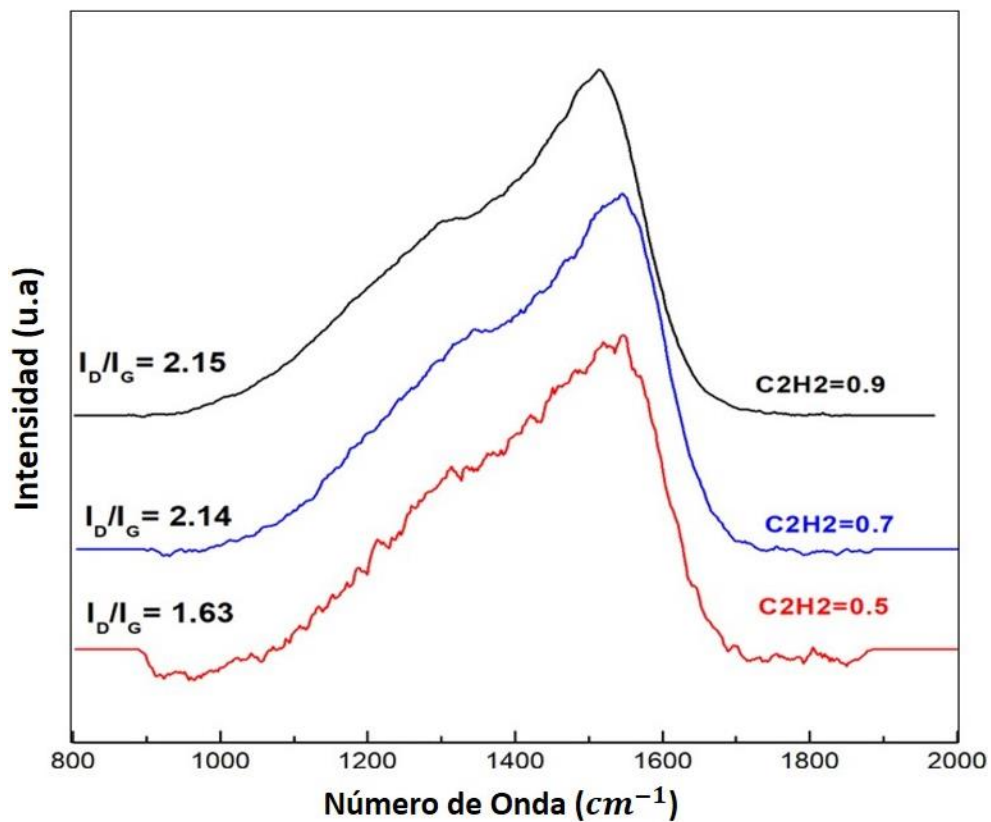


Figura 7.3. Espectroscopía Raman de películas delgadas Cr-DLC, aumentando el flujo de acetileno.

De la técnica de Espectroscopía Raman se pueden obtener mediante origen 8 la deconvolución en forma gaussiana; obteniendo así los picos característicos “D” y “G” presentes en las películas delgadas de Cr-DCL en el aumento de 0.5, 0.7 y 0.9 sccm de flujo de acetileno donde 1361 cm^{-1} , 1363 cm^{-1} y 1370 cm^{-1} en el pico “D” (carbón desordenado) y 1538 cm^{-1} , 1541 cm^{-1} y 1546 cm^{-1} en el pico “G” (Grafito) respectivamente.

En la Figura 7.4 se obtiene que a medida que se aumenta el flujo de acetileno se incrementan ambos picos de “D” y “G”.

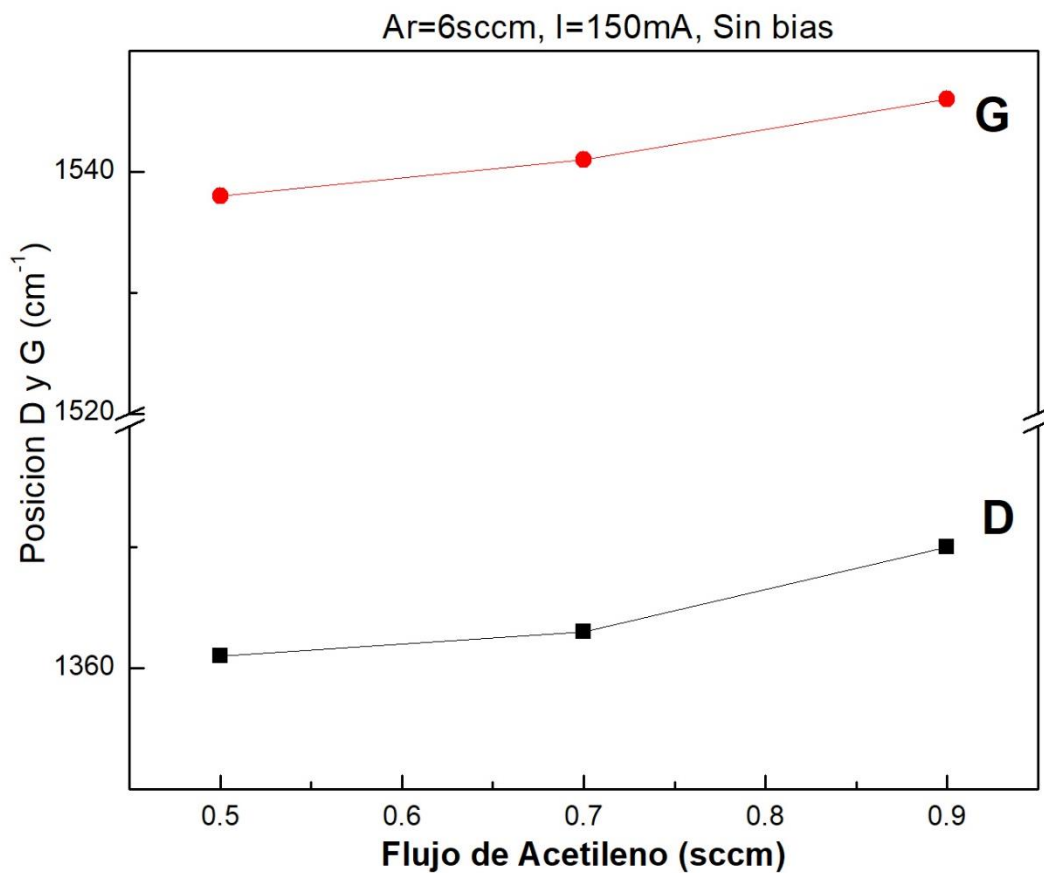


Figura 7.4. Posición de los picos “D” y “G” al aumentar el flujo de acetileno en películas delgadas de Cr-DLC.

En cuanto a la relación de áreas entre ambos espectros obtenidos mediante la deconvolución gaussiana se obtiene que a medida que se aumenta el flujo de acetileno aumenta la relación entre áreas debido a que así también aumenta la posición de los picos “D” y “G”. En la Figura 7.5 mostramos el aumento de la relación ID/IG de las películas delgadas de Cr-DLC aumentando el flujo de acetileno.

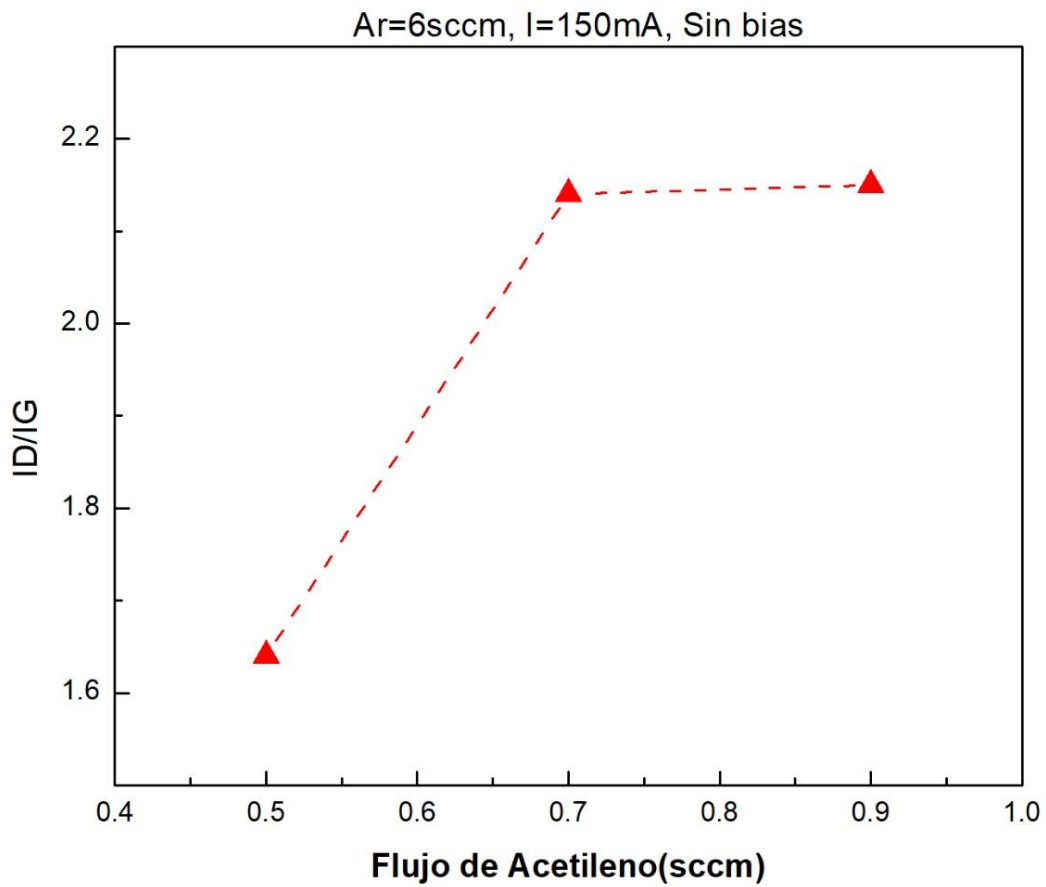


Figura 7.5 Mostramos el aumento de la relación I_D/I_G de las películas delgadas de Cr-DLC aumentando el flujo de acetileno.

Por el estudio de la técnica superficial de Espectroscopía Auger se afirma que a medida que aumentamos el flujo de acetileno, aumenta la concentración % at. de carbon de 55, 78 a 82 debido al aumento de flujo de ingreso a la cámara de vacío y la concentración % at. del Cromo disminuye de 45, 22 a 18 en los flujos de acetileno de 0.5, 0.7 y 0.9 sccm consecutivamente. Mostrándose los espectros característicos de Auger de Carbon y Cromo presentes en las películas delgadas de Cr-DLC. Se observa en la tabla 6.5 la tabla de concentración aumentando el flujo de acetileno; así como en la figura 7.6 los espectros Auger del mismo.

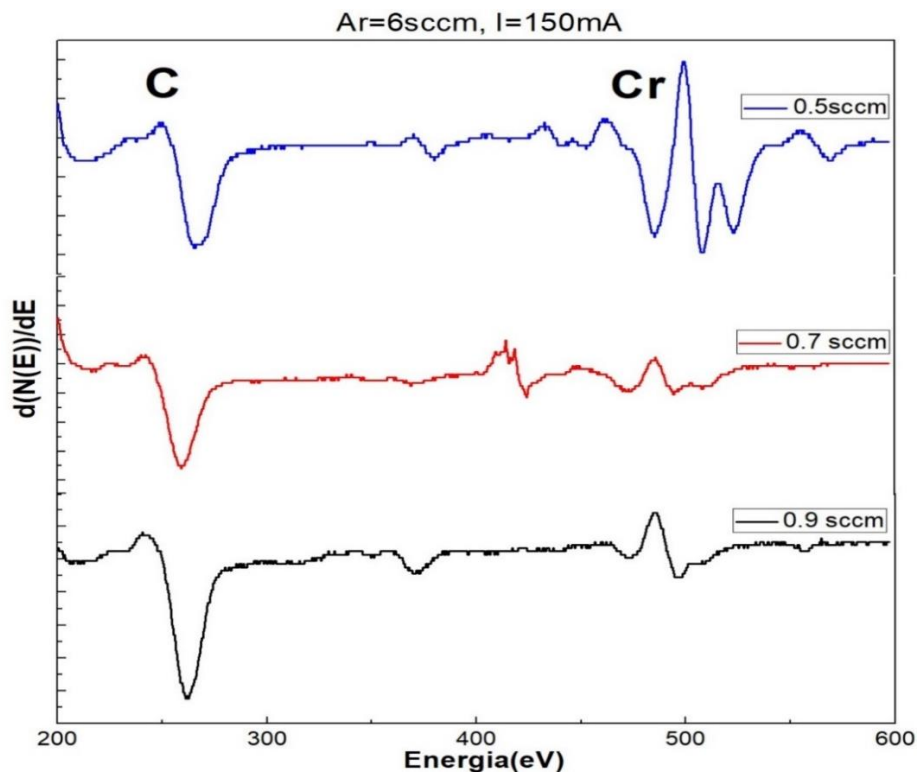


Figura 7.6. Espectros Auger aumentando el flujo de acetileno en películas delgadas Cr-DLC.

Acetileno(sccm)	C (%at.)	Cr (%at.)
0.5	55	45
0.7	78	22
0.9	82	18

Tabla 6.4 Concentración aumentando el flujo de acetileno en películas delgadas Cr-DLC.

7.2.2 Películas delgadas Cr-DLC aumentando Bias al Sustrato

En el segundo conjunto de muestras de las películas de Cr-DLC se depositaron sobre obleas de silicio (100) durante un tiempo de 60 min. En la Figura 7.7 se observa un dibujo que muestra los detalles de los parámetros que van a ser utilizados para la obtención de películas delgadas de Cr-DLC aplicando bias al sustrato desde -50V hasta -100V. Para la deposición de las películas de Cr-DL se hace uso de una corriente de 150mA en el cátodo del tipo DC (corriente directa) sobre un blanco de Cromo (Cr) de 2" de diámetro, en un plasma de argón/acetileno con un flujo de 0.5 sccm de acetileno mediante el proceso de magnetron sputtering. Antes de la deposición la cámara fue evacuada hasta 4×10^{-6} mbar, para lo cual había que realizar un proceso de desorción por 2 horas. La distancia de blanco-sustrato fue de 7 cm. No se aplicó temperatura al sustrato durante la deposición.

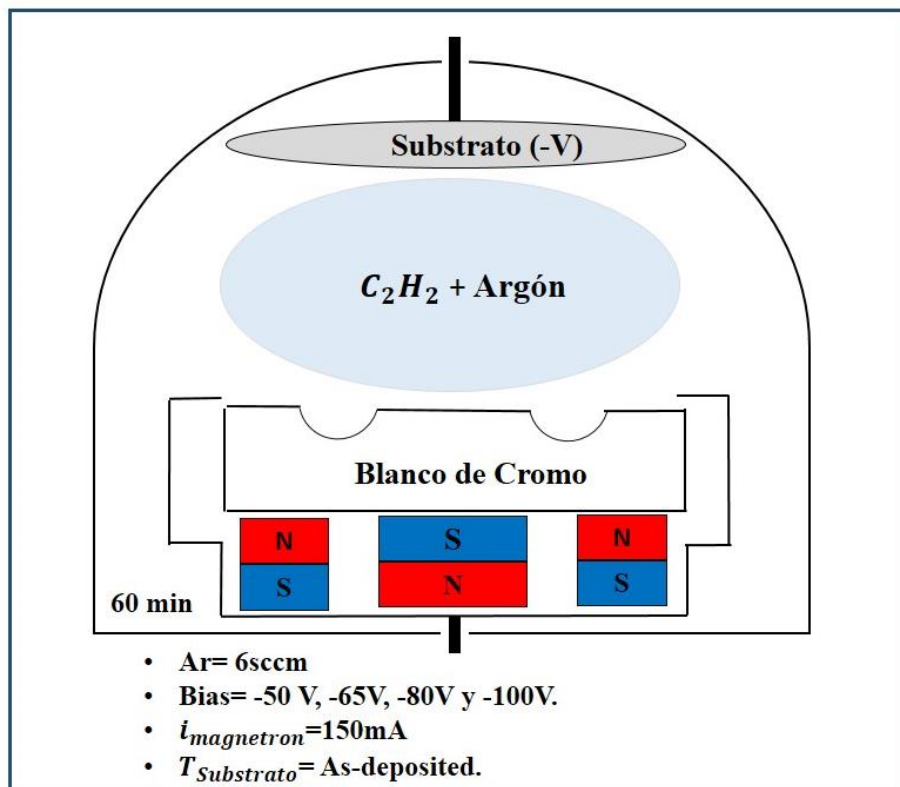


Figura 7.7. Dibujo que muestra los detalles de los parámetros para la obtención de películas delgadas de Cr-DLC aplicando bias al sustrato (-50V hasta -100V).

En la Figura 7.8 representa sólo el aumento del estrés compresivo obtenido al aumentar el voltaje en el bias. Es notorio que cuando tiene un Voltaje de Bias de -100 V, el estrés compresivo es muy alto por lo que se esperaría con este comportamiento que la dureza se comporta de la misma manera al aumentar bias al sustrato.

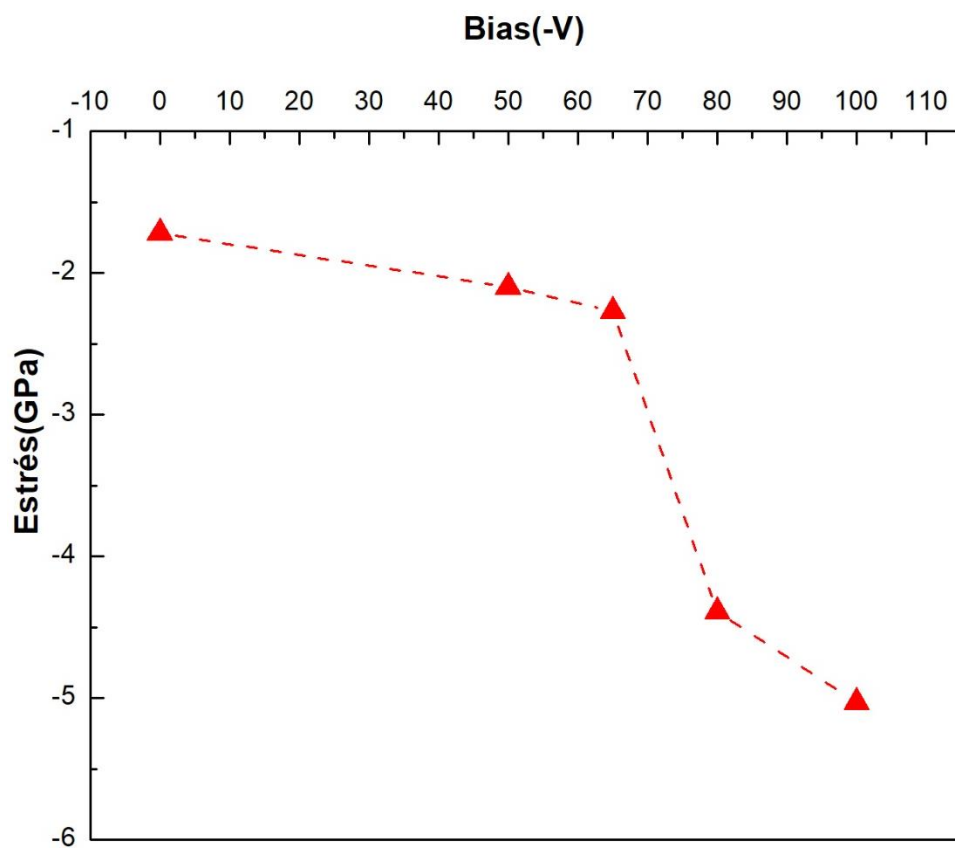


Figura 7.8 Estrés en la películas delgadas de Cr-DLC aplicando bias al sustrato.

En Espectroscopía Raman se observa que a medida que aumenta el valor del bias al sustrato; existe un cambio mínimo en la deconvolución gaussiana. Para -100V la superposición de picos es mayor; característico de un Cr-DLC. En la Figura 7.9 se observa el espectro de las películas de Cr-DLC aumentando el bias aplicado al sustrato.

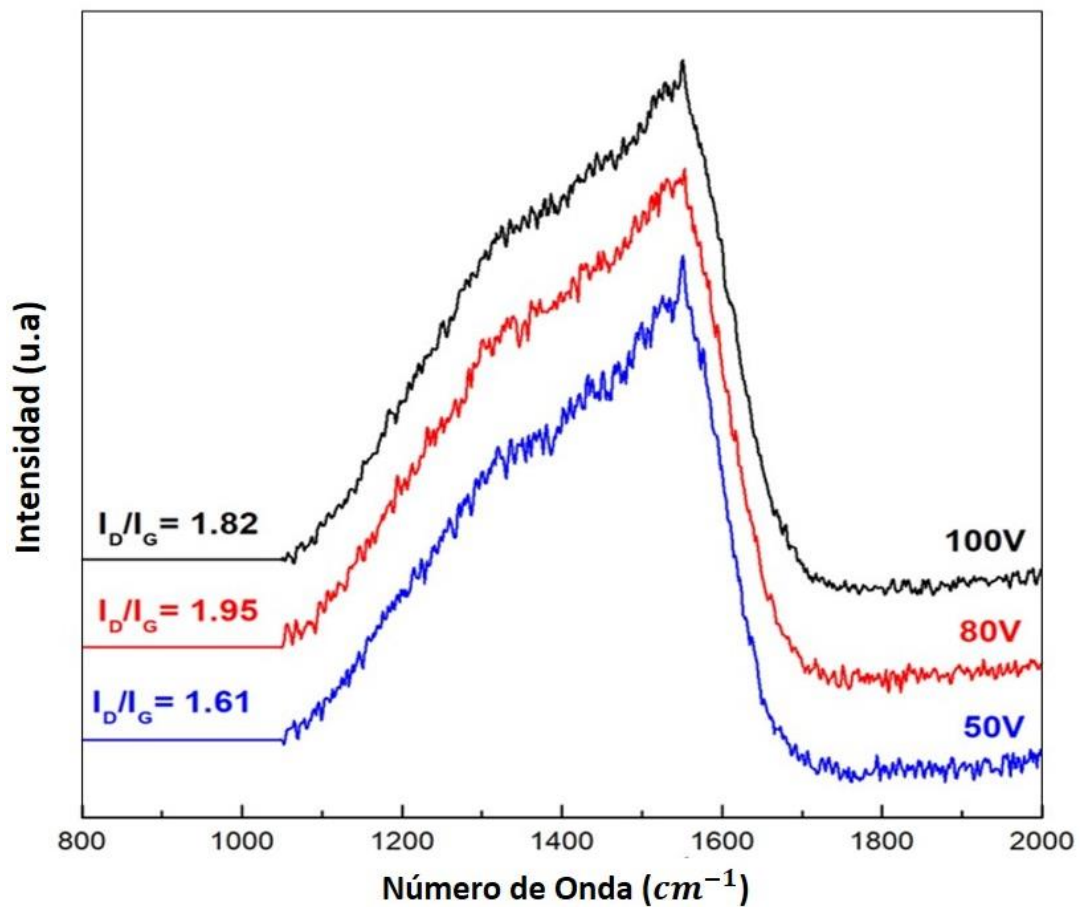


Figura 7.9. Espectroscopía Raman aumentando Bias al sustrato para películas delgadas de Cr-DLC con 0.5 sccm de flujo de acetileno.

Al graficar el comportamiento de los picos “D” y “G” representados en la figura 7.10 va aumentando a medida que se aumenta el bias; para los valores de 0V, -50V, -80V y -100V se tiene 1361 cm^{-1} , 1365 cm^{-1} , 1365 cm^{-1} y 1364 cm^{-1} en la posición del pico “D” y para la posición del pico “G” de 1538 cm^{-1} , 1539 cm^{-1} , 1543 cm^{-1} y 1544 cm^{-1} respectivamente.

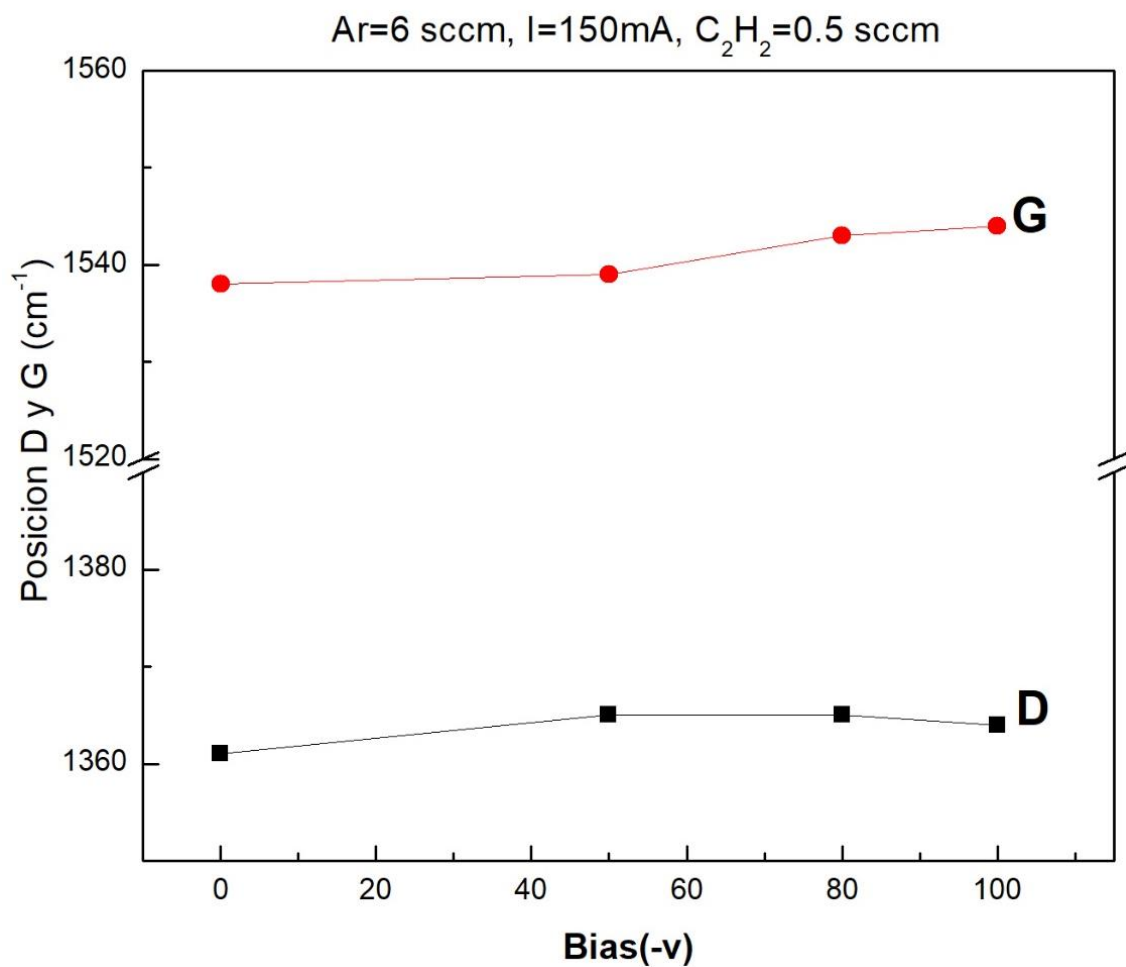


Figura 7.10. Posición de picos “D” y “G” en las películas delgadas de Cr-DLC aumentando bias al sustrato con 0.5 sccm de acetileno.

En la relación de áreas con respecto al aumento de bias aplicado al sustrato, nuevamente se nota una pequeña variación en el bias de -80 V; por lo que resulta la siguiente figura 7.11. Debido a la modificación de la estructura interna en las películas delgadas Cr-DLC. La relación va desde 1.63, 1.61, 1.95 y 1.82.

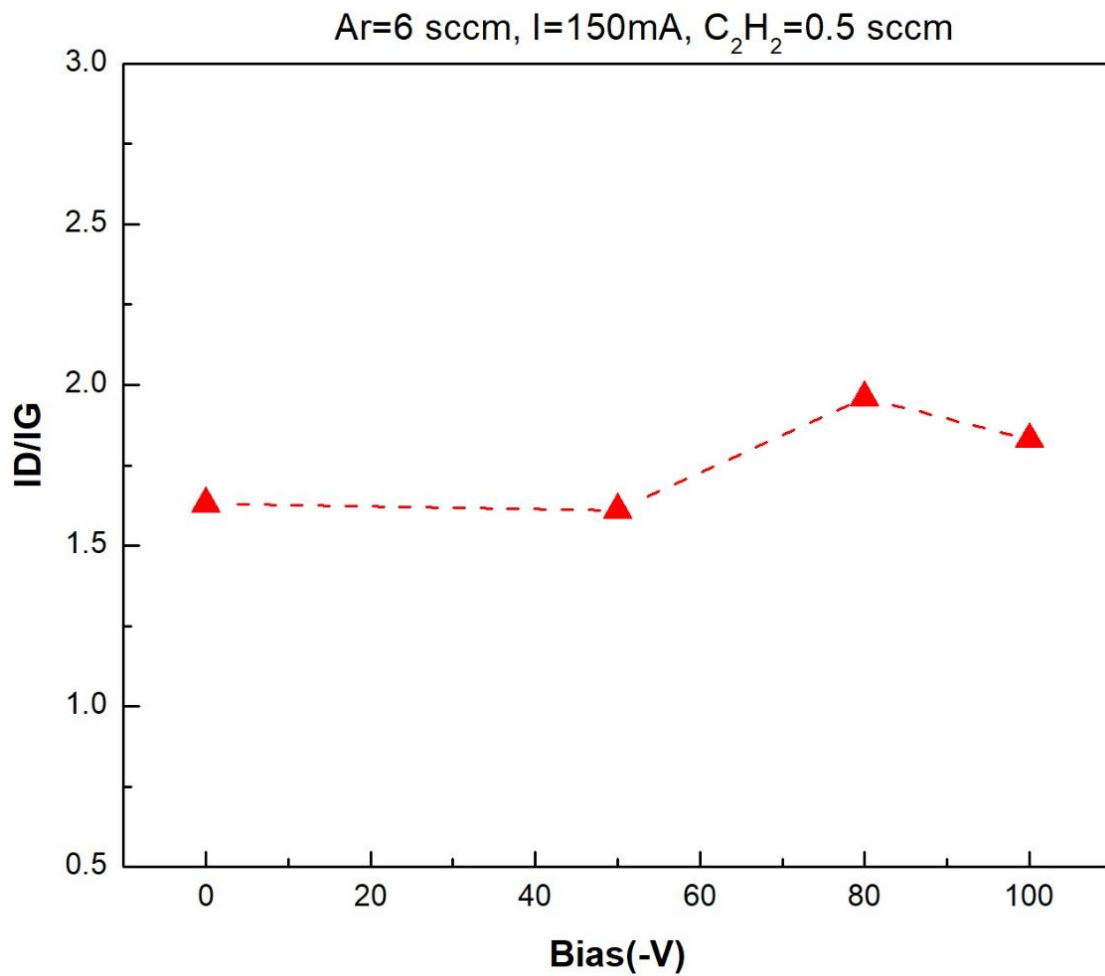


Figura 7.11. I_D/I_G de las películas delgadas de Cr-DLC aumentando el bias aplicado al sustrato.

En espectroscopia Auger se muestra la variación de la concentración % at. de Carbon de 55 y 45 de Cromo ambos sin bias en el sustrato; mientras que la concentración % at. de carbon de 45 a 54 de Cromo cuando se aplica -50V de bias al sustrato. La diferencia es mínima pero modifica la estructura interna de las películas delgadas de Cr-DLC al aplicar bias (tabla 6.6). En la figura 7.12 representa los resultados de la concentración % at. de carbon y cromo presentes en las películas delgadas.

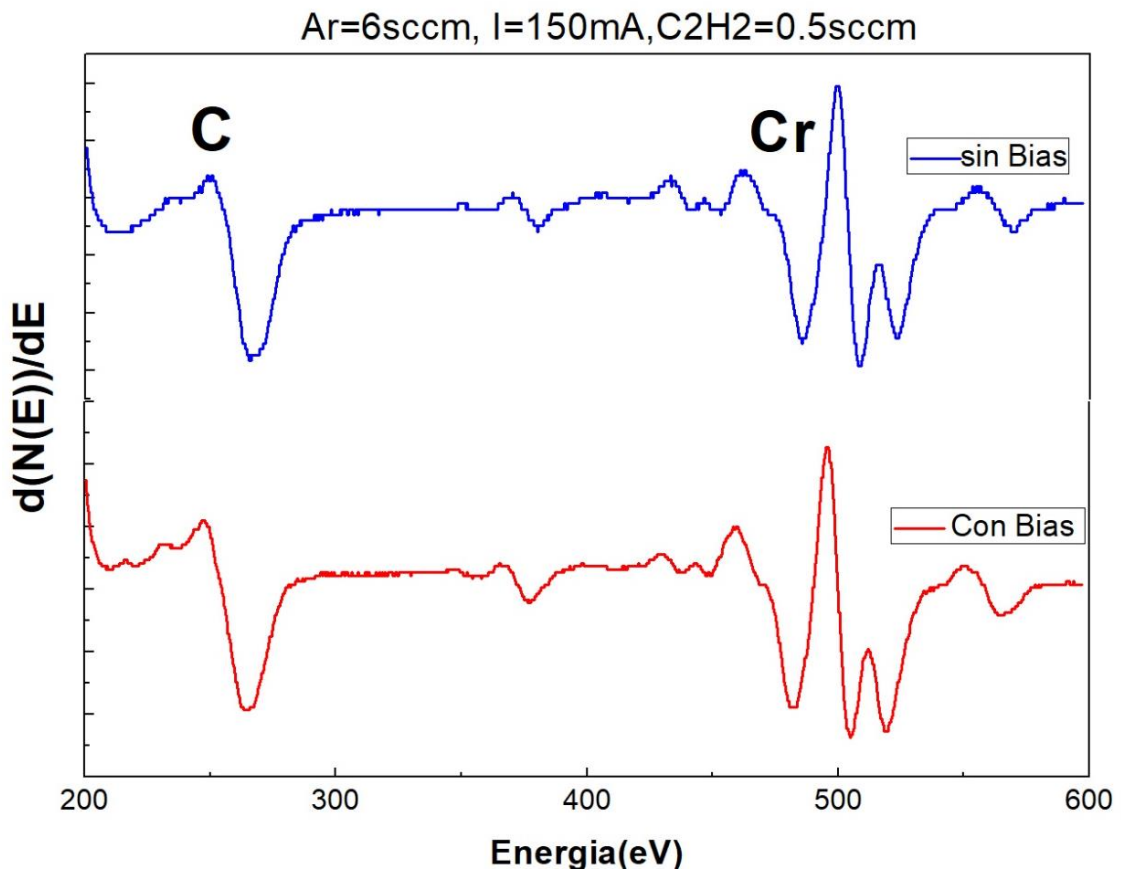


Figura 7.12. Espectros característicos de Carbon y Cromo.

Bias(-v)	C(C)	C(Cr)
0	55	45
50	46	54

Tabla 6.5 Resultados de la concentración % at. con y sin bias aplicado al sustrato presentes en las películas delgadas de Cr-DLC con 0.5 sccm de flujo de acetileno de películas Cr-DLC.

CAPÍTULO 8

CONCLUSIONES

1. Se desarrolló el conocimiento y destreza para construir magnetrones para blancos de 1" y 2" de diámetro, mejorando las facilidades disponibles en el laboratorio de Sputtering de la Facultad de Ciencias de la UNI.
2. Las películas delgadas de Ag-DLC y Cr-DLC estudiados en la presente tesis, fueron obtenidos por la técnica de magnetron sputtering DC y caracterizados según sus propiedades físicas y químicas.
3. En el estudio de películas de Ag-DLC depositados en función de la corriente aplicada al magnetron en sustratos calentados a 200 °C, los resultados mostraron que la composición y estructura química, según lo observado por espectroscopias Auger y Raman, respectivamente, no se ven alterados.
4. La variación en el flujo de acetileno para películas de Ag-DLC depositados sobre sustratos calentados a 200 °C, indican que el carbón en porcentaje atómico, aumenta con el flujo de acetileno, sin embargo, la estructura química del carbón no se ve alterada según lo observado por Raman, mostrando una estructura rica en grafito.
5. En el proceso de la formación de películas delgadas a mayor temperatura aplicada al sustrato, mayor es la cristalización del recubrimiento aumentando la concentración de plata en las películas de Ag-DLC, tal como fue observado por MEB y rayos x. la dureza no se ve fuertemente alterada con la temperatura del sustrato.
6. Una pequeña cantidad de flujo de acetileno inyectado a la cámara durante el proceso de deposición produce el efecto de reducir el estrés interno en los recubrimientos de Ag-DLC. Para películas de Ag-DLC depositadas con una temperatura del sustrato de 200 °C, el estrés interno pasa de tracción a compresión a flujos de acetileno mayor que 0,3 sccm, mientras que para películas depositadas a 60 °C (as-deposited), el estrés interno se hace cero a 0,3 sccm de flujo de acetileno, indicando cambios más

pronunciados en la estructura interna en películas depositadas a 60 °C, alterando más rápidamente su estrés interno de tracción a compresión.

7. En un estudio de las películas de Ag-DLC depositadas a 60 °C de temperatura del sustrato y 180 mA de corriente DC, el estrés interno en función del flujo de acetileno, pasa rápidamente de tracción a compresión a pequeñas cantidades de acetileno, aumentando su nivel compresivo con el aumento del flujo de acetileno. La dureza aumenta con el flujo de acetileno hasta 4.1 GPa. La razón I_D/I_G obtenido de los espectros de Raman, disminuye con el flujo de acetileno. Estos resultados indican una mejora en la dureza a consecuencia de una temperatura menor del sustrato y sus espectros Raman se van aproximando a los obtenidos para películas de Ag-DLC con alta dureza.
8. Basado sobre el análisis anterior, aplicamos bias al sustrato en una película de Ag-DLC obtenida a 60 °C de temperatura del sustrato, 180 mA de corriente DC, y flujo de acetileno de 0,3 sccm, la dureza aumenta hasta 18 GPa y las concentraciones de plata y carbón se igualan. Los espectros Raman se asemejaron a los obtenidos en películas de Ag-DLC de alta dureza. Estos resultados prueban que el bias aplicado al sustrato mejora considerablemente la dureza en las películas de Ag-DLC.
9. Estudios iniciales de películas delgadas de Cr-DLC indican que sus propiedades físicas y químicas se ven alteradas tanto por la variación del flujo de acetileno así como la aplicación de un voltaje de bias al sustrato.

CAPÍTULO 9

TRABAJOS FUTUROS:

- Depositar y realizar estudios más detallados de la influencia del voltaje de bias aplicado al sustrato en las películas delgadas de Ag-DLC y Cr-DLC.
- Depositar y estudiar las propiedades de las películas delgadas de Ag-DLC y Cr-DLC pero depositadas con una fuente del tipo RF; comparar los resultados con los obtenidos usando una fuente DC.
- Construir un magnetron para blancos de 2" de diámetro con un ángulo de inclinación con el fin de hacer co-deposición de películas delgadas usando dos blancos de forma simultánea.
- Realizar estudios más detallados de nanoindentación en colaboración con la Universidad del Bio Bio en Chile.

BIBLIOGRAFÍA:

- [1] G.K Wehner and G.S. Anderson, *Handbook of Thin Film Technology*, Eds L.I Maissel and R. Glang, Ch 3, Mc Graw-Hill, New York (1970).
- [2] W.R. Grove, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 142, 87(1852).
- [3] William D. Westwood, “*Sputter Deposition*”, AVS Education Committee Book Series, Vol. 2 (2003).
- [4] Brian Chapman, “*Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching*”, John Wiley & Sons, Inc. (1980).
- [5] Milton Ohring, “*The Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure*”, Academic Press (1992).
- [6] Arturo Talledo, *Tecnología de Alto Vacío: Herramienta Básica para el Desarrollo Industrial*, Guzlop Editoras (2013).
- [7] Olaya Florez, J.J “*Nitruros metálicos de transición depositadas con espurreo asistido con campos magnéticos variables*”, 2005, 37p, PhD, MSc, Ing. UNM, Facultad de Química.
- [8] Yamamoto S, “*Effect of substrate bias voltage on the properties of arc ion-plated TiN film onto high speed steels*”, *Materials*, No.5, 1996.
- [9] L.I Maissel, *Handbook of Thin Film Technology*, L.I. Maissel and R. Gland, eds., Ch 4, McGraw-Hill, New York (1970).
- [10] M.F. Doerner, D.S. Gardner, and W.D. Nix, “*Plastic properties of thin films on substrates as measured by submicron indentation hardness and substrate curvature techniques*”, *Journal of Materials Research* 1, 845 (1986).
- [11] G. Abadias, “*Stress and preferred orientation in nitride-based PVD coatings*”, *Surface & Coatings Technology* 202, 2223 (2008).
- [12] J. Thornton, “*High rate film growth*”, *Annual Review of Materials Science* 7, 239 (1977).
- [13] P.B. Barna and M. Adamik, “*Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models*”, *Thin Solid Films* 317, 27 (1998).
- [14] J.E. Greene, *Multicomponent and multilayered thin films for advanced microtechnologies: Techniques, fundamentals and devices, chapter Physics of film growth from the vapor phase*, 39–88. Kluwer Academic Publishers (1993).
- [15] 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, 83 (1969).

- [16] I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, and J.E. Greene, “*Microstructural evolution during film growth*”, Journal of Vacuum Science & Technology A 21, 117 (2003).
- [17] C. Wang, X. Yu and M. Hua, *Microstructure and mechanical properties of Ag-containing diamond-like carbon films in mid-frequency dual-magnetron sputtering*, Appl. Surf. Sci. 256 (2009) 1431-1435
- [18] S.Y. Grachev, F.D. Tichelaar and G.C.A.M. Janssen, “*Stress in sputter-deposited Cr films: Influence of Ar pressure*”, Journal of Applied Physics 97, 073508 (2005).
- [19] Weiler et al. (1994). Appl. Phys. Lett., Vol. 64(21), pp. 2797-2799.
- [20] Ferrari .A.C & Robertson, J. (2004). Phil. Trans. R. Soc. Lond., Vol. A362, pp. 2477-2512.]
- [21] G.C.A.M. Janssen, “*Stress and strain in polycrystalline thin films*”, Thin Solid Films 515, 6654 (2007).
- [22] A.A. Onoprienko and M.I. Danylenko, *Annealing effects in Ag-doped amorphous carbon films deposited by dc magnetron sputtering*, Surf. Coat. Technol. 206 (2012) 3450-3453.
- [23] L.B. Freund and S. Suresh, “*Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution*”, Cambridge University Press (2003).
- [24] G.C.A.M. Janssen and B.R. Pujada, “*Elastic deformation of silicon (001) wafers due to thin film stresses*”, Applied Physics Letters 91, 121913 (2007).
- [25] 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, 1858 (2009).
- [26] G.G. Stoney, “*The tensión of metallic films deposited by electrolysis*”, Proc. Of the Royal Society of London, A 82, 172 (1909).
- [27] B.G Yacobi, D.B. Holt, L.L. Kaszmerski, Microanalysis of solids, *Scanning Electron Microscopy*, Plenum Press, New York/London, 1994, pp. 25-26.
- [28] R. Guinebretiére, X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials, ISTE Ltd. (2007).
- [29] D.A Skoog et.al. *Principios de Análisis Instrumental*. Mc Graw Hill, Madrid (2002).
- [30] J.L Ampuero “*Análisis por espectroscopía de electrones Auger de superficies metálicas recubiertas con nanocompuestos de alta dureza*”, 2016, 9p, MSc, Ing. UNI, Facultad de Ciencias.
- [31] J.A. Brinell, 2nd Cong. Int. *Méthodes d’Essai*, Paris, 1920.

- [32] D. Tabor, *“The hardness of Metals,”* Clarendon Press. Oxford, (1951).
- [33] H.W. Choi, J.H. Choi, K.R. Lee, J.P. Ahn and K.H. Oh, *Structure and mechanical properties of Ag-incorporated DLC films prepared by a hybrid ion beam deposition system*, Thin Solid Films 516 (2007) 248-251.
- [34] F.R. Marciano, L.F. Bonetti, R.S. Pessoa, J.S. Marcuzzo, M. Massi, L.V. Santos and V.J. Trava-Airoldi, *The improvement of DLC film lifetime using silver nanoparticles for use on space devices*, Diam. Relat. Mater. 17 (2008) 1674-1679.
- [35] H.-S. Zhang, J.L. Endrino and A. Anders, *Comparative surface and nano-tribological characteristics of nanocomposite diamond-like carbon thin films doped with silver*, Appl. Surf. Sci. 255 (2008) 2551-2556.
- [36] H.W. Choi, R.H. Dauskardt, S.C. Lee, K.R. Lee and K.H. Oh, *Characteristic of silver-doped DLC films on surface properties and protein adsorption*, Diamond Relat. Mater. 17 (2008) 252-257.
- [37] S.F. Ahmed, M.W. Moon and K.R. Lee, *Effect of silver doping on optical property of diamond like carbon films*, Thin Solid Films 517 (2009) 4035-4038.
- [38] O. Garcia-Zarco, S.E. Rodil and M.A. Camacho-López, *Deposition of amorphous carbon-silver composites*, Thin Solid Films 518 (2009) 1493-1497.
- [39] V. Ionescu, C.P. Lungu, M. Osiac and V. Ciupina, *Silver Containing Carbon Amorphous Nanocomposite*, Films Deposited by Termionic Vacuum Arc Technique, Rom. Journ. Phys., 55 (2010) 119-126.
- [40] K. Kato, H. Omoto and A. Takamatsu, *Microstructure Analyses of Ag Films Deposited by Low-voltage Sputtering*, Thin Solid Films 520 (2012) 4139-4143.
- [41] K. Baba, R. Hatada, S. Flege, W. Ensinger, Y. Shibata, J. Nakashima, T. Sawase and T. Morimura, *Preparation and antibacterial properties of Ag-containing diamond-like carbon films prepared by a combination of magnetron sputtering and plasma source ion implantation*, Vacuum 89 (2013) 179-184.
- [42] X. Yu, Y. Qin, C.B. Wang, Y.Q. Yang and X.C. Ma, *Effects of nanocrystalline silver incorporation on sliding tribological properties of Ag-containing diamond-like carbon films in multi-ion beam assisted deposition*, Vacuum 89 (2013) 82-85.
- [43] N.M. Chekan, N.M. Beliauski, V.V. Akulich, L.V. Pozdniak, E.K. Sergeeva, A.N. Chernov, V.V. Kazbanov and V.A. Kulchitsky, *Biological Activity of Silver-doped DLC Films*, Diamond Relat. Mater. 18 (2009) 1006-1009.
- [44] W.C. Lan, S.F. Ou, M.H. Lin, K.L. Ou and M.Y. Tsai, *Development of silver-containing diamond-like carbon for biomedical applications. Part I: Microstructure characteristics, mechanical properties and antibacterial mechanisms*. Ceram. Intern.39 (2013) 4099-4104.

- [45] C.A. Love, R.B. Cook, T.J. Harvey, P.A. Dearnley, R.J.K. Wood, *Diamond like carbon coatings for potential application in biological implants—a review*, Tribology International 63 (2013) 141–150.
- [46] C. Wang, X. Yu and M. Hua, *Microstructure and mechanical properties of Ag-containing diamond-like carbon films in mid-frequency dual-magnetron sputtering*, Appl. Surf. Sci. 256 (2009) 1431-1435.
- [47] K.S Devendra, *Study of Raman Spectra of Nano-crystalline Diamond Like Carbon (DLC) films Composition (sp^2 : sp^3) with Substrate Temperature*.
- [48] Chu and Li, *Materials Chemistry and Physics* 96 (2006) 253-277.
- [49] J.C. Snchez-Lopez , A. Fernandez, *Doping and alloying effects on DLC coatings*, iBook *Tribology of diamond like carbon films*, (Springer, 2008), p. 311.
- [50] C. Gang et al, *Effects of tetrahedral amorphous carbon film deposited on dental cobalt chromium alloys on bacterial adhesion*. Surf. Coat. Technol. 206, 3386–3392 (2012).
- [51] X. Li, P. Ke, A. Wang, J. Phys. Chem. C 119 (11) (2015) 6086–6093.
- [52] Y. Zhuang, X. Jiang, A.V. Rogachev, D.G. Piliptsov, B. Ye, G. Liu, T. Zhou, A.S. Rudenkoy, Appl. Surf. Sci. 351 (2015) 1197–1203.
- [53] M. Jelinek, P. Pisarik, T. Kocourek *Preliminary comparative study of laser-prepared DLC and Cr-doped DLC for bacteria adhesion*, Materials Science & Processing (2014).
- [54] Q. S. Zhang, M. Deng, J. Ai, L. Zhang & J. Y. Huang *Exploring Cr/CrNx/CryCz/Cr-DLC film for geophysical prospecting*, Materials Research Innovations (2014).