

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA  
FACULTAD DE CIENCIAS**



**Estudio del estrés intrínseco en películas delgadas  
y multicapas de carburo de tungsteno–carbón  
tipo diamante producido por magnetron  
sputtering**

**TESIS**

Para obtener el Título Profesional de:

**LICENCIADO EN FÍSICA**

Presentado por:

**BRAULIO RAFAEL PUJADA BERMUDEZ**

Asesor:

**Dr. ARTURO FERNANDO TALLEDO CORONADO**

Lima – Perú

2016

1. *¿Qué es Dios?:* “Dios es la inteligencia suprema, causa primera de todas las cosas.”
4. *¿Dónde se puede encontrar la prueba de la existencia de Dios?:* “En un axioma que aplicáis a vuestras ciencias: No hay efecto sin causa. Buscad la causa de todo lo que no es obra del hombre, y vuestra razón os responderá.”
8. *¿Qué pensar de la opinión que atribuye la formación primera a una combinación fortuita de la materia; dicho de otro modo, al acaso?:* “¡Otro absurdo! ¿Qué hombre provisto de buen sentido consideraría al acaso como un ser inteligente? Además, ¿qué es el acaso? Nada.”

Allan Kardec , “El Libro De Los Espíritus”, Paris, 1857.

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar quiero agradecer al Prof. Dr. Arturo Talledo Coronado, docente e investigador de la Escuela Profesional de Física de la Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería (UNI), por aceptar ser mi supervisor en este trabajo, por su amistad, colaboración y buen sentido del humor para lidiar con todos los problemas científico-técnicos del Laboratorio de Sputtering de la UNI. Al Prof. Héctor Loro, Director de la Escuela de Física de la Facultad de Ciencias de la UNI, por su amistad y constante preocupación en el desarrollo de mi trabajo en la UNI. Al Prof. Edgard Vidalón, coordinador del Departamento Académico de Física de la Facultad de Ciencias de la UNI, por ofrecerme las mejores facilidades para mis actividades docentes en la UNI.

Desde mi pasaje por la UNI en los 90s a mis experiencias de estudio y trabajo en el extranjero, no tengo más que agradecer a todas las personas que formaron parte en mi formación personal y profesional en las diferentes áreas de la física, en particular la asociada al estudio de las propiedades físicas, químicas y tribológicas de películas delgadas depositadas por PVD magnetron sputtering. Mis recuerdos muy especiales en el extranjero van para mis mentores: Prof. George Bemski, del Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (Rio de Janeiro, Brasil), Prof. Alberto Passos Guimarães Filho, del Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (Rio de Janeiro, Brasil), Prof. Byoung C. Choi, del Departamento de Física de la Universidad de Victoria (BC, Canadá), Prof. Guido Cornelis Janssen, del Departamento de Ingeniería Mecánica, Marítima y de Materiales de la Universidad Tecnológica de Delft (Delft, Holanda), y Prof. Ricardo Letelier, del

Departamento de Ciencia de Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile (Santiago, Chile). A todos ellos mis mejores pensamientos y agradecimientos por su invaluable contribución en mi formación como investigador y persona.

Aprovecho estas últimas líneas para agradecer a toda mi familia y amigos dentro y fuera del ámbito académico, muy en especial a mis padres Andrea y Urbano, y a mi esposa Lucimary, quien con ella nos hemos comprometido hace ya más de 17 años a caminar juntos por la vida, con sus subidas y bajadas, con sus alegrías y tristezas, consientes de que todo pasa, los buenos y malos momentos, con la mirada puesta en Jesús y convencidos de que sólo a través de nuestra transformación moral y la caridad hacia nuestro prójimo estaremos más cerca de Dios.

# TABLA DE CONTENIDOS

AGRADECIMIENTOS .....	3
TABLA DE CONTENIDOS .....	5
ÍNDICE DE FIGURAS .....	7
RESUMEN .....	11
ABSTRACT .....	12
CAPÍTULO 1 .....	13
1.1 Introducción .....	13
CAPÍTULO 2 .....	17
2.1 Crecimiento y propiedades de películas delgadas depositadas por la técnica <i>magnetron sputtering</i> .....	17
2.2 Principios básicos de la técnica magnetron sputtering .....	18
2.3 Crecimiento de Películas Delgadas .....	22
2.4 Estrés en Películas Delgadas .....	25
2.5 Revisión de resultados obtenidos en el estudio del estrés en películas delgadas y multicapas .....	28
CAPÍTULO 3 .....	30
3.1 Estrés en películas delgadas de W-C:H .....	30
3.2 Detalles Experimentales .....	31
3.3 Resultados de primer conjunto de muestras.....	32
3.4 Discusión de primer conjunto de muestras .....	36
3.5 Resultados de segundo conjunto de muestras .....	38
3.6 Discusión de segundo conjunto de muestras.....	44

CAPÍTULO 4 .....	46
4.1 Estrés en multicapas de carburo de tungsteno-carbón tipo diamante (WC-DLC)....	46
4.2 Detalles Experimentales de la Preparación de Muestras .....	47
4.3 Resultados y Discusión.....	49
CAPÍTULO 5 .....	62
5.1 Conclusiones .....	62
TRABAJOS FUTUROS .....	65
BIBLIOGRAFIA.....	66

# ÍNDICE DE FIGURAS

2.1 Esquema simplificado de un sistema de <i>magnetron sputtering</i> .....	16
2.2 Distribución del voltaje en un proceso de <i>glow discharge</i> en modo DC, donde 200 V es aplicado al cátodo. El ánodo está aterrado.....	17
2.3 Posibles interacciones del proceso de bombardeo de los iones con la superficie del blanco.....	18
2.4 Un magnetron plano con líneas de campo magnético producidos por imanes permanentes, las líneas gruesas indican las líneas de campo magnético, mientras que las líneas negras indican la trayectoria de los electrones confinados por el campo magnético.....	19
2.5 Representación esquemática del proceso que da a la nucleación y crecimiento de una película delgada.....	20
2.6 Modelo de estructura de zonas para el crecimiento de películas delgadas, de acuerdo a Movchan y Demchishin.....	22
2.7 Diagrama de la estructura de zonas mostrando esquemáticamente la microestructura de la película depositada por sputtering, en función de la temperatura de crecimiento de la película y la presión del gas de argón.....	23
2.8 Diagrama esquemático de un haz de láser para la medida de curvatura de las obleas de silicio.....	25
2.9 Diagrama esquemático de la trayectoria de los haces de láser indicando las longitudes relevantes para la derivación del estrés en películas delgadas.....	25

3.1 Representación esquemática del proceso de deposición de las películas delgadas de W-C:H sobre las obleas de silicio.....	29
3.2 Micrografía de la sección transversal de SEM de recubrimientos de W-C:H/Cr obtenidos a un flujo de acetileno de 5 sccm y no-bias.....	30
3.3 Densidad de los recubrimientos de W-C:H depositados sin voltaje de bias (triángulos) y aplicando 140 V de voltaje de bias al sustrato (círculos). Las flechas indican los valores de la densidad del tungsteno (W) y el carburo de tungsteno (WC).....	31
3.4 Patrones de rayos-X de recubrimientos de W-C:H/Cr obtenidos a 1 sccm (línea negra) y 10 sccm (línea gris) de flujos del gas de acetileno.....	32
3.5 Estrés compresivo en recubrimientos de W-C:H obtenidos a 5 sccm del flujo del gas de acetileno, en función del voltaje bias al sustrato.....	33
3.6 Estrés compresivo en recubrimientos de W-C:H obtenidos sin voltaje bias (triángulos) y a voltaje bias de 140 V (círculos), en función del flujo del gas de acetileno.....	34
3.7 Estrés compresivo en recubrimientos de W-C:H en función de la presión parcial del acetileno. ....	36
3.8 Concentraciones de W y C medidos por EMPA (en at.%), en función de la presión parcial del acetileno. ....	38
3.9 Perfil de profundidad de la concentración de hidrogeno obtenidos de experimentos de ERDA para recubrimientos de WC-DLC en atmosferas de argón puro y a presiones parciales del acetileno de 0,012 y 0,04 Pa. ....	39

3.10 Imágenes de TEM en campo oscuro y área seleccionada de patrones de difracción ( <i>selected area diffraction patterns</i> , SADP) de recubrimientos de WC-DLC depositados en atmosfera pura de argón (a) y atmosfera de argón/acetileno a 0,012 Pa de presión parcial de acetileno (b). .....	40
3.11 Distribución de energías en función de los iones positivos en plasma de argón puro (a) y argón/acetileno (b) medidos por MEA. ....	41
4.1 Representación esquemática del proceso de formación de multicapas de WC-DLC a través de la modulación del flujo de gas del acetileno que ingresa en la cámara de deposición. ....	45
4.2 Imagen transversal de SEM de multicapas de WC-DLC obtenidos a una modulación del gas de acetileno de 10 min.....	46
4.3 Patrones de XRD en ángulo rasante para multicapas de WC-DLC producidas a 3 min (línea continua) y 30 s (línea entrecortada) de la modulación del flujo del gas de acetileno.....	47
4.4 Imagen de la sección transversal de medidas BFTEM de las multicapas de WC-DLC obtenido a 5 min de periodicidad del flujo de acetileno. La mayor magnificación mostrado en el rectángulo superior indica la presencia de una capa muy fina de carbón sobre la capa de WC .....	48
4.5 Estrés compresivo en función del espesor de las bicapas en recubrimientos de multicapas de WC-DLC. Un valor mínimo del estrés es observado a alrededor de 5 nm.....	49
4.6 Estrés compresivo en función de la inversa del espesor de las bicapas en multicapas de WC-DLC. La línea entrecortada es un ajuste usando la ecuación 3.....	51

4.7 Imagen de EFTEM de una parte de las multicapas de WC-DLC obtenido a 5 min de modulación del flujo de acetileno.....	52
4.8 Representación del proceso contracción restringida de las dos capas de W y C, y que una vez ordenados producen un estrés de tracción en la interface.....	53
4.9 Diagrama esquemático de la línea de gas de acetileno que conecta a la cámara de deposición. En el nuevo experimento, el flujo del gas de acetileno fue modulado por el controlador de flujo de masas. La válvula de aislamiento fue mantenido abierta durante todo el proceso de deposición.....	54
4.10 Imagen de la sección transversal de medidas HRTEM de las multicapas de WC-DLC obtenido a 10 min de periodicidad del flujo de acetileno.....	54
4.11 Estrés compresivo en función del espesor de las bicapas en recubrimientos de multicapas de WC-DLC. Un valor mínimo del estrés es observado a alrededor de 5 nm .....	55
4.12 Estrés compresivo en función de la inversa del espesor de las bicapas en multicapas de WC-DLC. La línea entrecortada es un ajuste usando la ecuación 3.....	56
4.13 (a) TEM en campo brillante (BF-TEM) de una multicapa producido a 10 min. de periodicidad del flujo de acetileno, y (b) imagen de TEM energía filtrada (EFTEM) de una parte del recubrimientos en multicapas de WC-DLC, obtenido a 10 min de modulación del flujo de acetileno.....	57

# RESUMEN

El entendimiento y control de las propiedades mecánicas y tribológicas de películas delgadas es un tema de gran interés científico y tecnológico. Películas delgadas con bajo coeficiente de fricción y alta resistencia al desgaste pueden ser aplicados como recubrimientos protectores en sistemas usados por diferentes sectores de la industria. Las películas delgadas depositadas sobre sustratos usualmente están en un estado estresado generando tensiones internas entre la película y el sustrato. El estrés en la película esta compuesto por la suma del estrés térmico e intrínseco. El estrés térmico es debido a la diferencia en expansión térmica entre la película y el sustrato cuando el sistema es enfriado desde la temperatura de deposición a la temperatura del ambiente. El estrés intrínseco esta asociado al proceso mismo del crecimiento de la película, estando fuertemente asociado a la microestructura de la película. El estrés intrínseco puede ser de tracción o de compresión. El control del estrés en películas delgadas es de vital interés debido a que altos valores del estrés intrínseco pueden causar fallas mecánicas tales como delaminación o rajadura de la película limitando por tanto la aplicación del recubrimiento.

La presente tesis tiene por objetivo estudiar y sistematizar los resultados experimentales obtenidos en el entendimiento del estrés intrínseco en películas delgadas de carburo de tungsteno-carbón tipo diamante (W-C:H) y sus multicapas.

# ABSTRACT

The understanding and control of the mechanical and tribological properties of thin films have become subjects of great scientific and technological interest. The low coefficient of friction against steel combined with the high wear resistance make thin films very attractive for industrial applications, such as protective coatings. Thin films on a substrate are usually in a stressed state. The stress in the film can conveniently be described as the sum of a thermal stress and an intrinsic stress. The thermal stress is due to a different thermal expansion of substrate and film while cooling from deposition temperature to room temperature. The intrinsic stress is due to the growth process itself. The intrinsic stress can either be tensile or compressive. The control of the stress in thin films is of crucial interest because high intrinsic stress values can cause mechanical failure, such as delamination or cracking of the film, limiting therefore the applicability of the coating.

In this thesis, we study the experimental results obtained in the understanding of the intrinsic stress in thin films and multilayers of W-C:H.

# CAPITULO 1

## 1.1 Introducción

La superficie de una componente mecánica es usualmente el área de trabajo más importante en todos los sistemas usados en la industria mecanizada. Mientras está en uso, la superficie de dichas componentes esta sujeta al desgaste, fatiga y corrosión. Fallas en la superficie a consecuencia del trabajo que realizan pueden afectar no sólo la eficiencia de las componentes mecánicas sino además aumentar el consumo de energía, elemento cada vez más escaso en el mundo actual. En este sentido, la complejidad de la propiedades físicas y químicas de los materiales convencionales usados en la industria, atados a los aspectos económicos de la corrosión, fricción y desgaste, justifican y demandan esfuerzos cada vez mayores por estudiar, entender y manipular las propiedades de las superficies de las componentes mecánicas, principalmente de aquellas que son importantes para el funcionamiento en los sistemas industriales.

Entre las técnicas capaces de resolver alguno de los problemas ya mencionados, principalmente aquellas asociados al desgaste, ingeniería de superficies se presenta y posiciona como un excelente método para modificar la superficie de los materiales recubriéndolos con una fina capa de un determinado material con espesores entre los nanómetros a algunas micras. Durante los últimos años varias tecnologías han sido desarrolladas e implementadas para recubrir superficies a través de la deposición de una película muy fina de un determinado material o compuesto. La técnica de deposición por pulverización catódica, técnicamente conocida en inglés como *Magnetron*

*Sputtering*, es una de las más usadas y consiste principalmente en la remoción de átomos de un determinado blanco con la ayuda de un plasma de argón para luego ser depositados sobre un sustrato. La técnica de deposición por vapor químico (*Chemical Vapor Deposition, CVD*) es también una técnica muy usada actualmente y se basa en la obtención del elemento a ser usado como recubrimiento a través de la descomposición de un gas reactivo para luego ser decantado sobre una superficie.

Dentro de la familia de películas delgadas que trabajan como recubrimientos protectores y que está aumentando su presencia en algunas aplicaciones industriales, el recubrimiento denominado carbón-tipo-diamante (*diamond-like-carbon, DLC*) representa uno de los materiales más interesantes para aplicaciones debido en parte a su capacidad para combinar propiedades tales como la alta dureza, bajo coeficiente de fricción y alta resistencia al desgaste. Las películas de DLC están compuestas internamente por una mezcla de carbón en sus fases  $sp^3$  (diamante) y  $sp^2$  (grafito), formando una matriz desordenada (red amorfa) de dichas fases. Las películas de DLC pueden ser divididas en hidrogenadas (a-H/C) y libre de hidrógenos (a:C). En el caso donde átomos de hidrogeno están presentes en la red aleatoria y enlazadas al carbón, ellas estabilizan la hibridación de la fase  $sp^3$  del carbón la cual es responsable por la alta dureza y rigidez de las películas de DLC. Ambas películas de DLC, hidrogenadas y libres de hidrogeno pueden ser dopadas con metales tales como el titanio (Ti), tungsteno (W), cromo (Cr), etc., formando un recubrimiento del tipo Metal-DLC (Me-DLC ó también M:C-H). La adición de elementos metálicos tiene por finalidad disminuir el estrés compresivo de las películas, mejorando su adhesión al sustrato.

En esta tesis, las propiedades estructurales, físicas y químicas de recubrimientos protectores del tipo carburo de tungsteno-carbón tipo diamante (WC-DLC ó W-C:H) y multicapas del tipo WC/WC-DLC son investigados. El foco del trabajo es el estudio de

la influencia del flujo de gas de acetileno aplicado en la cámara, sobre las propiedades micro-estructurales y el estrés intrínseco de los recubrimientos de W-C:H y de multicapas de WC/WC-DLC ambas depositadas por la técnica de deposición por pulverización catódica.

En el capítulo 2 se presenta los principios básicos de la técnica de pulverización catódica, del crecimiento y caracterización de películas delgadas, y de parámetros de deposición que afectan las propiedades de dichas películas. Se presentarán modelos de crecimiento de películas delgadas, incluyendo la estructura de zonas. Por el lado experimental se dará énfasis a la técnica de “curvatura de las obleas del sustrato” para la medida del estrés en películas delgadas. Se presentarán algunos resultados científicos expuestos en la literatura y que nos proporcionan importante información sobre las propiedades del estrés en películas delgadas y multicapas.

El capítulo 3 se concentra en las medidas y estudio del estrés compresivo en las películas delgadas de WC-DLC. Se estudiarán dos conjuntos de muestras preparadas en función del flujo de acetileno y de la presión parcial del acetileno. En el primer conjunto de muestras se presentarán una serie de resultados destinados a ver el efecto de la cantidad de acetileno en la cámara, sobre las propiedades de las películas y muy en particular del estrés compresivo. Un segundo conjunto de muestras es destinado a entender las causas de la variación del estrés compresivo en películas delgadas de WC-DLC, se proporcionará una posible explicación a la variación del estrés compresivo en función de la cantidad de gas de acetileno inyectado a la cámara de deposición.

El capítulo 4 trata de del estudio del estrés de películas delgadas en forma de multicapas de WC-DLC. La periodicidad del flujo de acetileno inyectado a la cámara de deposición produce una serie de películas en formas de multicapas, las cuales serán utilizadas para el estudio del estrés compresivo. Se mostrará la presencia de un valor

alto del estrés de interface en el sistema de multicapas de WC-DLC. El efecto del estrés de interface será analizado y presentado como responsable de la variación del estrés compresivo en función de el espesor de las bicapas del sistema de multicapas.

Finalmente, las conclusiones sobre el presente trabajo serán indicados en el capítulo 5.

## CAPITULO 2

### **2.1 Crecimiento y propiedades de películas delgadas depositadas por la técnica *magnetron sputtering***

*Magnetron Sputtering* es una de las técnicas en alto vacío más usadas para la deposición de películas delgadas sobre sustratos sólidos de diferente composición y estructura. *Magnetron sputtering* técnica pertenece al conjunto de procesos denominado deposición por vapor físico (en sus siglas en ingles, *Physical Vapor Deposition*, PVD). PVD describe de forma general los procesos de deposición de películas delgadas que ocurren en alto vacío y que envuelve el transporte de un material a ser depositado en su fase gaseosa, comúnmente referido como el blanco, al sustrato que es donde será formado la película delgada. Las técnicas más comunes de PVD son: evaporación térmica, implantación por iones, deposición por laser pulsado y magnetron sputtering (también conocido como pulverización catódica). Este capítulo describe los principios básicos de la técnica magnetron sputtering, el crecimiento y caracterización de películas delgadas depositadas por dicha técnica, el estudio del estrés intrínseco que se genera durante la formación de la película delgada y algunos resultados disponibles en la literatura científica asociadas a películas delgadas de Me-DLC.

## 2.2 Principios básicos de la técnica de pulverización catódica

El principio básico de la técnica de sputtering está basado en la formación de un plasma de un gas noble (usualmente argón) en frente a un cátodo donde se encuentra el blanco a pulverizar. El esquema principal es mostrado en la figura 2.1. La evaporación toma lugar en condiciones de vacío típicamente entre  $10^{-4}$  y  $10^{-2}$  mbar. El bombardeo de partículas se produce a consecuencia del proceso de “*glow discharge*” donde el gas inerte de argón es ionizado por una descarga eléctrica para formar el plasma de  $\text{Ar}^+$ . El blanco es cargado negativamente convirtiéndose en un cátodo el cual atraerá a los iones del plasma cargados positivamente. Las condiciones físicas necesarias para la formación del plasma así como el proceso de estabilización de la técnica de sputtering, están descritos en diversos libros, principalmente en el de “*Sputter Deposition*” por William D. Westwood [1-4].

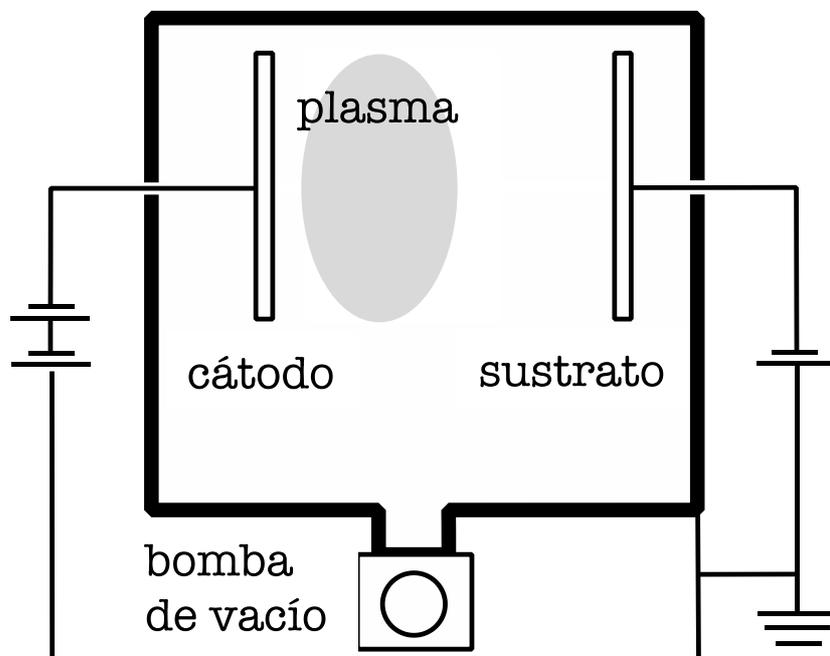


Figura 2.1 Esquema simplificado de un sistema *magnetron sputtering*.

Una vez activado el plasma de  $\text{Ar}^+$  y mantenido estable, se observa dentro del plasma y entre los dos electrodos, una distribución del voltaje tal como es esquematizado en la Figura 2.2. Debido a que la velocidad de los electrones es mayor que el de los iones, los electrones salen eyectados del plasma muy rápidamente produciendo un déficit de cargas negativas en la nube que envuelve al plasma. El potencial resultante es llamado Potencial del Plasma ( $V_p$ ) y tiene un valor típico de algunos voltios. El plasma es eléctricamente neutro, por tanto el déficit de cargas negativas genera un espacio cargado positivamente entre los electrodos. El voltaje a través de las electrodos está dado sobre el lado del ánodo, por la suma del potencial del plasma y el voltaje bias, y sobre el lado del cátodo por la suma del potencial del plasma y el voltaje aplicado al blanco. En su configuración más simple el ánodo es aterrado siendo que su potencial es cero.

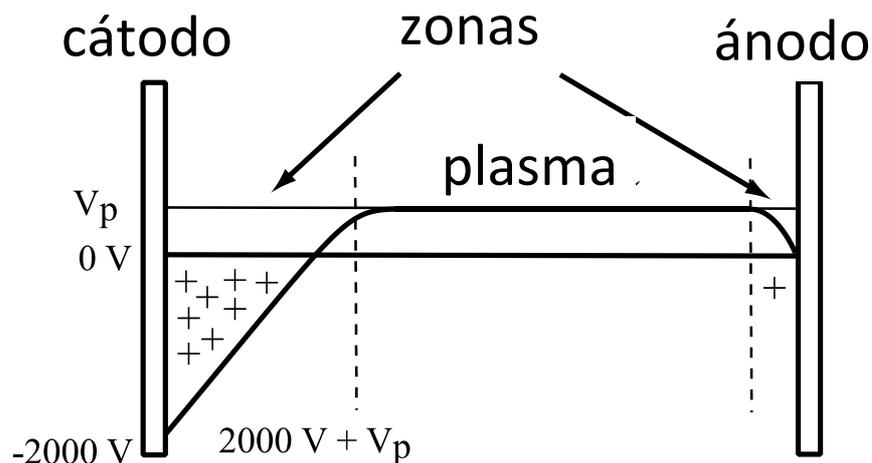


Figura 2.2 Distribución del voltaje en un proceso de *glow discharge* en modo DC, donde  $200\text{ V}$  es aplicado al cátodo. El ánodo esta aterrado [1]

El plasma entre el cátodo y ánodo actúa como un conductor, conteniendo principalmente átomos neutros pero también átomos ionizados y electrones en igual cantidad. Los iones positivos del gas ionizado que se encuentran sobre la vecindad del cátodo serán acelerados en dirección al cátodo, y debido al proceso de colisión que sufrirán con el blanco, transferirán parte de su energía cinética a los átomos del blanco. Bajo este esquema, podrán tomar lugar diferentes procesos físicos a consecuencia de la transferencia de momentum del átomo incidente a los átomos del blanco (figura 2.3) de la forma: un átomo del blanco es desplazado de su posición normal dentro de la red, un ion del gas ionizado en el proceso de creación del plasma puede ser implantado o reflejado en el blanco, electrones secundarios pueden ser emitidos y algunos átomos del blanco pueden ser arrancados y lanzados fuera del blanco. Sólo una fracción de estos átomos que fueron arrancados del blanco deberán entonces formar la película sobre el sustrato.

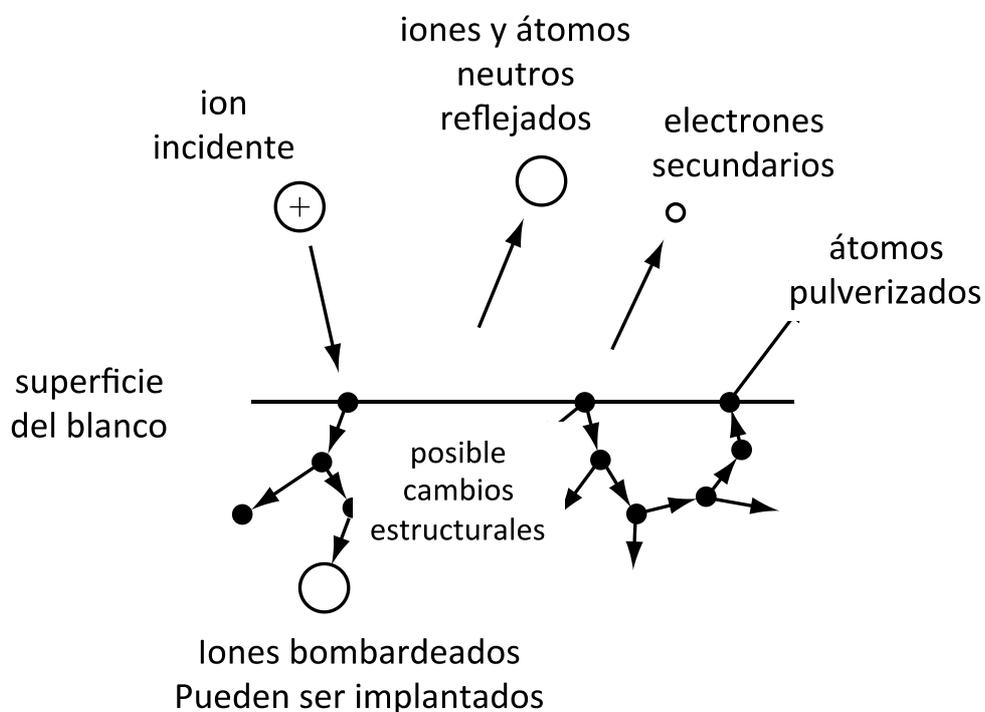


Figura 2.3 Posibles interacciones del proceso de bombardeo de los iones con la superficie del blanco [1]

La eficiencia del proceso de sputtering (sputtering yield),  $S$ , definido como el número de átomos pulverizados por ion incidente, es una función de la masa del gas ionizado ( $m_i$ ), su energía ( $E_i$ ), y la masa atómica del blanco ( $m_t$ ) y su energía de enlace ( $E_b$ ) [3]:

$$S \sim \frac{4m_i m_t}{(m_i + m_t)^2} \times \frac{E_i}{E_b} \quad (2.1)$$

Una variante técnica usada para aumentar la eficiencia del proceso de sputtering es el sistema llamado *magnetron sputtering* en el cual un campo magnético es creado en frente del blanco. Como se puede ver en la figura 2.4, el campo magnético confina a los electrones emitidos vía la fuerza de Lorentz, en la vecindad del blanco incrementando por tanto la densidad de electrones en dicha vecindad. Como los electrones están siendo acelerados en semicírculos sobre el cátodo, estos colisionan con los átomos del gas ionizándolos. Esto da como consecuencia un aumento en la densidad de los iones en frente al blanco, la cual a su vez, aumenta la razón de la eficiencia del proceso de *sputtering* en el blanco.

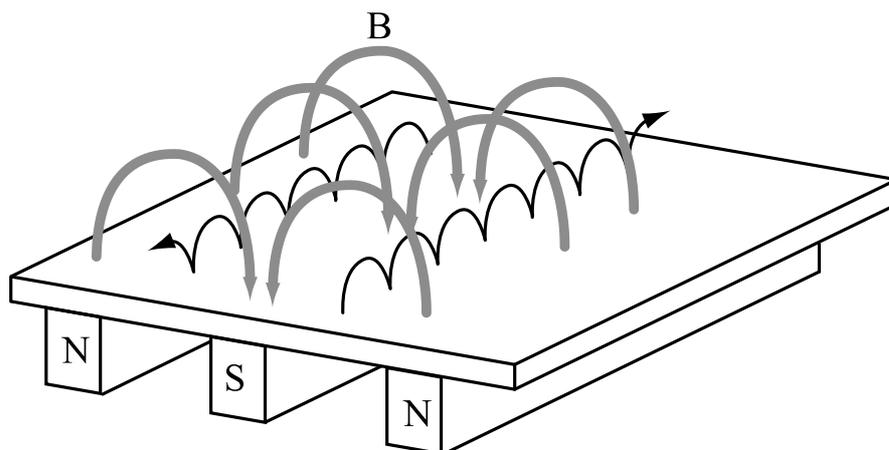


Figura 2.4 Un magnetron plano con líneas de campo magnético producidos por magnetos permanentes, las líneas gruesas indican las líneas de campo magnético, mientras que las líneas negras indican la trayectoria de los electrones confinados por el campo magnético [3]

## 2.3 Crecimiento de Películas Delgadas

Podemos entender el estado inicial del crecimiento de una película delgada, esto es en su fase de nucleación, a través de tres etapas tal como es mostrado en la figura 2.5. Primero, los átomos incidentes transfieren su energía cinética al sustrato y se convierten en los denominados “adatomos”, átomos débilmente enlazados los unos a los otros a través de la energía superficial formada sobre el sustrato. Estos adatomos se podrán difundir sobre la superficie del sustrato hasta que son desabsorvidos por evaporación o pulverización, o se quedaran atrapados en las imperfecciones de la superficie del sustrato, o también formando conglomerados estables con otros átomos sobre la superficie. A temperaturas lo suficientemente altas, los átomos reajustan sus posiciones dentro de la red por un proceso físico conocido como difusión en el *bulk* [5-11].

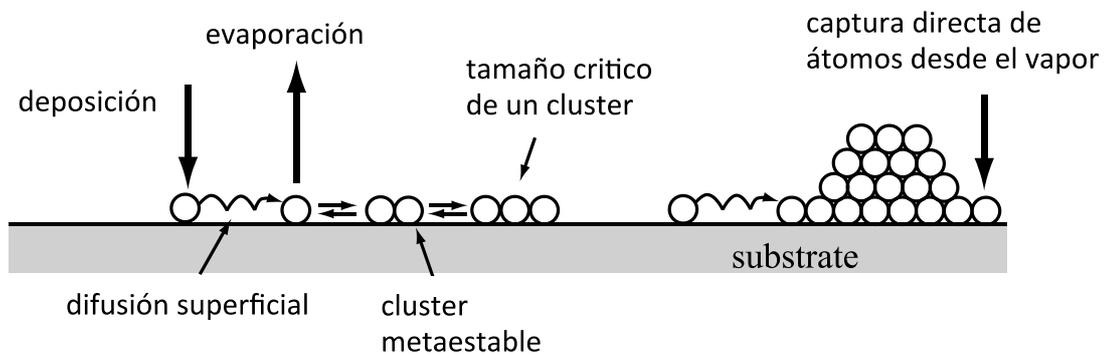


Figura 2.5. Representación esquemática del proceso que da a la nucleación y crecimiento de una película delgada [9].

Es generalmente aceptado la idea que la difusión superficial y la difusión sobre todo el *bulk* del material son los procesos atómicos más determinantes en la evolución de la formación de la estructura de una película delgada [8]. La difusión superficial

corresponde a la movilidad de los adatomos el cual está influenciado por los diferentes parámetros de deposición tales como la temperatura de deposición sobre el sustrato, presión del gas y la energía del bombardeo iónico. La difusión sobre el bulk es principalmente dependiente de la temperatura de deposición.

Movchan y Demchishin derivaron a partir de sus estudios sobre películas delgadas de diferentes metales evaporados y de óxidos metálicos, un modelo de estructura de zonas para la estructura interna de las películas delgadas[10]. Dicho modelo se encuentra esquemáticamente representado en la figura 2.6. Esta estructura de zonas depende de la razón de la temperatura de deposición  $T$  sobre el sustrato y la temperatura de fusión  $T_m$  del material a ser depositado, la cual es conocida como la temperatura homóloga ( $T/T_m$ ). La Zona 1 consiste de una microestructura columnar con amplios bordes entre los granos los cuales son formados principalmente por efectos de sombreado y la poca movilidad que presentan los adatomos [11]. La Zona 2 es también de estructura columnar pero los bordes entre los granos son muy estrechos y sobre los granos tienden a ser mas anchos. La energía aplicada sobre la película es suficiente para el proceso de difusión de los adatomos en la superficie. A temperaturas mayores la difusión del bulk aparece y a consecuencia del aumento de la movilidad de los bordes entre los granos, el promedio del tamaño de los granos se incrementa (Zona 3). En esta estructura (zona 3) la película se asemeja mucho a la estructura de un material térmicamente tratado. Sin embargo, Barna y Adamik mostraron que los granos tri-dimensionales en la zona 3 indican la interrupción del crecimiento del cristal debido a inhibidores y que el desarrollo de esta estructura puede ser encontrado en cualquier temperatura del sustrato [8].

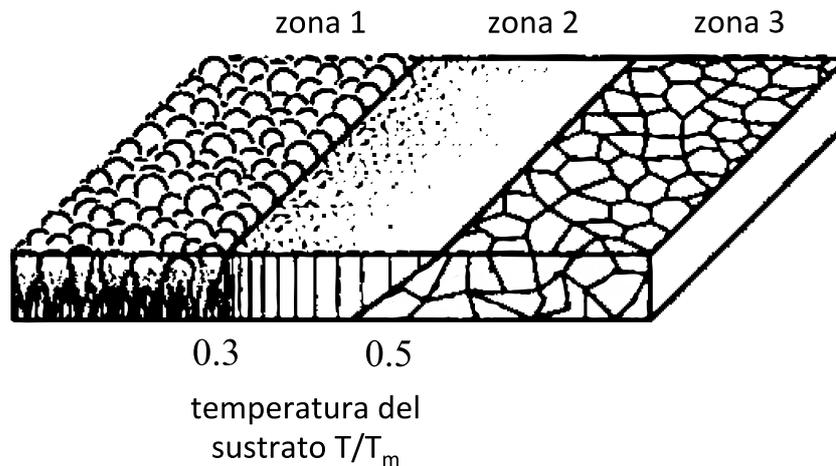


Figura 2.6 Modelo de estructura de zonas para el crecimiento de películas delgadas, de acuerdo a Movchan y Demchishin [10].

Thornton extendió el modelo de estructura de zonas para películas metálicas depositadas por sputtering en función de la presión del gas (figura 2.7) [7]. Thornton identificó la denominada zona de transición, zona T, entre las zonas 1 y 2, donde la difusión de superficie se torna importante y es caracterizado por un arreglo denso de granos fibrosos pobremente definidos [7]. En esta zona toma lugar el engrosamiento de los granos durante la coalescencia de las islas iniciales formadas en la película, sin embargo, los bordes entre granos permanecen inmóviles en toda la película delgada. Un aumento en la presión del gas inerte afecta la microestructura a través de diferentes mecanismos [2]. Como el libre camino medio de las partículas pulverizadas decrece hasta el orden de la distancia blanco-sustrato, la componente oblicua del flujo de deposición aumenta debido al proceso de dispersión dando como resultado a estructuras mas abiertas. Una presión menor aumenta el bombardeo de partículas energéticas sobre la película en crecimiento, dando lugar a un aumento en la movilidad de los adatomos y la densificación de la película [7, 12].

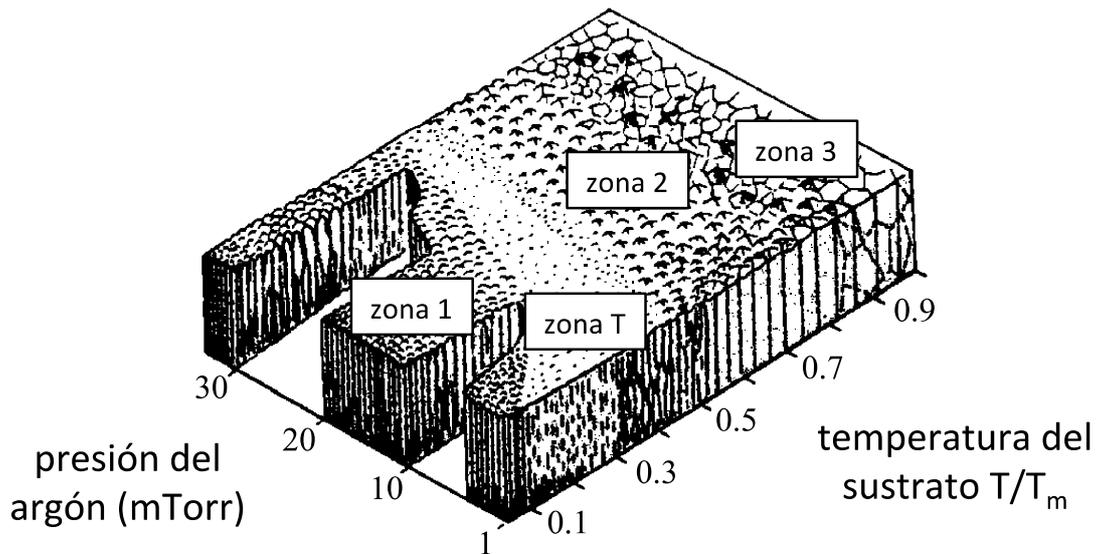


Figura 2.7 Diagrama de la estructura de zonas mostrando esquemáticamente la microestructura de la película depositada por sputtering, en función de la temperatura de crecimiento de la película y la presión del gas de argón [7].

## 2.4 Estrés en Películas Delgadas

Las películas delgadas, una vez crecidas sobre un sustrato, están en un estado estresado [13]. Conocemos el estrés mecánico como la fuerza que actúa sobre una área específica y tiene unidades de Pascal ( $\text{Pa} = \text{N/m}^2$ ). En el caso de películas delgadas donde el espesor de la película es mucho menor que la del sustrato, el estrés surge de la interacción entre la película y el sustrato. Cuando la película se adhiere al sustrato que es rígido a través de la interface entre ambos, la película está limitada a crecer y extenderse sobre todo el sustrato. Si la película tiene la estructura de querer ser menor o mayor que la superficie de todo el sustrato, la película entonces se tensará o comprimirá. Decimos por tanto que la película está en un estado de estrés de tracción o de compresión. El estrés de tracción es designado por un signo positivo mientras que el de compresión por el signo menos [13]. La importancia del estrés radica en que si el nivel del estrés es excesivo y de tracción por ejemplo, éste puede dar lugar al agrietamiento de la película, y si es de compresión puede producir una delaminación de la misma [14].

En películas delgadas el estrés puede ser convenientemente descrito como la suma de un estrés térmico más uno intrínseco. El estrés térmico es debido a los diferentes coeficientes de expansión térmica del sustrato y el revestimiento y que se da durante la etapa de enfriamiento desde la temperatura de deposición a la temperatura ambiente. El estrés intrínseco es debido al proceso en sí de crecimiento de la película delgada. La magnitud del estrés térmico es del orden de los MPa mientras que el intrínseco es de los GPa [14]. En este trabajo solo consideraremos el estrés intrínseco.

Uno de los métodos para medir el estrés en películas delgadas es el “método de la curvatura de obleas de silicio” y que consiste en depositar las películas sobre una oblea de silicio y observar la variación en su curvatura a consecuencia del estrés que se genera en la película [13-16]. Un requerimiento básico para la aplicación de la ecuación de Stoney que es la que se emplea para dicho cálculo, es que la oblea sea mucho más grueso comparado con el espesor de la película y además debe ser lo suficientemente delgado como para curvarse a consecuencia del estrés en la película [17].

El procedimiento consiste en medir la curvatura de la oblea de silicio antes y después de la deposición de la película aplicando dos haces de laser paralelos separados una distancia  $d_o$ , y aplicados perpendicularmente a la superficie de la oblea. El esquema experimental para un solo laser puede ser observado en la figura 2.8. El camino óptico de los dos haces de láseres es mostrado en la figura 2.9. Para la determinación del radio de curvatura de la oblea de silicio,  $R$ , medimos la distancia  $d$  entre los dos haces de láseres reflejados a una distancia  $l$  de la oblea de silicio [13, 16].

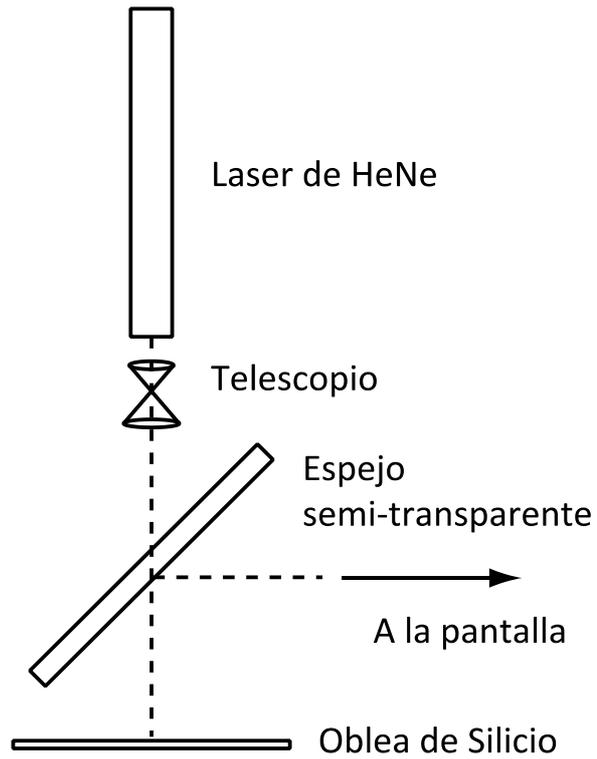


Figura 2.8 Diagrama esquemático de un haz de láser para la medida de curvatura de las obleas de silicio [13].

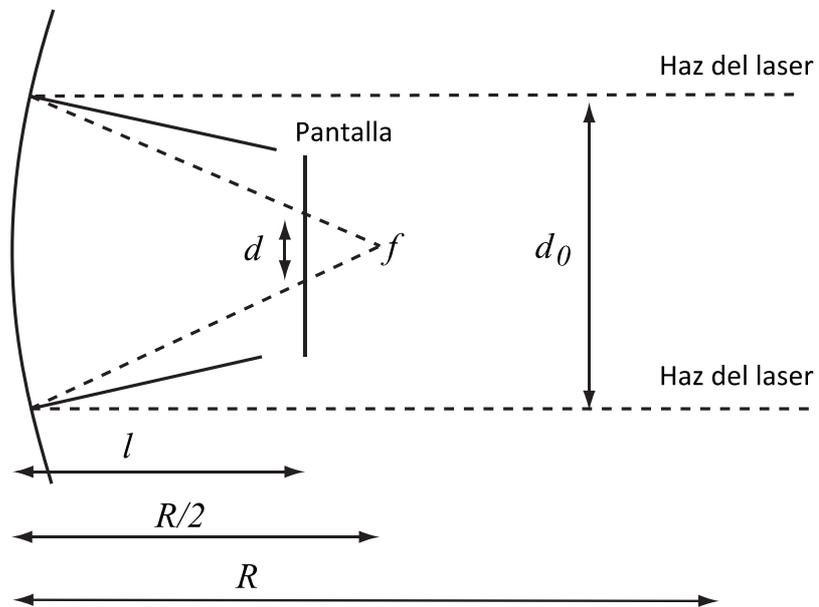


Figura 2.9 Diagrama esquemático de la trayectoria de los haces de láser indicando las longitudes relevantes para la derivación del estrés en películas delgadas [13].

## 2.5 Revisión de algunos resultados obtenidos en el estudio del estrés en películas delgadas y multicapas

Durante los últimos años se ha venido desarrollando una serie de trabajos direccionados al estudio y entendimiento de las propiedades mecánicas y tribológicas de recubrimientos del tipo Me-DLC. Para este fin, se están utilizando distintas técnicas experimentales para la preparación y caracterización de muestras. Estos trabajos muestran que las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos de Me-DLC dependen fuertemente sobre los parámetros de deposición de las muestras [18-22]. Por ejemplo, la aplicación de voltaje de bias al sustrato, el cual aumenta la energía de los iones que impactan sobre el sustrato durante la deposición, tiene una fuerte influencia sobre los mecanismos de crecimiento y propiedades de los recubrimientos, incrementando, por ejemplo, el estrés compresivo y la dureza de los recubrimientos de Me-DLC. Este efecto es debido a los mecanismos de “ion-peening”, esto es, la densificación de los recubrimientos debido al bombardeo altamente energético de los iones [23-24].

Pei et al. [22], estudió la nanoestructura y propiedades de recubrimientos del tipo TiC/a-C:H depositados usando la técnica pulverizador catódico desbalanceado en modo de campo-cerrado. Los autores encontraron que la microestructura de los recubrimientos, su fracción volumétrica y tamaño de las nanopartículas de TiC pueden ser controlados cambiando la razón de flujo del gas de acetileno por la aplicación de un voltaje *bias* al sustrato. Además encontraron una resistencia al desgaste muy superior en los recubrimientos de TiC/a-C:H, para un sistema compuesto de pequeñas nanopartículas de TiC de aproximadamente 2 nm y una amplia separación entre ellas dentro de la matriz, comparables al tamaño de las nanopartículas.

Sánchez-Lopez et al. [25], estudiaron los efectos de diferentes carburos metálicos (TiC, WC, TiBC) mezclados con carbón amorfo (a-C), sobre las propiedades mecánicas y tribológicas de recubrimientos de MeC/a-C depositados por PVD. Ellos encontraron una correlación entre los coeficientes de fricción, dureza y razón de desgaste, con el contenido de carbón y la presencia de carbón amorfo en el recubrimiento: para un ratio de carbón amorfo al contenido de carbón de 40 a 45%, la dureza varió entre 15 y 20 GPa, el coeficiente de fricción de aproximadamente 0,2 y una razón de desgaste de  $10^{-7} - 10^{-8}$ .

Gwo et al. [26], investigó las propiedades de recubrimientos del tipo Ti-DLC depositados por pulverizador catódico pulsado en alta potencia (high-power pulsed magnetron sputtering, HPPMS) sobre sustratos de acero, en función del bias en el sustrato, y la distancia del blanco al sustrato. Ellos encontraron que el ratio de átomos de Ti/C permanece estable a distancias del blanco al sustrato de 10 a 15 cm, a mayores distancias el ratio disminuye. Además encontraron que la razón de Ti/C afecta la estructura de las películas mientras que el voltaje de bias sobre el sustrato tuvo poco efecto sobre ella.

## CAPITULO 3

### 3.1 Estrés en películas delgadas de W-C:H

Las regulaciones medio-ambientales a nivel mundial reclaman el menor uso de lubricantes químicos comúnmente usados en los sistemas mecánicos. Dichas exigencias unida a la necesidad de mejorar las propiedades mecánicas y tribológicas de los materiales usados en la industria, conllevan el desarrollo de tratamientos especiales sobre la superficie de las componentes mecánicas con el objetivo de mejorar su resistencia al desgaste. Durante los últimos años recubrimientos duros basados en nanocompuestos que contienen un elemento metálico (Ti, W, WC) inmerso en una matriz de carbón-amorfo-hidrogenado tipo diamante (a-C:H, o también conocido como DLC), están recibiendo considerable atención tanto desde el punto de vista científico como industrial. Este hecho se debe en gran medida a que tales recubrimientos de nanocompuestos exhiben bajo coeficiente de fricción, alta resistencia al desgaste y alta dureza si los comparamos con los recubrimientos protectores convencionales. En este capítulo se presentaran y analizaran el estrés compresivo de una serie de recubrimientos de W-C:H producidos a diferentes condiciones de deposición en un sistema magnetron sputtering.

### 3.2 Detalles Experimentales

Películas delgadas de W-C:H fueron producidos por magnetron sputtering en el sistema ATC-1500F de la empresa AJA Int. de los Estados Unidos. La figura 3.1 muestra el esquema experimental usado en la preparación de las muestras. Las películas fueron producidas por magnetron sputtering usando una potencia al cátodo del tipo radio-frecuencia (RF) sobre un blanco de carburo de tungsteno (WC) de 5 cm de diámetro, en un plasma de argón/acetileno. Las películas fueron depositadas sobre obleas de silicio durante un tiempo de 2 horas. Antes de la deposición la cámara fue evacuada hasta una presión de  $1 \times 10^{-5}$  Pa y la oblea de silicio fue calentada a una temperatura de  $160^\circ\text{C}$  por 90 minutos y después limpiada usando un plasma de argón y aplicando un voltaje de bias sobre el sustrato de 80 V por 5 minutos. En este último proceso mantuvimos el flujo de argón en 35 sccm (en sus siglas en inglés, *standard centimeter cubic per minute*).

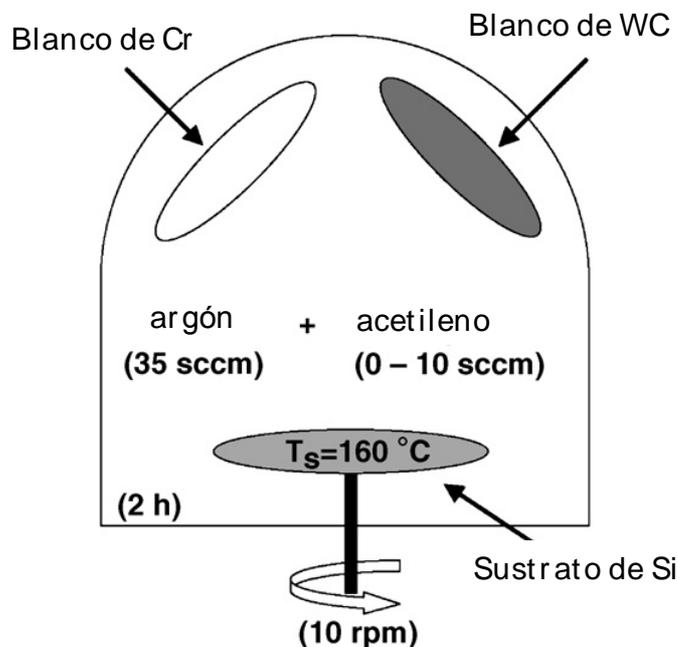


Figura 3.1 Representación esquemática del proceso de deposición de las películas delgadas de W-C:H sobre las obleas de silicio.

Durante la deposición de los recubrimientos la temperatura del sustrato fue mantenida constante a 160 °C y la potencia de la rf sobre el blanco de WC fue de 148 W. Una capa intermedia de cromo de 300 nm fue depositada con el fin de mejorar la adhesión entre el recubrimiento y el sustrato. El flujo de argón fue mantenido constante en 35 sccm, mientras que el flujo de acetileno fue variado entre 0 y 10 sccm, y el voltaje del bias sobre el sustrato fue variado entre 0 y 200 V.

### 3.3 Resultados de primer conjunto de muestras

Las micrografías de microscopía electrónica de barrido (*scanning electron microscopy*, SEM) de la sección transversal de las muestras fueron usadas para determinar el espesor de las películas de W-C:H. La figura 3.2 muestra la sección transversal obtenida para un recubrimiento depositado a un flujo del gas de acetileno de 5 sccm.

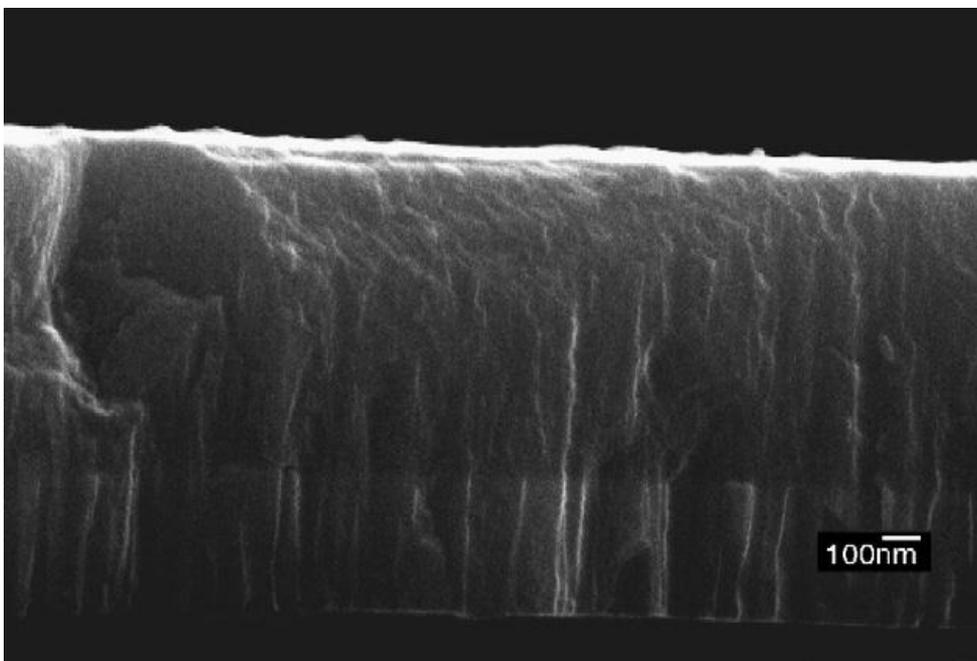


Figura 3.2 Micrografía de la sección transversal de SEM de recubrimientos de W-C:H/Cr obtenidos a un flujo de acetileno de 5 sccm y no-bias.

De la figura 11 es claro la estructura columnar de la película intermedia de Cr mientras que la capa superior de W-C:H no muestra una estructura bien definida. A partir de dichas micrografías fue posible obtener los espesores de los recubrimientos de W-C:H los cuales variaron entre 450 y 1100 nm para flujos de gas de acetileno entre 0 y 10 sccm, respectivamente.

La densidad de los recubrimientos de W-C:H fueron calculadas dividiendo la masa depositada de los recubrimientos de W-C:H por su respectivo volumen. La figura 3.3 muestra la variación de densidad de los recubrimientos de W-C:H en función del flujo del de acetileno sin voltaje bias y a un voltaje bias aplicado sobre el sustrato de 140 V. De la figura se observa que aumentado el flujo de acetileno en el proceso de deposición sin bias, la densidad decrece de 15.5 gr/cm<sup>3</sup> a 3.5 gr/cm<sup>3</sup>. Además, aplicando un bias de 140 V sobre el sustrato, la densidad aumenta ligeramente, principalmente a bajas cantidades del flujo del gas de acetileno.

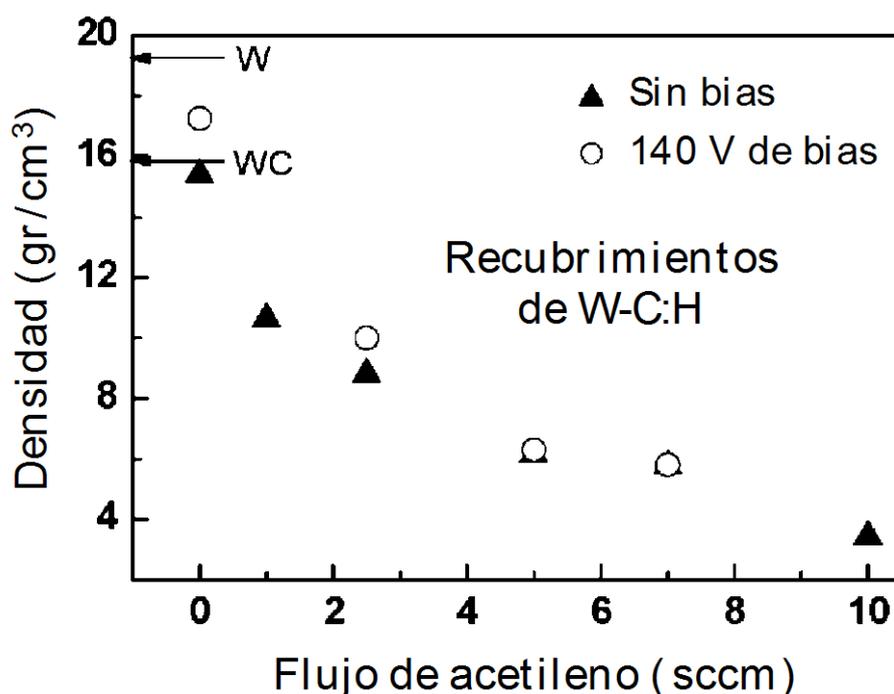


Figura 3.3 Densidad de los recubrimientos de W-C:H depositados sin voltaje de bias (triángulos) y aplicando 140 V de voltaje de bias al sustrato (círculos). Las flechas indican los valores de la densidad del tungsteno (W) y el carburo de tungsteno (WC).

La técnica de difracción por rayos X (*x-ray diffraction*, XRD) fue usado para determinar la fase de las películas de W-C:H depositadas. Los patrones de XRD para recubrimientos depositados entre 0 y 10 sccm del flujo del acetileno y además aplicando un voltaje bias al sustrato entre 0 y 200 V, mostraron picos anchos típicos de estructuras amorfas. La figura 13 muestra los patrones de XRD para recubrimientos de W-C:H depositados a 1 y 10 sccm del flujo del gas de acetileno (sin voltaje bias). La única excepción fue encontrado para el recubrimiento depositado sin flujo de gas de acetileno (en plasma de argón puro), donde sus patrones de XRD exhiben un pico débil a alrededor de  $2\theta = 34^\circ$  y  $41^\circ$ . Estos picos pueden ser atribuidos a la presencia de una fase cristalina de las partículas de WC presentes en el recubrimiento.

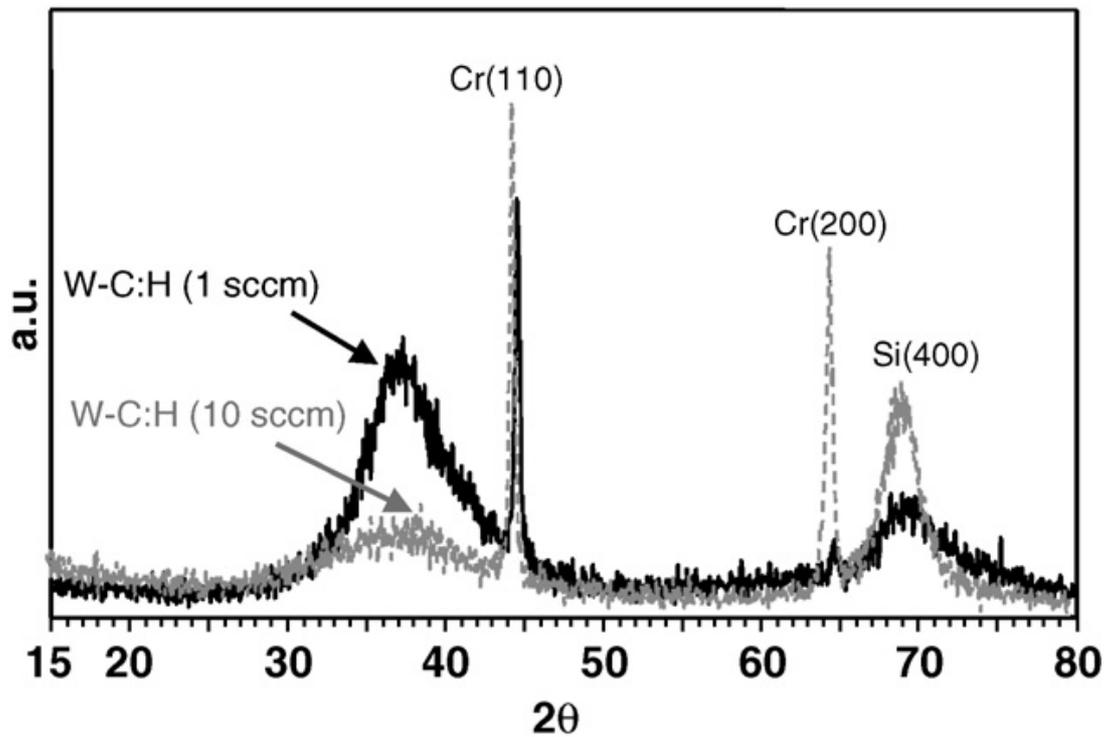


Figura 3.4 Patrones de rayos-X de recubrimientos de W-C:H/Cr obtenidos a 1 sccm (línea negra) y 10 sccm (línea gris) de flujos del gas de acetileno.

Usando el método de la curvatura de las obleas de silicio y la ecuación de Stoney para la determinación del estrés en los recubrimientos de W-C:H, encontramos que el

estrés intrínseco siempre es compresivo para todas las muestras estudiadas en el rango de flujo de acetileno aplicado a la cámara de deposición, y del voltaje bias aplicado sobre el sustrato. Los resultados indican que el estrés compresivo en los recubrimientos decrece de -4.5 GPa a -0.7 GPa cuando el flujo de acetileno se incrementa de 0 a 10 sccm. La figura 3.5 muestra la dependencia del estrés compresivo en recubrimientos de W-C:H depositados a un flujo de acetileno de 5 sccm, en función del voltaje bias aplicado sobre el sustrato. El estrés compresivo se incrementa rápidamente de -1.6 GPa a -3.0 GPa cuando aumentamos el voltaje bias por sobre los 140 V.

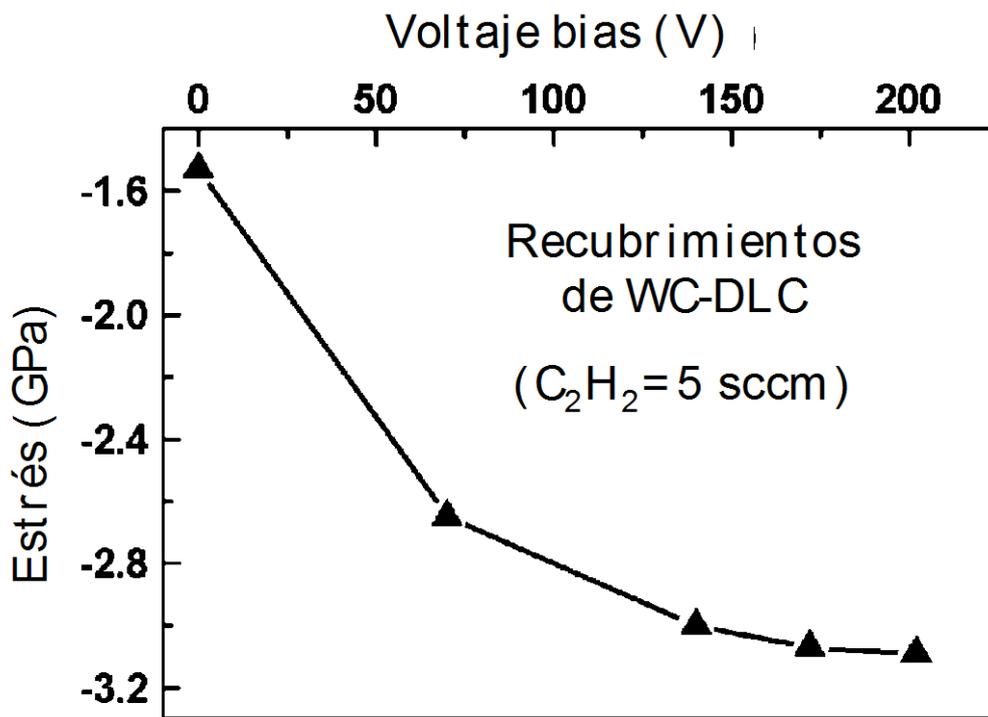


Figura 3.5 Estrés compresivo en recubrimientos de W-C:H obtenidos a 5 sccm del flujo del gas de acetileno, en función del voltaje bias al sustrato.

La variación del estrés compresivo en recubrimientos de W-C:H depositados sin voltaje bias (no-bias) y voltaje bias de 240 V, en función del flujo de acetileno es también mostrado en la figura 3.6.

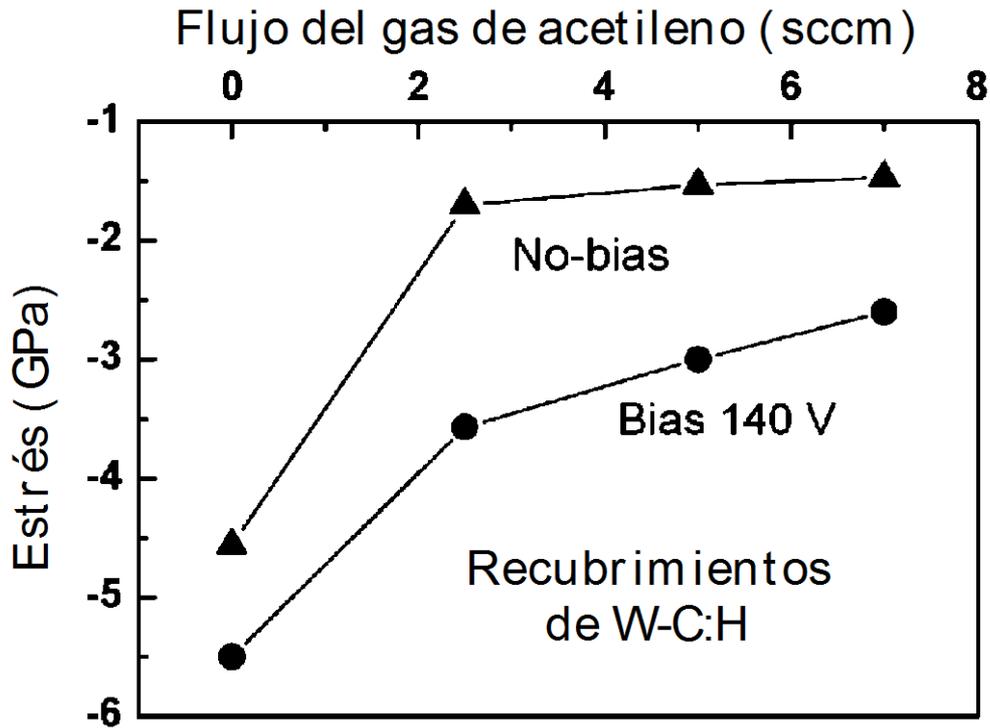


Figura 3.6 Estrés compresivo en recubrimientos de W-C:H obtenidos sin voltaje bias (triángulos) y a voltaje bias de 140 V (círculos), en función del flujo del gas de acetileno.

### 3.4 Discusión del primer conjunto de muestras

La disminución de la densidad de los recubrimientos de W-C:H con el aumento del flujo del gas de acetileno tal como se observa en la figura 3.3, es atribuido al incremento del contenido de carbón en el recubrimiento [27]. Este efecto puede ser atribuido a la disociación del acetileno durante la descarga, el cual es esperado para un proceso de deposición usando un sistema de magnetron sputtering en modo RF sobre un blanco de WC en un plasma de argón-hidrocarbón [28]. La aplicación de bias al sustrato aumenta la densidad de las películas, este efecto puede ser atribuido a la pulverización de átomos de carbón fuera de la película durante la deposición.

Los picos anchos observados en los patrones de difracción de rayos x en los recubrimientos de W-C:H puede ser atribuido a la presencia de pequeños granos

cristalinos de tamaño nanométrico combinado con un alto grado de desorden estructural en los recubrimientos. Además se observa que la intensidad de los picos aumenta con la densidad del recubrimiento. Abdelouahdi et al [29] mostró la misma dependencia en sus estudios experimentales de películas delgadas de WC depositadas en plasma de argón y metano.

El estrés compresivo en los recubrimientos de W-C:H dependen tanto de la composición así como del voltaje bias aplicado al sustrato. De la figura 3.5 vemos que tanto a 0 como a 140 V de sustrato bias, el estrés compresivo decrece con el flujo del gas de acetileno. Una dependencia similar fue observado por Strond et al. [24], en sus estudios de recubrimientos de W-C:H depositados a diferentes flujos de acetileno y voltajes bias. El incremento del estrés compresivo con el voltaje bias tal como es observado en la figura 3.5 puede ser atribuido al hecho que iones energéticos golpean la película durante el proceso de deposición, promoviendo intersticios en un proceso conocido como “*ion-peening*” [30]. Este efecto fue observado en todos los recubrimientos estudiados en este trabajo (figura 3.6). Por tanto la disminución del estrés compresivo con el aumento del flujo de acetileno se le podría atribuir al aumento del contenido de carbón en la película, formando una estructura de carácter amorfa.

### 3.5 Resultados del segundo conjunto de muestras

Con el fin de entender un poco más la razón de la disminución del estrés, un nuevo conjunto de muestras fueron depositadas pero esta vez en función de la presión parcial del gas de acetileno usando un analizador de energía-masa (*mass-energy analyzer*). Además se midió el contenido de carbono y tungsteno en las películas de WC-DLC usando el sistema de *electron probe x-ray microanalysis* (EMPA). El contenido de hidrogeno en los recubrimientos fue obtenido usando la técnica de *elastic recoil detection analysis* (ERDA). La microestructura de los recubrimientos de WC-DLC fueron obtenidos por espectroscopia de transmisión electrónica, TEM. Un sistema analizador de energía-masa (*mass-energy analyzer, MEA*) fue empleado para las medidas de la distribución de energía de los iones.

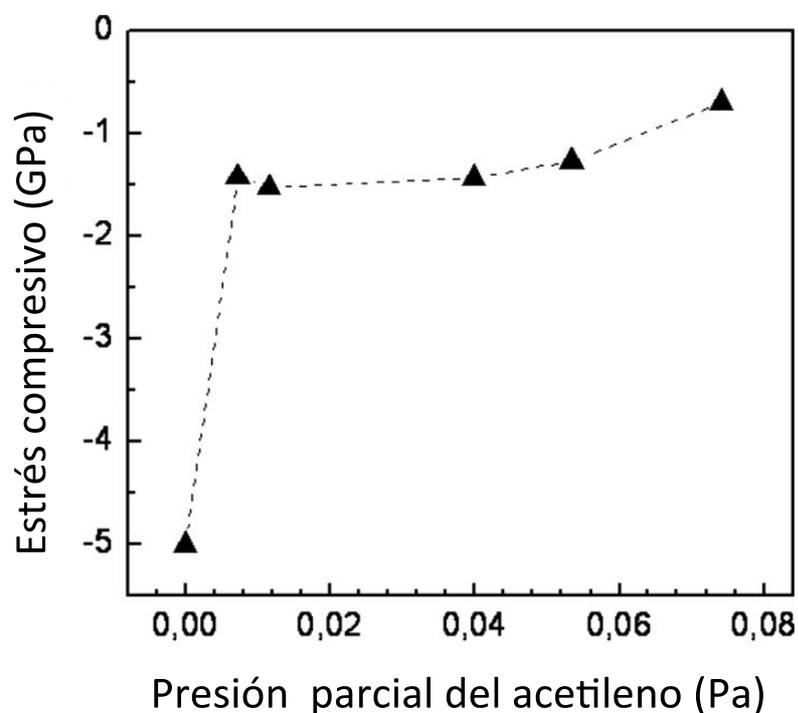


Figura 3.7 Estrés compresivo en recubrimientos de W-C:H en función de la presión parcial del acetileno.

La Figura 3.7 muestra el estrés compresivo de recubrimientos de WC-DLC depositados en un plasma de argón/acetileno, en función de la presión parcial del acetileno desde 0 a 0,08 Pa. La incertidumbre de la presión parcial del acetileno aumenta a presiones más bajas que 0,01 Pa. Queda claro que el estrés disminuye con la presión parcial del acetileno. Además observamos que tan pronto como las deposiciones son llevadas a cabo con la adición de 0,012 Pa de presión parcial de acetileno, el estrés compresivo disminuye abruptamente desde -5.0 GPa a -1.6 GPa, mientras que un mayor aumento de acetileno resulta en variaciones moderadas en los valores del estrés compresivo.

La pregunta que tenemos es: Cuál es la causa del cambio brusco del estrés compresivo? Podemos relacionarlo a un fuerte cambio en el bombardeo de los iones sobre el sustrato? Será que el gas de acetileno cambia drásticamente la densidad de  $Ar^+$ ? O la incorporación de carbón debido al acetileno en la película cambia la microestructura y por ende el estrés?

La Figura 3.8 muestra las concentraciones de carbón y de tungsteno el porcentaje atómico (at. %) determinados por EPMA en los recubrimientos de WC-DLC en función de la presión parcial del acetileno. De la figura es evidente que cuando la presión parcial del acetileno se incrementa desde 0 hasta 0,08 Pa en el plasma, la concentración de carbón aumenta monotónicamente desde 44 a 92 at.%, mientras que la de tungsteno decrece desde 56 a 8 at.%. El incremento en la concentración de carbón puede ser debido al aumento en la razón de descomposición del gas de hidrocarburo en el plasma cuando se aumenta la presión parcial del acetileno. La disminución en la concentración de tungsteno puede ser asociado a un cada vez menor *sputtering yield*, debido a la contaminación del blanco de WC.

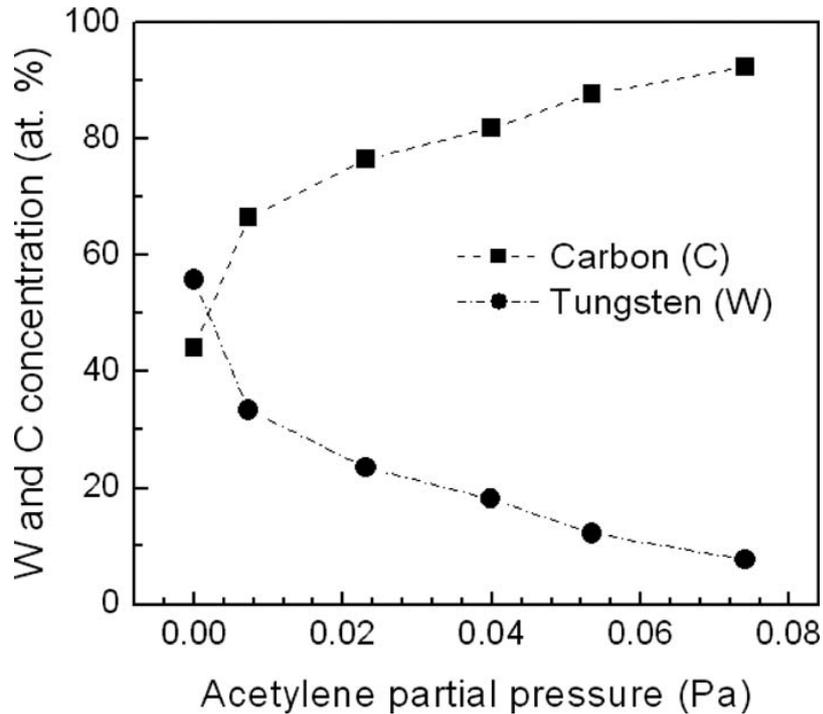


Figura 3.8 Concentraciones de W y C medidos por EMPA (en at.%), en función de la presión parcial del acetileno.

La Figura 3.9 muestra concentración de hidrogeno obtenidos de experimentos de ERDA. La profundidad de la escala es expresada en átomos/cm<sup>2</sup> de W, C y H. El perfil muestra gradiente en la concentración de hidrogeno incrementándose con la profundidad desde 0,1 a 0,8 at.% en recubrimientos puros de WC (sin acetileno). Para recubrimientos de WC-DLC depositados a 0,012 y 0,04 Pa de presión parcial del acetileno, las concentraciones de hidrogeno se incrementan desde 3,5 a 4,5 at.%, y 10 a 12 at.%, respectivamente. Estos resultados muestran lo esperado, que el contenido de hidrogeno en recubrimientos de WC-DLC se incrementan con la presión parcial del acetileno durante el proceso de deposición.

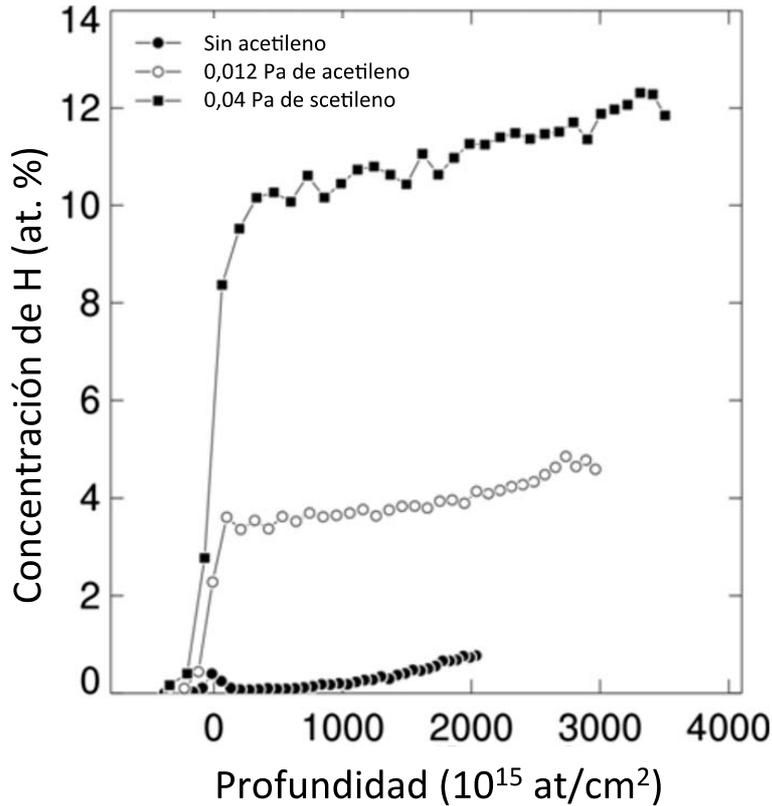


Figura 3.9 Perfil de profundidad de la concentración de hidrogeno obtenidos de experimentos de ERDA para recubrimientos de WC-DLC en atmosferas de argón puro y a presiones parciales del acetileno de 0,012 y 0,04 Pa.

La Figura 3.10 muestra imágenes de TEM en campo oscuro y área seleccionada de patrones de difracción (*selected area diffraction patterns*, SADP) de recubrimientos de WC-DLC depositados en atmosfera pura de argón (a) y atmosfera de argón/acetileno a 0,012 Pa de presión parcial de acetileno (b). La micrografía de la sección transversal del recubrimiento depositado en atmosfera de argón puro (WC) exhibe una estructura granular columnar paralelo a la dirección de crecimiento con un ancho de columna de entre 10 y 40 nm. La presencia de anillos de difracción apuntillados tal como se observa en la imágenes de SADP (Fig. 3.10-a) indica una fase de WC policristalina tal como se habían observado en resultados de rayos x. Por otro lado, las imágenes de TEM en campo oscuro y área seleccionada de patrones de difracción (SADP) para el

recubrimiento de WC-DLC depositado a 0,012 Pa de presión parcial del acetileno, indica que el recubrimiento es casi totalmente amorfo.

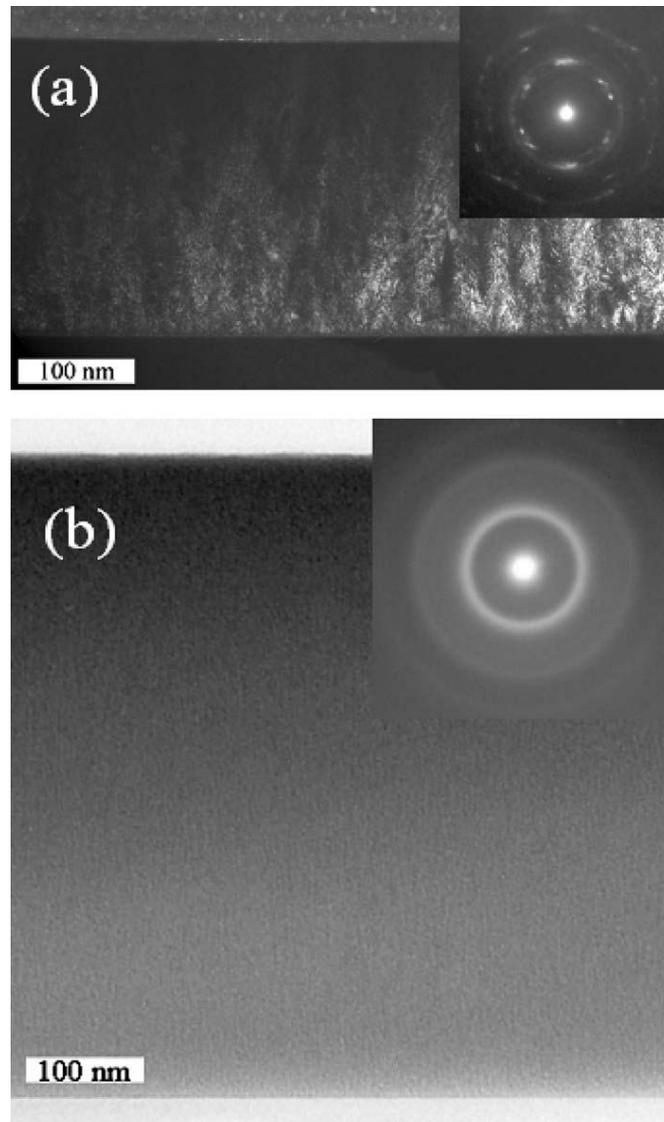


Figura 3.10 Imágenes de TEM en campo oscuro y área seleccionada de patrones de difracción (*selected area diffraction patterns*, SADP) de recubrimientos de WC-DLC depositados en atmosfera pura de argón (a) y atmosfera de argón/acetileno a 0,012 Pa de presión parcial de acetileno (b).

La Figura 3.11 muestra las funciones de distribución de energía de los iones positivos medidos en plasma de argón puro y plasma de argón/acetileno a una presión parcial del acetileno de 0,019 Pa. Del análisis de las medidas de MEA, fueron

determinados los perfiles de energía para los iones de  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{Ar}^{2+}$ , y  $\text{C}_2\text{H}_2^+$ . Se encontró que la más probable energía de los iones determinados por un plasma potencial de 24 V, fueron independientes de la composición del plasma. Estos resultados indican que no hay cambios substanciales en la energía de los iones que bombardean la película durante su crecimiento en presencia de atmosferas diferentes. Además, el flujo de  $\text{Ar}^+$  se mantuvo constante, mientras que el de  $\text{C}_2\text{H}_2^+$  incrementa con la presión parcial del acetileno.

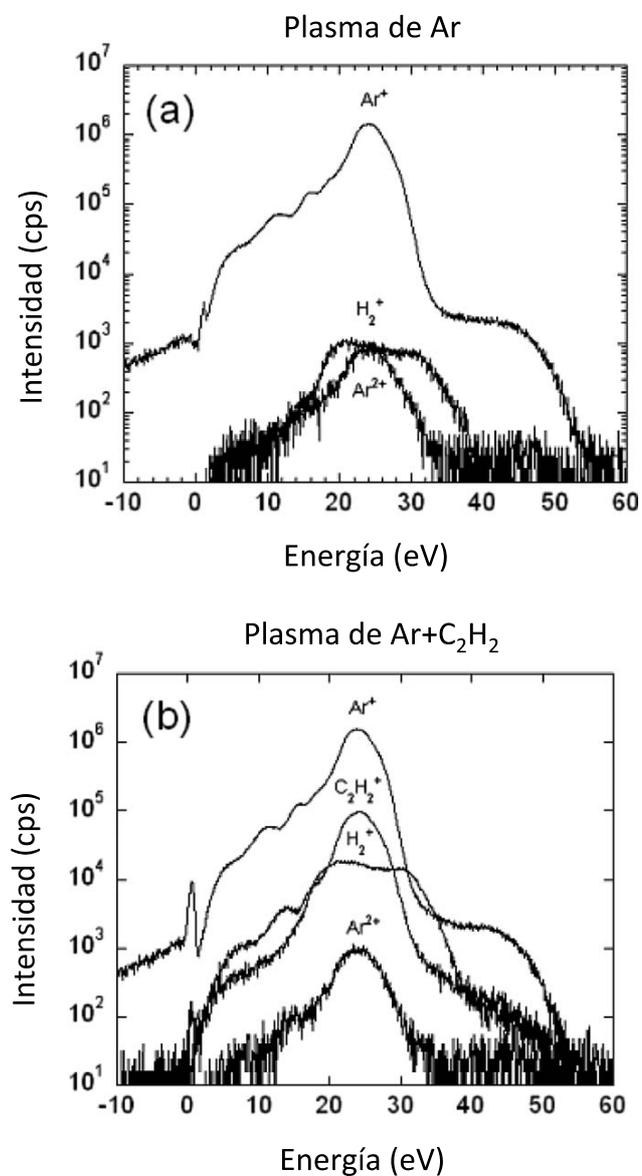


Figura 3.11 Distribución de energías en función de los iones positivos en plasma de argón puro (a) y argón/acetileno (b) medidos por MEA.

### 3.6 Discusión del segundo conjunto de muestras

Películas delgadas de WC producidas por sputtering con una alta concentración de tungsteno exhiben un alto valor de estrés de compresión según lo observado en la figura 3.7. Este alto valor es probablemente a consecuencia de su estructura policristalina y la alta densidad de las películas de WC. Inyectando 0,012 Pa de presión parcial del acetileno en el plasma, la microestructura cambia de policristalino a amorfo como se puede ver en el análisis de los resultados de TEM (ver figura 3.10), resultando por tanto en una pronunciada caída del estrés compresivo. Los experimentos de ERDA muestran un incremento continuo del contenido de hidrogeno con el aumento de la presión parcial del acetileno. Sin embargo, el estrés en el recubrimiento cae abruptamente cuando se incrementa la presión parcial del acetileno de 0 a 0,012 Pa.

La formación de películas amorfas puede ser causado por la incorporación de cierta cantidad de hidrogeno. Sin embargo, de los resultados de ERDA se puede afirmar que para presiones parciales de acetileno de 0,012 Pa y más altos, la variación del estrés intrínseco no depende directamente de la cantidad relativa de hidrogeno en los recubrimientos de WC-DLC. De los resultados de MEA, no detectamos cambios en la más probable energía de los iones positivos, tal como se aprecia en la Fig. 3.11, sugiriendo, por tanto, una influencia limitada de los iones positivos en la microestructura y el crecimiento del estrés en recubrimientos de WC-DLC.

Estos resultados claramente demuestran que la caída abrupta del estrés en recubrimientos de WC-DLC, es debido al cambio en microestructura causado por la química del proceso de crecimiento. Del diagrama de fases para el tungsteno-carbón (WC), se puede observar que no hay solubilidad del carbón en el compuesto de WC. Por lo tanto el exceso de carbón debido al acetileno sobre la superficie de la película, evita

el crecimiento de una película policristalina de WC y da surgimiento a una película amorfa compuesta de carbón y tungsteno con ratio atómico mayor que 1.

## CAPITULO 4

### 4.1 Estrés en multicapas de carburo de tungsteno-carbón tipo diamante (WC-DLC)

El estudio y entendimiento del estrés intrínseco en películas con estructura de multicapas compuestas por dos capas alternadas A/B, es de gran interés científico y tecnológico debido a la presencia de un gran número de interfaces. Si bien la teoría para el estrés en películas formadas por multicapas de diferente composición aun esta en desarrollo, algunos autores han mostrado que la variación en el estrés puede ser el resultado de la interacción del recubrimiento con el sustrato, la interacción entre cada capa, y/o debido a la presencia de interfaces [31-35]. En este capitulo se presentarán y analizarán los resultados experimentales para el estrés compresivo en una serie de recubrimientos de multicapas del tipo carburo de tungsteno (WC) y carbón-tipo-diamante (W-C:H) preparado por magnetron sputtering aplicando una potencia del tipo radio frecuencia (RF) sobre el blanco de WC. Este tipo de multicapas al cual denominaremos de multicapas de WC-DLC, es obtenido a través de la modulación del flujo de gas de acetileno que entra en la cámara de sputtering durante todo el proceso de deposición. Se presentará evidencia experimental de la presencia de un estrés compresivo mínimo para un espesor de bicapas entre 5 y 10 nm, y un valor inusual para el estrés de interface en estas multicapas.

## 4.2 Detalles experimentales de la preparación de muestras

Recubrimientos de multicapas de WC-DLC fueron producidos por magnetron sputtering aplicando una potencia RF sobre un blanco de carburo de tungsteno (WC) de 5 cm de diámetro, en un plasma de argón/acetileno. Las multicapas serán depositados sobre obleas de silicio de 5,04 cm de diámetro con orientación cristalografía (100). Antes de la deposición la cámara fue evacuada a un vacío de  $1 \times 10^{-5}$  Pa y el sustrato de silicio fue calentado a una temperatura de 160 °C por 90 minutos. El sustrato de silicio fue limpiado usando un plasma de argón a una potencia bias sobre el sustrato de 30 W por 5 minutos. Durante la deposición del recubrimiento la temperatura del sustrato fue mantenido constante a 160 °C mientras que la potencia de la RF sobre el blanco de WC fue establecido en 148 W. La distancia del blanco al sustrato fue de 11 cm, y el sustrato fue rotado uniformemente a razón de 10 rpm durante todo el proceso de deposición.

Con el fin de obtener la estructura en multicapas, el flujo del gas de acetileno de 5 sccm, fue inyectado en la cámara de deposición de forma periódica, modulada por una onda del tipo cuadrada (el flujo de acetileno fue interrumpido periódicamente en el tiempo durante toda el proceso de deposición, variando de 5 a 0 sccm, según la periodicidad establecida), mientras que el flujo de argón fue mantenido constante a 35 sccm durante todo el proceso de deposición (figura 4.1). La forma de controlar la onda cuadrada fue a través de la modulación de la válvula de aislamiento que conecta la línea del gas de acetileno con la cámara de deposición, abriéndola y cerrándola periódicamente pero manteniendo el controlador de flujo de masa para el acetileno en 5 sccm. El periodo de la modulación del flujo de acetileno fue variado entre 8 segundos y 20 minutos. El tiempo total de deposición fue de 2 horas. A partir de ese proceso se obtuvieron recubrimientos con diferentes números de capas de WC y W-C:H, y diferentes espesores de las bicapas.

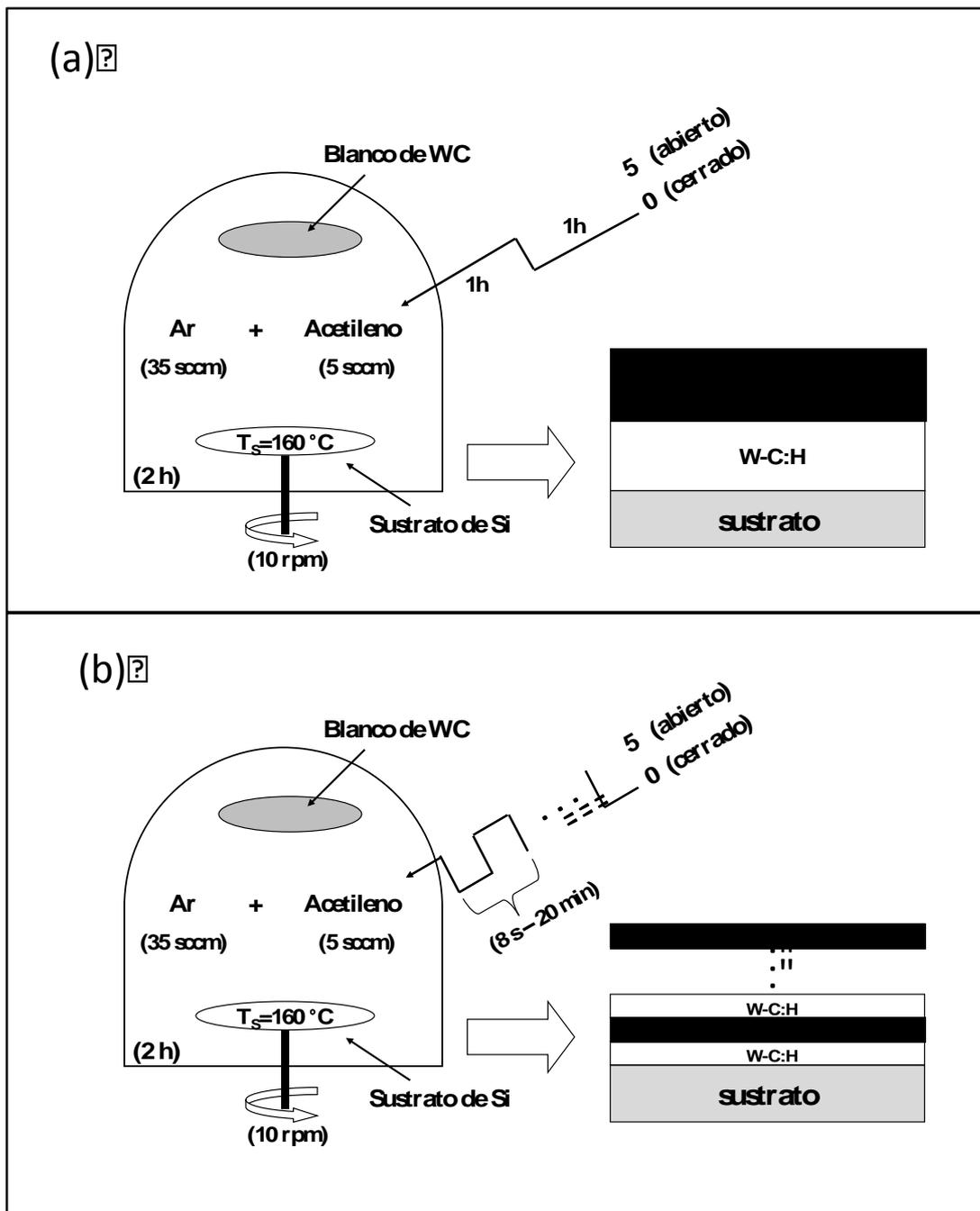


Figura 4.1 Representación esquemática del proceso de formación de multicapas de WC-DLC a través de la modulación del flujo de gas del acetileno que ingresa a la cámara de deposición.

Si bien los resultados presentados en esta tesis corresponden a recubrimientos depositados durante 2 horas, muestras preparadas a mayor tiempo de deposición mostraron los mismos resultados.

### 4.3 Resultados y Discusión

El espesor de cada uno de los recubrimientos de multicapas de WC-DLC fue medido por microscopía por barrido electrónico (*scanning electron microscope*, SEM), usando la imagen transversal de los recubrimientos para las medidas del espesor, tal como se muestra en la Figura 4.2. A partir del espesor y del número de bicapas de WC/WC-DLC, fue posible obtener el espesor de cada una de las bicapas.

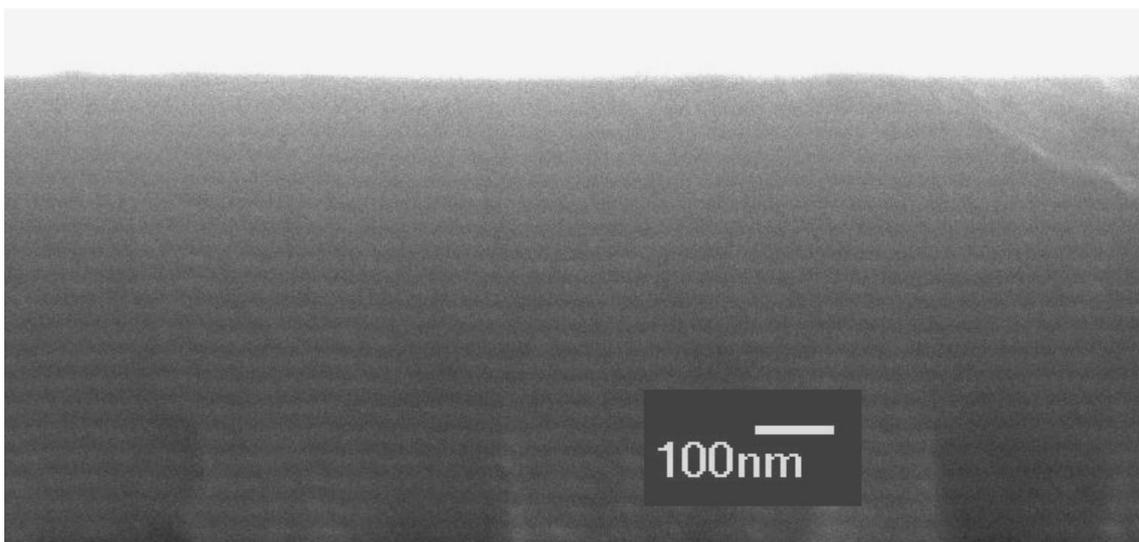


Figura 4.2 Imagen transversal de SEM de multicapas de WC-DLC obtenidos a una modulación del gas de acetileno de 10 min.

La estructura de las multicapas fue también confirmada por medidas de difracción de rayos-X en modo rasante (DRX). Las medidas fueron realizadas con un difractómetro Bruker AXS D 5005. La figura 4.3 muestra el patrón de DRX en ángulo rasante para las multicapas depositadas a 30 seg y 3 min de modulación del flujo de gas de acetileno y con espesores de las bicapas de 5 y 30 nm, respectivamente. Disminuyendo el tiempo de la modulación del flujo de gas de acetileno, la distancia entre pico y pico aumenta. La estructura de las multicapas en los patrones de DRX comienza a desaparecer a tiempos de modulación menores que 30 seg.

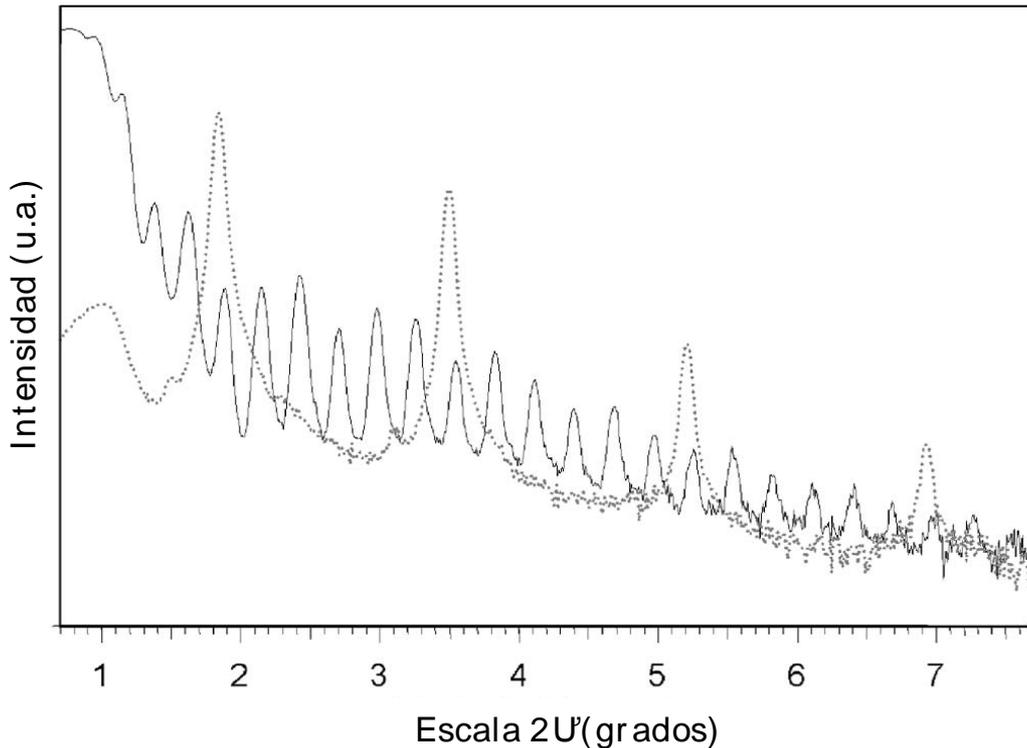


Figura 4.3 Patrones de XRD en ángulo rasante para multicapas de WC-DLC producidas a 3 min (línea continua) y 30 s (línea entrecortada) de la modulación del flujo del gas de acetileno.

Un estudio más detallado de la microestructura de las multicapas de WC-DLC así como de sus capas individuales puede ser obtenido a través del análisis de las medidas obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (*transmission electron microscopy*, TEM) de la sección transversal de los recubrimientos. TEM fue realizado en un sistema CM30T Philips operando a 300 kV. La figura 4.4 muestra la imagen en campo claro de TEM (bright field, BFTEM) para las multicapas producidas a 5 minutos de modulación del flujo de gas de acetileno. Un primer análisis de la figura 4.4 revela dos capas alternadas bien definidas de W-C:H y WC, obtenidos cuando la válvula del flujo de acetileno está abierta y cerrada, respectivamente. Puesto que el tungsteno absorbe más electrones que el carbón, este aparece oscuro en la imagen de BFTEM. Por tanto, juzgando por la diferencia en intensidad en las capas, la capa de W-C:H está caracterizada por una capa rica en carbón (C), mientras que la capa de WC tiene mucho

menos carbón. De las imagen de BFTEM encontramos un periodo de las bicapas de  $50,7 \pm 0,5$  nm, y las capas de WC y W-C:H espesores de  $17,4 \pm 0,5$  nm y  $31,2 \pm 0,5$  nm, respectivamente. El recuadro en la figura 4.4 muestra dos capas extras muy delgadas rica en carbón sobre la capa de WC de espesor de  $1,1 \pm 0,1$  nm, y sobre ésta otra capa menos clara rica en W de aproximadamente 1 nm de espesor.

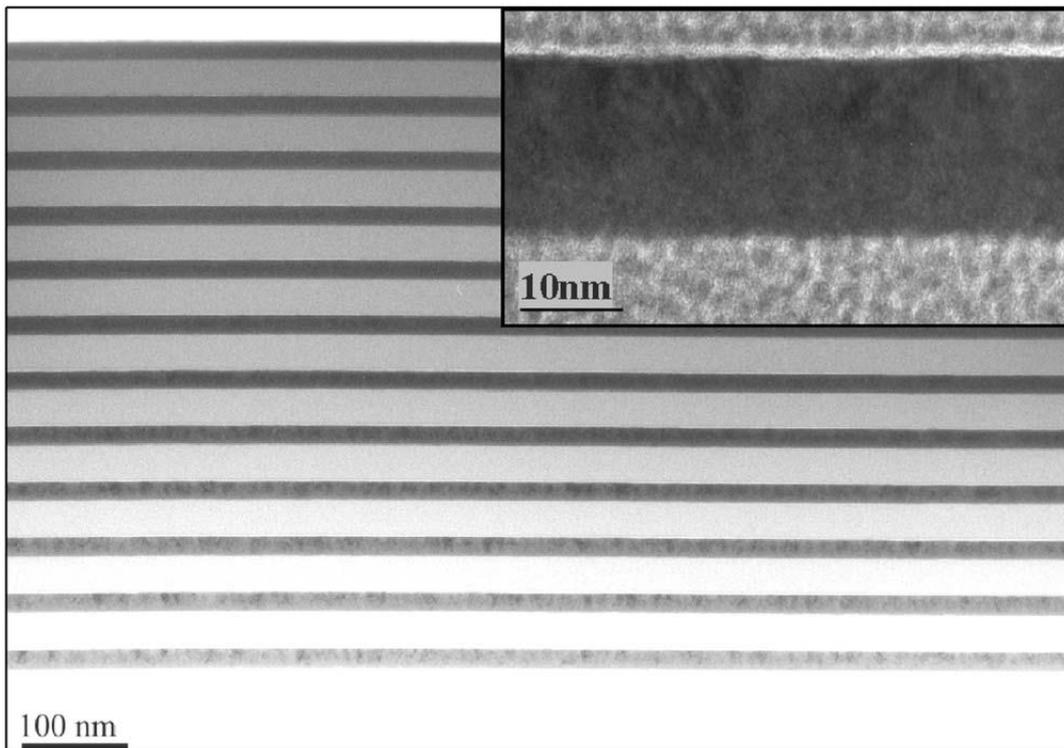


Figura 4.4 Imagen de la sección transversal de medidas BFTEM de las multicapas de WC-DLC obtenido a 5 min de periodicidad del flujo de acetileno. La mayor magnificación mostrado en el rectángulo superior indica la presencia de una capa muy fina de carbón sobre la capa de WC.

El estrés intrínseco de los recubrimientos de multicapas de WC-DLC fueron evaluados usando el método de curvatura de las obleas de silicio. Para este propósito, las curvaturas de las obleas de silicio fueron medidas antes y después de la deposición aplicando dos haces de láseres paralelos. Una vez conocido la variación en curvaturas de las obleas, el estrés intrínseco fue calculado usando la ecuación de Stoney para el

estrés. La figura 4.5 muestra el estrés compresivo de las multicapas de WC-DLC en función del espesor de las bicapas. Disminuyendo el espesor de las bicapas de 103 nm a 5 nm, el estrés compresivo disminuye rápidamente de -2.5 GPa a -0,8 GPa. A espesores de bicapas menores que 5 nm el estrés compresivo se incrementa rápidamente hasta -1,5 GPa, un valor cercano al estrés compresivo en recubrimientos de W-C:H depositados usando un flujo continuo de gas de acetileno de 2,5 sccm.

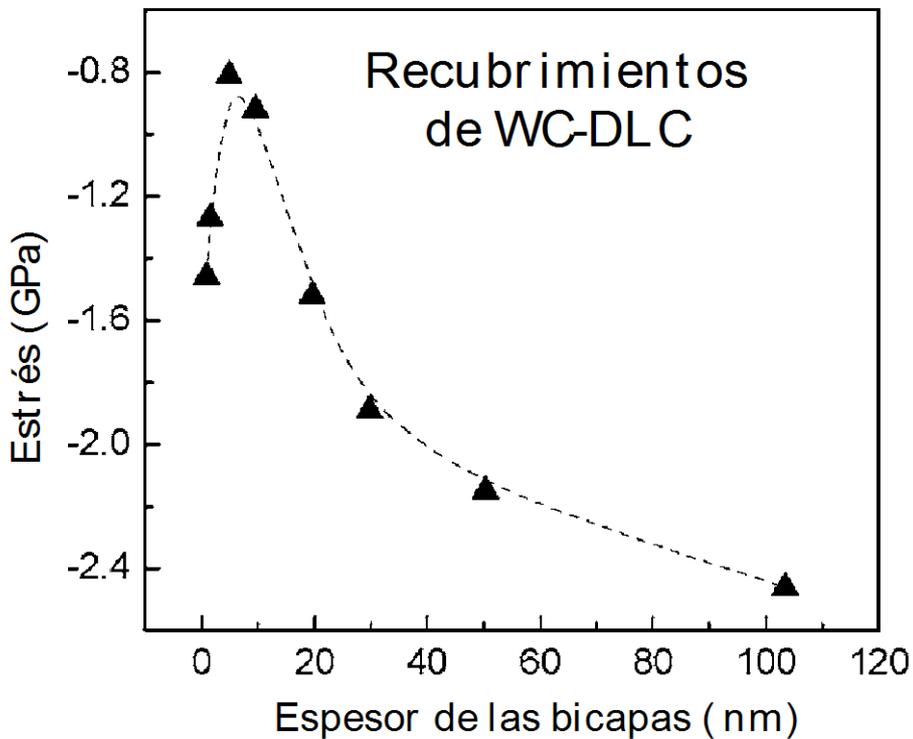


Figura 4.5 Estrés compresivo en función del espesor de las bicapas en recubrimientos de multicapas de WC-DLC. Un valor mínimo del estrés es observado a alrededor de 5 nm.

La interface juega un rol importante en el comportamiento del estrés total en recubrimientos de multicapas, consideremos el caso de N bicapas A/B, donde A=WC y B=W-C:H, con valores de estrés  $\sigma_A$  y  $\sigma_B$ , y espesores  $d_A$  y  $d_B$ , respectivamente. En este caso el estrés en un sistema de multicapas puede ser modelado como el promedio del

estrés promediado con el espesor en las capas individuales más el número de interfaces veces el estrés de interface,

$$\sigma_{Sc}d = N(\sigma_A d_A + \sigma_B d_B) + 2Nf \quad (4.1)$$

por definición  $\lambda=d/N$ , donde  $d$  es el espesor total del recubrimiento de multicapas. Esto permite reescribir la ecuación 4.2 como,

$$\sigma_{Sc} = \frac{d_A}{\lambda} \sigma_A + \frac{d_B}{\lambda} \sigma_B + \frac{2f}{\lambda} \quad (4.2)$$

Para nuestra serie de deposiciones, las razones  $d_A/\lambda$  y  $d_B/\lambda$  fueron determinados a partir de las micrografías de TEM. Además, fue probado que ni el estrés  $\sigma_A$  ni el  $\sigma_B$  dependen de sus espesores  $d_A$  ni  $d_B$ , para ello fueron medidos por separado el estrés en cada capa de forma individual (de WC y W-C:H) con espesores que variaron desde los 16 nm hasta 850 nm. Queda claro que el error aumenta cuando se reduce el espesor pero no se encontró ninguna variación sistemática que pudiese indicar una dependencia con el espesor.

En la figura 4.6 se muestra el estrés de los recubrimientos de WC-DLC en función de inversa del espesor de sus bicapas. Se puede observar un comportamiento lineal del estrés para recubrimientos con espesores de 20 nm o más, siguiendo el comportamiento esperado por la ecuación (4.2). Una desviación de la ecuación 4.2 puede ser observada para bicapas con espesores menores a los 10 nm. Esta desviación es atribuida al proceso de mezclado de ambas capas, el cual es relativamente mas importante para bicapas finas que gruesas. Usando la ecuación 4.2 para las muestras con espesores mayores de 20 nm, encontramos un estrés en la interface de 11,12 N/M. Este valor es extremadamente grande para una estrés de interface en películas delgadas.

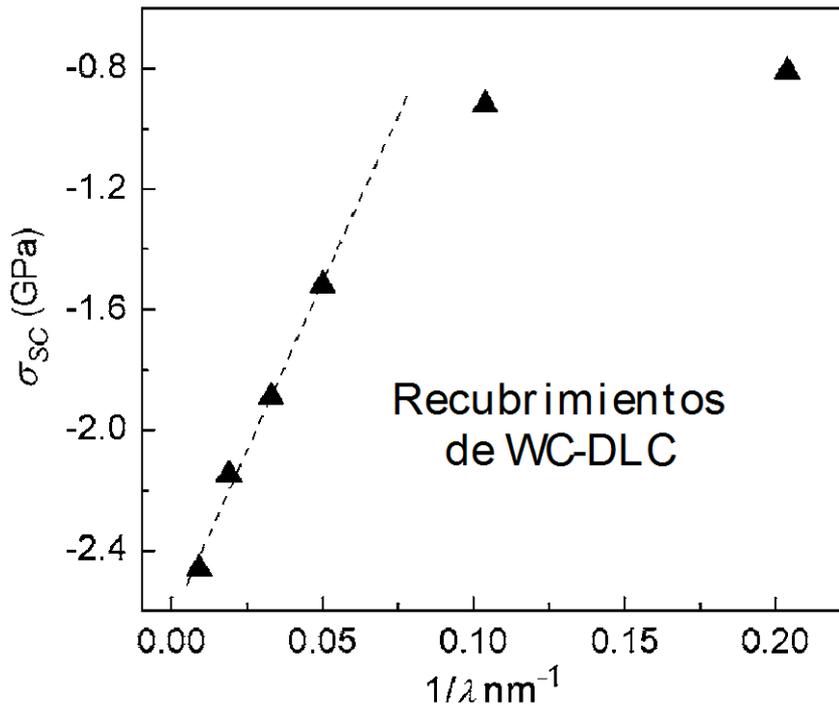


Figura 4.6 Estrés compresivo en función de la inversa del espesor de las bicapas en multicapas de WC-DLC. La línea entrecortada es un ajuste usando la ecuación 3.

Con el objetivo de entender mejor el alto valor obtenido para el estrés en la interface, se realizó una imagen de energía filtrada por TEM (energy filtered TEM, EFTEM) de la multicapa producido a 5 min de modulación del flujo de acetileno, obtenido a una energía de 25 eV centrado en 285 eV cerca al borde CK a 288 eV. La figura 4.7 muestra parte de la imagen de EFTEM. Primeramente se puede observar que la concentración de carbón no es uniforme en la capa de WC, esto es debido al remanente del gas de acetileno que queda en la cámara una vez que es cerrado la válvula de acetileno, produciendo por tanto un mezclado de ambas capas. Además, la tira clara arriba de la capa de WC rica en C muestra una mayor concentración de carbón. Se puede observar también que encima de la capa de carbón de 1 nm de espesor, existe una capa rica en W de aproximadamente 1 nm de espesor. La capa rica en carbón es atribuido a la alta cantidad de acetileno que entra en la cámara cuando se abre la válvula de aislamiento de acetileno, el cual no puede bloquear el exceso de acetileno que queda

en la línea de gas que une el controlador de flujo de acetileno y la válvula de aislamiento.

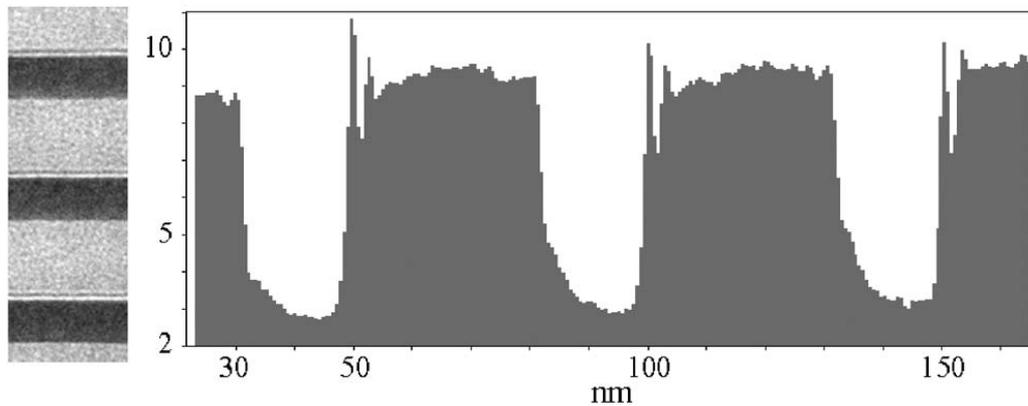


Figura 4.7 Imagen de EFTEM de una parte de las multicapas de WC-DLC obtenido a 5 min de modulación del flujo de acetileno.

Si consideramos ambas capas muy finas de W y C como capas extras con espesor constante, el alto valor de estrés en la interface puede ser explicado como el estrés generado en esas capas. La combinación de las capas muy finas de W y C de 2 nm de espesor deben de tener un estrés de 5,5 GPa para llegar con la misma curvatura causado por un estrés de tracción de la interface de 11 N/m. Tal estrés puede ser obtenido a través del modelo propuesto por Klokholm y Berry para la contracción restringida de las dos capas [36]. En este modelo se asume que el material es depositado de forma desordenado. El ordenamiento subsecuente da lugar a una contracción, generando un estrés de tracción. Siguiendo esta idea, llegamos a una contracción del volumen de ente 1 y 2% (figura 4.8).

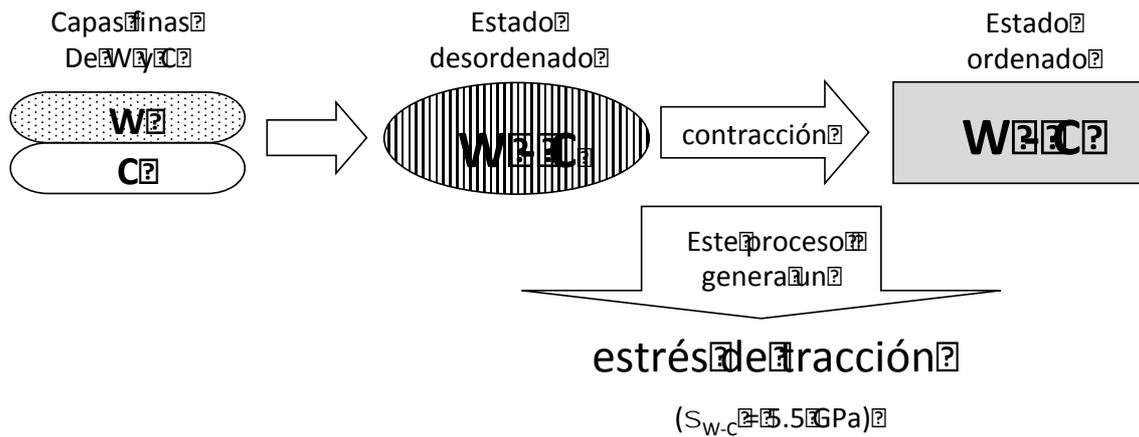


Figura 4.8 Representación del proceso contracción restringida de las dos capas de W y C, y que una vez ordenados producen un estrés de tracción en la interface.

Una de las posibles formas de evitar el efecto de la formación del exceso de presión de gas de acetileno que se genera en la línea de gas que une el controlador de flujo de masa a la válvula de aislamiento de acetileno, y que es la responsable por un exceso de acetileno en el cámara llevando a la formación de una capa muy fina de carbón, es evitando dicha formación de presión a través del control de la modulación del flujo de gas de acetileno, no desde la válvula de aislamiento (el cual se mantendrá abierta) sino a través del propio controlador de flujo del gas de acetileno. La figura 24 muestra un esquema de la variación realizada en el sistema de magnetron sputtering.

Bajo estas nuevas condiciones procedimos a calcular tanto el espesor de las bicapas así como el estrés intrínseco de los recubrimientos. La figura 4.10 muestra la imagen transversal de HTEM del recubrimiento obtenido a 10 min de periodicidad del flujo de acetileno revelando dos capas alternadas de W-C:H y WC. A partir de esta imagen obtuvimos espesores de  $12.8 \pm 0.6$  nm y  $20.6 \pm 0.5$  nm, para las capas WC y W-C:H, respectivamente.

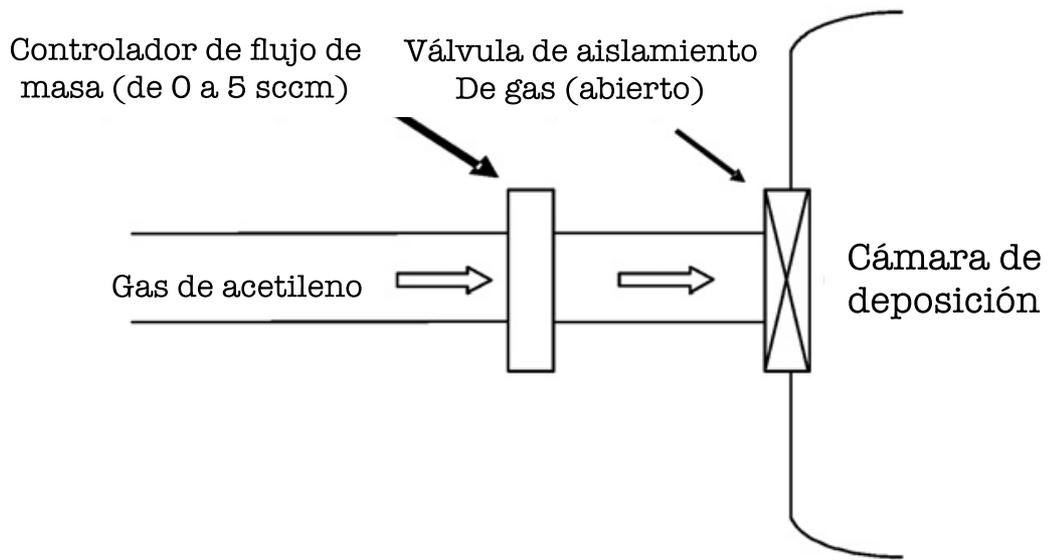


Figura 4.9 Diagrama esquemático de la línea de gas de acetileno que conecta a la cámara de deposición. En el nuevo experimento, el flujo del gas de acetileno fue modulado por el controlador de flujo de masas. La válvula de aislamiento fue mantenido abierta durante todo el proceso de deposición.

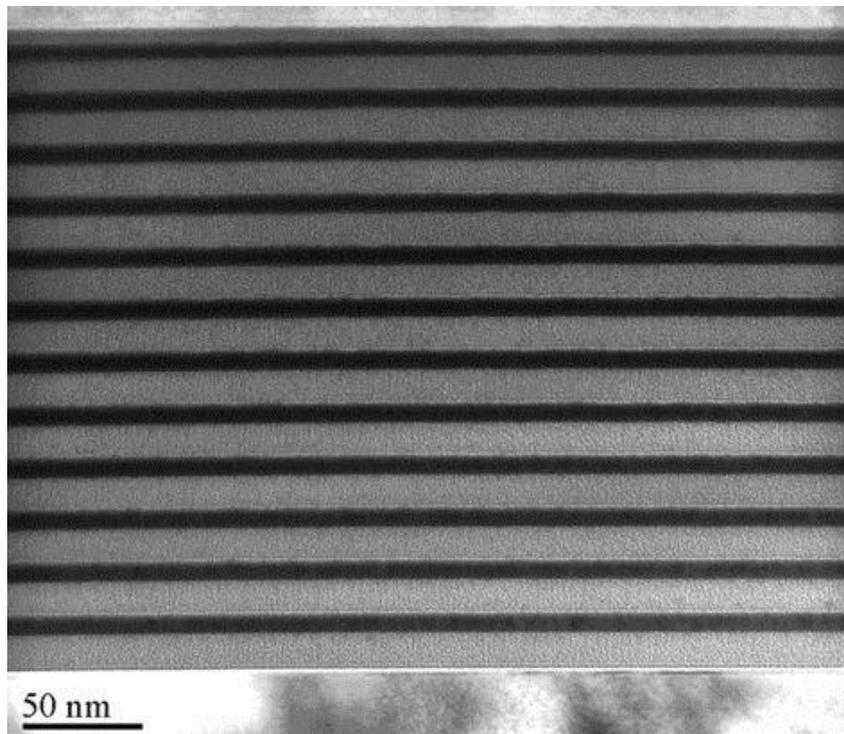


Figura 4.10 Imagen de la sección transversal de medidas HRTEM de las multicapas de WC-DLC obtenido a 10 min de periodicidad del flujo de acetileno.

La figura 4.11 muestra la dependencia del estrés compresivo del recubrimiento de multicapas de WC-DLC en función del espesor de las bicapas. Reduciendo el espesor de las bicapas de 200 nm a 5 nm, el estrés compresivo disminuye de -2.3 GPa a -0.5 GPa. A espesores menores que 5nm el estrés compresivo aumenta rápidamente hasta un valor de -1.5 GPa.

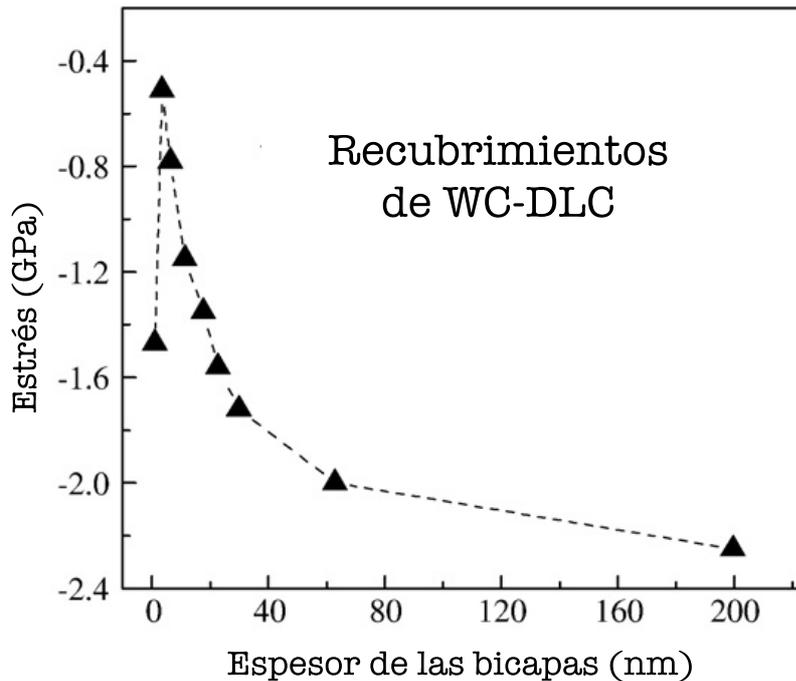


Figura 4.11 Estrés compresivo en función del espesor de las bicapas en recubrimientos de multicapas de WC-DLC. Un valor mínimo para el estrés es observado a alrededor de los 5 nm de espesor.

Como se puede ver en este nuevo conjunto de recubrimientos, el estrés compresivo exhibe la misma dependencia tal como fue reportando en la figura 4.5, indicando por tanto que el estrés compresivo es fuertemente afectado por el estrés de interface y la mezcla de las capas individuales de WC y W-C:H.

En la figura 4.12 observamos una dependencia lineal muy clara del estrés compresivo sobre el inverso del espesor de las bicapas, para los recubrimientos de WC-DLC con espesores de 18 nm y mayores. El estrés de interface es calculado usando la

ecuación 4.2 en el régimen lineal, tal como fue operado en la primera parte de este capítulo. De dicho ajuste obtuvimos un estrés de interface de 8.5 N/m. Si bien este estrés de interface es aun grande, es 25% menor que el reportado anteriormente. La desviación del régimen lineal entre el estrés compresivo y la inversa del espesor de las bicapas para los recubrimientos de WC-DLC con espesores menores que 10 nm, es atribuido al mezclado entre ambas capas.

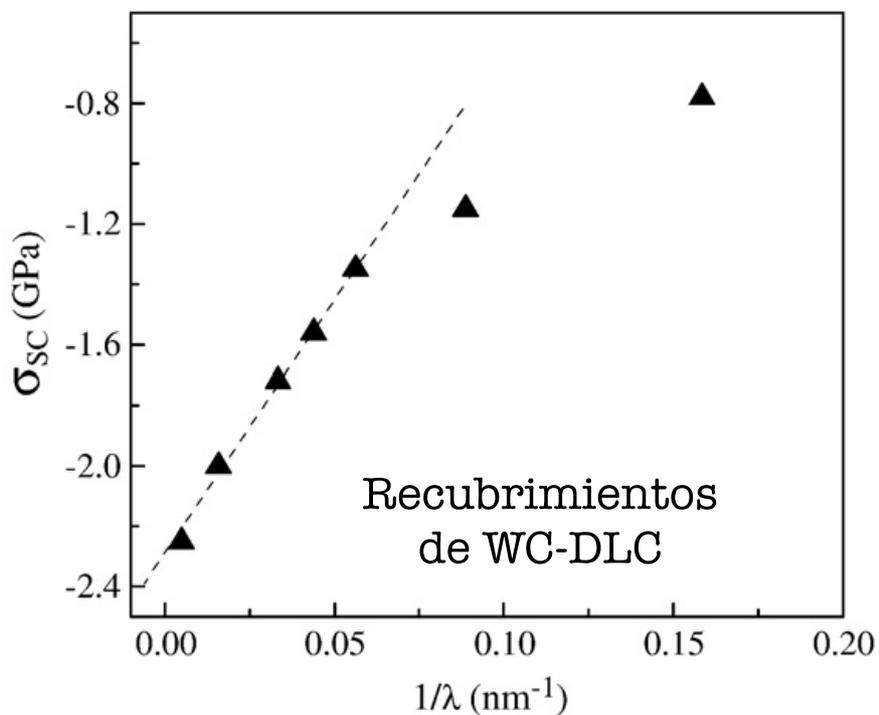


Figura 4.12 Estrés compresivo en función de la inversa del espesor de las bicapas en multicapas de WC-DLC. La línea entrecortada es un ajuste usando la ecuación 3.

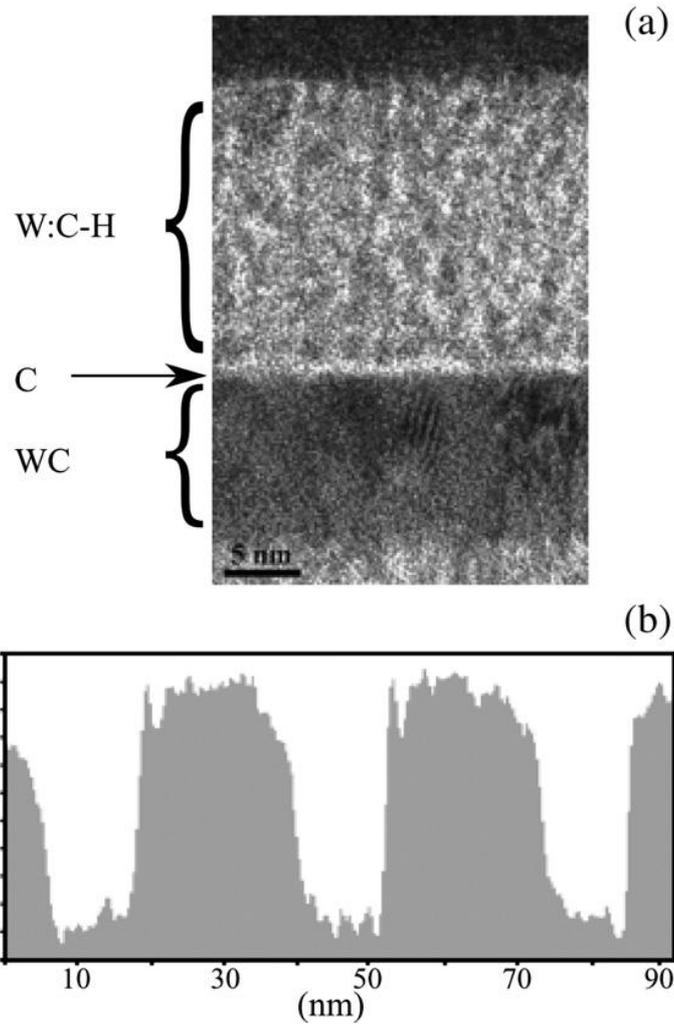


Figura 4.13 (a) TEM en campo brillante (BF-TEM) de una multicapa producido a 10 min. de periodicidad del flujo de acetileno, y (b) imagen de TEM energía filtrada (EFTEM) de una parte del recubrimientos en multicapas de WC-DLC, obtenido a 10 min de modulación del flujo de acetileno.

Tal como en el primer caso, se obtuvo una imagen de BFTEM en un recubrimiento obtenido a 10 minutos de modulación del flujo de gas de acetileno. En el primer caso atribuimos la capa fina de carbón a la cantidad de gas acetileno que entraba a la cámara cuando se abría la válvula de aislamiento del gas de acetileno. Era esperado que si evitábamos la acumulación de presión de gas de acetileno entre el controlador de flujo y la válvula de aislamiento (al mantener abierto dicha válvula) sería posible evitar la

formación de la capa de carbón en los recubrimientos de WC-DLC. Sin embargo, nuestros resultados muestran que, aun en las mejores condiciones de control del gas de acetileno, no es posible evitar la formación de la fina capa de carbón. Aparentemente la formación de la fina capa de carbón es inherente el proceso de crecimientos de multicapas de WC-DLC según el modelo propuesto. Por tanto en alto valor de estrés de interface en recubrimientos de WC-DLC es aparentemente una consecuencia del proceso de crecimiento del recubrimientos y es atribuido a la contracción restringida según el modelo propuesto por Klokholm y Berry.

# CAPITULO 5

## Conclusiones

1. Los recubrimientos de W-C:H (WC-DLC) estudiados en este trabajo fueron producidos de forma controlada por la técnica en alto vacío PVD magnetron sputtering, y caracterizados según su estructura interna y sus propiedades químicas y físicas.
2. Las películas de W-C:H presentan una estructura preponderantemente amorfa tal como se pudo observar en los patrones de rayos X (a diferentes flujos de acetileno) y en los patrones de difracción de área seleccionada de TEM.
3. La densidad y el estrés compresivo mostraron ser dependientes del flujo de acetileno inyectado en la cámara de deposición y del bias aplicado al sustrato. Aumentando el flujo de acetileno, la densidad y el estrés compresivo disminuyen gradualmente.
4. La densidad disminuye a consecuencia del incremento del contenido de carbón en el recubrimiento tal como pudo ser observado de las medidas de EMPA para la determinación de las concentraciones de carbón y tungsteno.

5. Las concentraciones de carbón, tungsteno e hidrogeno se modifican con la variación de la presión parcial del acetileno, indicando que la disociación del acetileno en el plasma, afecta la química de los recubrimientos de WC-DLC.
6. El comportamiento del estrés compresivo en función del flujo de acetileno (o presión parcial del acetileno), principalmente su cambio brusco cuando es inyectado pequeñas cantidades de acetileno en la cámara de deposición, puede ser atribuido al cambio en la microestructura del recubrimiento, yendo de un estado policristalino en películas puras de WC a uno preponderantemente amorfo en películas de W-C:H.
7. Se estudiaron recubrimientos en forma de multicapas de WC-DLC, creadas por PVD magnetron sputtering, a través de la inyección periódica del gas de acetileno en la cámara de deposición. Variando la periodicidad del gas de acetileno, se obtienen multicapas con diferentes espesores de las bicapas compuestas de dos capas delgadas: WC y WC-DLC.
8. Tanto los patrones de difracción de rayos X así como las micrografías de la sección transversal de las multicapas vía TEM, mostraron la presencia de multicapas muy regulares, y cuyo espesor de las bicapas se muestra perfectamente dependiente del periodo de duración del gas de acetileno inyectado a la cámara de deposición.
9. Las medidas de estrés intrínseco en los recubrimientos de multicapas de WC-DLC mostraron ser dependientes del espesor de las bicapas, indicando por tanto, la presencia de un efecto regulador en el comportamiento del estrés.

10. Un estudio más detallado del comportamiento del estrés de las multicapas en función del estrés individual de cada capa (WC y WC-DLC) y del estrés en la interface, mostraron que éste último regula el comportamiento del estrés compresivo de las multicapas.
11. La presencia de un valor mínimo del estrés compresivo a valores de la multicapa de 5 nm de espesor, puede ser explicado a través de la competencia entre el estrés de la interface y el mezclado de ambas capas, siendo que el mezclado se torna más importante a espesores menores que 5 nm, tendiendo a un valor de estrés próximo de 2.5 SCCM de acetileno.
12. El alto valor obtenido para el estrés de la interface, el cual se reveló ser de torsión, es explicado por el proceso denominado constreñimiento entre dos finas capas de carbón y tungsteno, generando un valor alto. Dichas capas muy finas fueron revelados en las micrografías de TEM y FETEM.
13. Modificaciones hechas al proceso de creación del sistema de multicapas, revelaron que el alto valor de estrés en la interface, esta asociado al proceso mismo de deposición.

# TRABAJOS FUTUROS

1. Si bien la literatura de resultados para recubrimientos de la forma Me-DLC es amplio, creemos que aun queda espacio para variar otros parámetros durante la deposición de las películas. Uno de ellos es pulsar el bias al substrato, de tal forma que en el mismo recubrimiento se creen zonas de alta y baja densidad de las películas. Además d focalizarse en el estudio del estrés intrínseco de las películas, otras propiedades mecánicas tales como la dureza deberán ser estudiadas y correlacionadas al proceso de deposición.
2. Para el caso de sistemas de multicapas de la forma WC-DLC, estudios futuros podrán ser realizados reemplazando el carburo de tungsteno (WC) por otro compuesto o elemento tales como el titanio (Ti), cromo (Cr) y sus respectivos carburos TiC y CrC, y observar el comportamiento del estrés en función de las multicapas.

# BIBLIOGRAFÍA

- [1] Brian Chapman, “*Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching*”, John Wiley & Sons, Inc. (1980).
- [2] Milton Ohring, “*The Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure*”, Academic Press (1992).
- [3] William D. Westwood, “*Sputter Deposition*”, AVS Education Committee Book Series, Vol. 2 (2003).
- [4] Arturo Talledo, *Tecnología de Alto Vacío: Herramienta Básica para el Desarrollo Industrial*, Guzlop Editoras (2013).
- [5] 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).
- [6] G. Abadias, “Stress and preferred orientation in nitride-based PVD coatings”, *Surface & Coatings Technology* **202**, 2223 (2008).
- [7] J. Thornton, “High rate film growth”, *Annual Review of Materials Science* **7**, 239 (1977).
- [8] P.B. Barna and M. Adamik, “Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models”, *Thin Solid Films* **317**, 27 (1998).
- [9] 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).

- [10] 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).
- [11] 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).
- [12] 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).
- [13] G.C.A.M. Janssen, "Stress and strain in polycrystalline thin films", *Thin Solid Films* **515**, 6654 (2007).
- [14] L.B. Freund and S. Suresh, "*Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution*", Cambridge University Press (2003).
- [15] 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).
- [16] 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 crystal silicon wafers", *Thin Solid Films* **517**, 1858 (2009).
- [17] G.G. Stoney, "The tension of metallic films deposited by electrolysis", *Proc. Of the Royal Society of London, A* **82**, 172 (1909).
- [18] M. Wang, K. Schmidt, K. Reichelt, X. Jiang, H. Hübsch, H. Dimigen, "The properties of W-C:H films deposited by reactive RF sputtering", *J. Mater. Res.* **7**, 1465 (1992).

- [19] X. Jiang, J. Fassbender, B. Hillebrands, “Elastic constants of WC-a-C:H composite films studied by Brillouin spectroscopy”, *Phys. Review B* **49**, 13815 (1994).
- [20] W.J. Meng, B.A. Gillispie, “Mechanical properties of Ti-containing and W-containing diamond-like carbon coatings”, *J. Appl. Phys.* **84**, 4314 (1998).
- [21] A. Czyzniewski and W. Precht, “Deposition and some properties of nanocrystalline, nanocomposite and amorphous carbon-based coatings for tribological applications”, *J. Mater. Process. Technol.* **157–158**, 274 (2004).
- [22] Y.T. Pei, D. Galvan and J.Th.M. De Hoson, “Nanostructure and properties of TiC/aC:H composite coatings”, *Acta Mater.* **53**, 4505 (2005).
- [23] I. Petrov, L. Hultman, U. Helmersson, J.-E. Sundgren, J.E. Greene, “Microstructure modification of TiN by ion bombardment during reactive sputter deposition”, *Thin Solid Films* **169** (1989) 299.
- [24] C. Strondl, G.J. van der Kolk, T. Hurkmans, W. Fleischer, T. Trinh, N.M. Carvalho, J.Th.M De Hoson, “Properties and characterization of multilayers of carbides and diamond-like carbon”, *Surf. Coat. Technol.* **142–144**, 707 (2001).
- [25] J. .C. Sánchez-López, D. Martínez-Martínez, M.D. Abad and A. Fernández, “Metal carbide/amorphous C-based nanocomposite coatings for tribological applications”, *Surf. Coat. Tech.* **204**, 947 (2009).
- [26] J. . Gwo, Ch. Chu, M.J. Tsai and S. Lee, “Enhancement of Ti-containing hydrogenated carbon (TiC:H) films by high-power plasma sputtering”, *Appl. Surf. Scien.* **258**, 3433 (2012).
- [27] B.R. Pujada, F.D. Tichelaar, W.M. Arnoldbik, W.G. Sloof and G.C.A.M. Janssen,

“Growth stress in tungsten carbide-diamond-like carbon coatings”, *Journal of Applied Physics*, **105**, 033502 (2009).

[28] A. Czyzniewski, W. Precht, “Deposition and some properties of nanocrystalline, nanocomposite and amorphous carbon-based coatings for tribological applications”, *J. Mater. Process. Technol.* **157–158**, 274 (2004) .

[29] K. Abdelouahdi, C. Sant, F. Miserque, P. Aubert, Y. Zheng, C. Legrand-Buscema, J. Perriere, “Influence of CH<sub>4</sub> partial pressure on the microstructure of sputter-deposited tungsten carbide thin films”, *J. Phys., Condens. Matter* **18**, 1913 (2006).

[30] F.M. d'Heurle, J.M.E. Harper, “Note on the origin of intrinsic stresses in films deposited via evaporation and sputtering”, *Thin Solid Films* **81**, 81 (1989).

[31] J. A. Ruud, A. Witvrouw, and F. Spaepen, “Bulk and interface stresses in silver-nickel multilayered thin films”, *J. Appl. Phys.* **74**, 2517 (1993).

[32] R. C. Cammarata, “Surface and interface stress effects in thin films”, *Prog. Surf. Sci.* **46**, 1 (1994).

[33] A. L. Shull and F. Spaepen, “Measurements of stress during vapor deposition of copper and silver thin films”, *J. Appl. Phys.* **80**, 6243 (1996).

[34] S. Fayeulle and M. Nastasi, “Stress in dc sputtered TiN/B-C-N multilayers”, *J. Appl. Phys.* **81**, 6703 (1997).

[35] James M. Howe, “*Interfaces in Materials: Atomic Structure, Thermodynamics and Kinetics of Solid-Vapor, Solid-Liquid and Solid-Solid Interfaces*”, John Wiley & Sons, Inc., 1997.

- [36] E. Klokholm and B. S. Berry, "Intrinsic stress in evaporated metal films", J. Electrochem. Soc. **115**, 823 (1968).
- [37] B.R. Pujada, and G.C.A.M. Janssen, "Density, stress, hardness and reduced Young's modulus of W-C:H coatings", Surface & Coatings Technology **201**, 4284 (2006).
- [38] B.R. Pujada, F.D. Tichelaar and G.C.A.M. Janssen, "Stress in tungsten carbide-diamond like carbon multilayer coatings", Applied Physics Letters **90**, 021913 (2007).
- [39] B.R. Pujada, F.D. Tichelaar and G.C.A.M. Janssen, "Hardness of and stress in tungsten carbide-diamond like carbon multilayer coatings" Surface & Coatings Technology **203**, 562 (2008).