

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS
UNIDAD DE POSGRADO



TESIS

**“PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
RECUBRIMIENTOS DE METALES CON
NANOCOMPUESTOS DE ALTA DUREZA BASADOS
EN CARBÓN”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS
CON MENCIÓN EN FÍSICA

ELABORADO POR:

JONATHAN DAVID VILLALOBOS PÉREZ

ASESOR:

Dr. CARSTEN BENNDORF

LIMA - PERÚ
2016

A mis padres, Elisbán Absalón Villalobos Alvarado e
Yrma Ysabel Pérez Vargas.

A mis hermanos Edwin Joel, Aaron Piere y a mi
hermana Isamar Janisi.

Agradecimiento.

En lo siguiente me gustaría expresar mi sincera gratitud a las personas e instituciones que me apoyaron de una manera u otra para poder finalizar mi estudio de maestría.

Dr. Carsten Benndorf, mi asesor, por compartir sus conocimientos y guiarme en el desarrollo de este trabajo de investigación.

Dr. Arturo Talledo, jefe del Laboratorio de Sputtering, por permitirme pertenecer a su grupo de investigación además de su apoyo y confianza.

Dr. Rafael Pujada, por su apoyo y sugerencias en el desarrollo de este trabajo.

Jose Ampuero, Jersy Suarez , Junior Asencios, compañeros de investigación.

Universidad Nacional de Ingeniería, por brindarme la oportunidad de crecer profesionalmente.

Esta es una tesis desarrollada dentro del proyecto: Recubrimientos de piezas metálicas con nano compuestos de alta dureza por técnica rf magnetron sputtering para mejorar acabado y prolongar tiempo de vida útil con código PIAP-1-P-214-13 financiado por FINCyT según contrato N° 139-FINCyT-IA-2013.

CONCYTEC, por brindarme el financiamiento económico para realizar este trabajo.

Resumen.

En este trabajo, reportamos la producción experimental de recubrimientos mediante películas delgadas basadas en Carbón, como carbón amorfo, carbón tipo diamante (DLC) y carbón tipo diamante con partículas metálicas (Me-DLC).

Los recubrimientos producidos están formados por una capa que brinde una mejor adherencia (titanio, cromo, tántalo) y una capa del material basado en carbón. Todas las películas han sido producidas por la técnica magneto- evaporación iónica reactiva por radiofrecuencia

La composición química y estructura cristalina de los materiales fueron analizadas por espectroscopia de electrones Auger, espectroscopia Raman en el rango de $400-2000\text{ cm}^{-1}$ y por difracción de rayos X. La caracterización mecánica fue realizado por micro indentacion Vickers; la medida de las indentaciones se han hecho usando el indentador Bueller y por microscopia SEM.

El espesor de las películas delgadas están en el rango de (600nm-700nm), La concentración de enlace sp^3 varía de (20%-40%) según los parámetros utilizados. Para los recubrimientos tipo Me-DLC, los espectros Auger muestran la presencia de partículas metálicas en dicha superficie cuya concentración varía de acuerdo a la cantidad de acetileno utilizado, asimismo los espectros de rayos X muestran la presencia de carburos metálicos en el recubrimiento. Se obtuvieron parámetros óptimos de producción para los recubrimientos de Ti-DLC. Los recubrimientos de Ti-DLC tienen concentración de enlace sp^3 que varía en el rango de (30%-40%) at % con dureza en el rango de (800HV-1380HV), a mayor concentración de enlace mayor dureza; por otra parte, los recubrimientos de Ta-DLC y Cr-DLC tienen concentración de enlace sp^3 inferior al 30% lo que se traduce en menor alrededor de (800HV-1000HV), sin embargo estos son mayores que las del acero utilizado(700HV-800HV).

Abstract

In this thesis, we report on the production of thin films coatings based on Carbon, such as amorphous carbon, diamond like- carbon and diamond like- carbon containing metal nano-clusters.

The coatings are formed by a layer to improve the adherence and a film of carbon based material, all films were made by the reactive radio frequency magnetron sputtering.

The chemical composition and crystal structure was determined by Auger electron spectroscopy, Raman spectroscopy in the range of $400-2000\text{ cm}^{-1}$ and X ray diffraction; mechanical characterization was made by Vickers micro indentation, the indentations measurements were made using Bueller indentator and SEM microscopy.

The thickness of the thin film are in the range of (600nm-700nm), the concentration of sp^3 bonding varies from (20% to 40%) according to the parameters used. For Me-DLC coatings, the Auger spectra showed us the presence of metallic particles on their surface which varies according on how much acetylene was used, likewise, the X ray spectra showed us the presence of metallic carbide on the films. The optimum parameter was found for Ti-DLC. Ti-DLC coatings have sp^3 bonding in the range of (30%-40%) with hardness in the range of (800HV-1380HV), the high concentration the harder; On the other hand, Ta-DLC and Cr-DLC coatings have sp^3 bonding concentration lower than 30% that means lower hardness about (800HV-1000HV) but it is still better than the metal we used (700HV-800HV).

Tabla de contenido

Dedicatoria.....	I
Agradecimiento.....	II
Resumen.....	III
Abstract.....	IV
Tabla de contenido.....	V
Índice de figuras.....	VIII
Índice de tablas.....	XI
CAPITULO I.....	1
1 Introducción.....	1
1.1 Recubrimientos mediante películas delgadas.....	1
1.2 Objetivos de la investigación.....	2
CAPITULO II.....	3
2 Marco Teórico.....	3
2.1 Materiales de carbón y materiales basados en carbón.....	3
2.1.1 El diamante.....	3
2.1.2 El Grafito.....	4
2.1.3 Carbón tipo diamante DLC.....	5
2.2 Producción del recubrimiento.....	8
2.2.1 Método de producción.....	9
2.3 Métodos de Caracterización.....	13
2.3.1 Espectroscopia de Electrones Auger.....	13
2.3.2 Difracción de Rayos X.....	14
2.3.3 Espectroscopia Raman.....	16
2.3.4 Micro-Identación Vickers.....	19
2.3.5 Espectroscopia UV visible.....	20
CAPITULO 3.....	22
3 Trabajo Experimental.....	22
3.1 Descripción del equipo de trabajo.....	22
3.1.1 Descripción del equipo de laboratorio.....	22
3.1.2 Instrumentos de Medición.....	23
3.1.3 Detalles técnicos y funciones.....	23

3.2	Proceso de la producción del recubrimiento.....	24
3.2.1	Limpieza de los materiales.....	24
3.2.2	Limpieza de la cámara.....	24
3.2.3	Limpieza de los sustratos.....	24
3.2.4	Ubicación de los sustratos.....	25
3.3	Blancos.....	25
3.4	Proceso de generación de vacío.....	25
3.4.1	Vacío grueso.....	25
3.4.2	Alto vacío.....	26
3.4.3	Desorción.....	26
3.5	Proceso de trabajo para recubrir.....	26
3.5.1	Recubrimientos de DLC.....	26
3.5.2	Recubrimientos de Me-DLC.....	28
CAPITULO 4.....		31
4.	Resultados Experimentales.....	31
4.1	Resultados de los recubrimientos de DLC.....	31
4.1.1	Difracción de Rayos X.....	31
4.1.2	Espectroscopia Raman.....	34
4.1.3	Micro-Indentacion Vickers.....	37
4.1.4	Espectroscopia UV visible.....	37
4.1.5	Análisis superficial.....	39
4.1.6	Conclusiones de esta primera parte del trabajo.....	39
4.2	Resultados para los recubrimientos con Me-DLC.....	40
4.2.1	Fase de exploración para obtener Me-DLC.....	40
4.3	Fase de producción de recubrimientos Me-DLC.....	45
4.3.1	Difracción de Rayos X.....	45
4.3.2	Espectroscopia Raman.....	50
4.3.3	Microdureza Vickers.....	58
4.4	Espectroscopia de Electrones Auger.....	59
4.4.1	Ta DLC.....	59
4.4.2	Ti DLC.....	61
4.5	Espectroscopia SEM.....	62

CAPITULO 5	65
5 Conclusiones y sugerencias.....	65
5.1 Conclusiones.....	65
5.2 Sugerencias.	66
CAPITULO 6.....	67
6 Referencias Bibliográficas.	67
7 Anexos.....	69
7.1 Imágenes SEM.....	69
7.1.1 Micrografía SEM Ti DLC.	69
7.1.2 Micrografía SEM Ta DLC.....	72
7.1.3 Micrografía SEM Cr DLC.	75

Índice de figuras	
Figura 1. Esquema que muestran los enlaces de hibridación sp^3 , sp^2 y sp^1	3
Figura 2. Celda cúbica convencional del diamante	4
Figura 3. Arreglo de los átomos de carbono en el grafito	4
Figura 4. Diagrama de fase ternario para del DLC	6
Figura 5. Esquema del equipo de magneto evaporación catódica reactiva por radiofrecuencia	8
Figura 6. Esquemización del proceso de evaporación iónica	9
Figura 7. Esquema de un proceso de evaporación iónica en un ambiente reactivo	12
Figura 8. Esquema representando el proceso Auger debido a un electrón	14
Figura 9. Esquema para mostrar el fenómeno de difracción de rayos X	15
Figura 10. Diagrama que muestra las posibles transiciones de un estado vibracional a otro, producto de la interacción luz-materia.	16
Figura 11. Deconvolución de un espectro Raman en banda D y banda G luego de la sustracción de base	18
Figura 12. Trayectoria de amortización mostrando la variación esquemática de la posición G y la razón $I(D)/I(G)$	18
Figura 13. Esquema de indentación Vickers y su respectiva huella	19
Figura 14. Diagrama esquemático de la transmisión de un haz a través de un sistema sustrato-film	20
Figura 15. Espectro de transmitancia de materiales transparentes	21
Figura 16. Forma final del recubrimiento de la primera etapa	27
Figura 17. Forma final del re-cubrimiento de la de Me-DLC.	29
Figura 18. Difractogramas de la muestra Cr-DLC	31
Figura 19. Difractograma de la muestra Ta-DLC	32
Figura 20. Difractograma de la muestra Ti-DLC	33

Figura 21. Espectros Raman de los recubrimientos realizados sobre acero en el intervalo $400-2000\text{ cm}^{-1}$.	34
Figura 22. Espectro Raman para una muestra de Ti-DLC parte bien y mal adherida.	36
Figura 23. Espectros de transmitancia de las muestras para los tres recubrimientos sobre disco de acero.	38
Figura 24. Espectro Auger para la muestra Ti-DLC-1.	40
Figura 25. Espectro Auger para la muestra Ti-DLC-2.	41
Figura 26. Espectro Auger para la muestra Ti-DLC-3.	41
Figura 27. Espectro Auger para la muestra Ti-DLC-4.	42
Figura 28. Espectro Auger para la Muestra Ti-DLC-5.	42
Figura 29. Comparación de la concentración de elementos en la superficie del recubrimiento conforme se aumenta la cantidad de acetileno.	43
Figura 30. Imagen de un blanco muy contaminado.	44
Figura 31. Patrón de rayos X para la muestra Cr-DLC-B.	46
Figura 32. Patrón de rayos X para el recubrimiento Cr-DLC-E.	47
Figura 33. Patrón de rayos X para la muestra Ti-DLC-B.	48
Figura 34. Patrón de rayos X de la muestra Ti-DLC-E.	48
Figura 35. Patrón de rayos X para el material Ta-DLC-B.	49
Figura 36. Patrón de difracción de rayos X para la muestra Ta-DLC-E.	50
Figura 37. Espectros Raman de las muestras Cr DLC.	51
Figura 38. Espectros Raman de las muestras de Ti DLC.	52
Figura 39. Espectros Raman de las películas de Ti DLC pero amplificando para los valores en el eje “ Y ” para que se pueda observar los espectros.	53
Figura 40. Variación de la posición G y la razón $I(D)/I(G)$ en función de la cantidad de acetileno usado.	55
Figura 41. Variación del ancho de la banda G en función de la cantidad de acetileno usado.	56
Figura 42. Espectros Raman de las muestras de Ta DLC.	57
Figura 43. Variación de la dureza Vickers conforme se aumenta la cantidad de acetileno.	58
Figura 44. Espectro de electrones Auger para la muestra Ta DLC-B.	59

Figura 45. Espectro de electrones Auger para la muestra Ta DLC-E.	60
Figura 46. Concentración de elementos para las muestras Ta DLC-B y Ta DLC-E que son 0.5 y 2.0 respectivamente.	60
Figura 47. Espectro Auger de la muestra Ti DLC-E.	61
Figura 48. Dureza Vickers para las muestras Ti DLC usando los datos de espectroscopia SEM.	62
Figura 48. Dureza Vickers para las muestras Ta DLC usando los datos de espectroscopia SEM.	63
Figura 50. Dureza Vickers para las muestras Cr DLC usando los datos de espectroscopia SEM.	64

Índice de tablas.	
Tabla1. Características de dos tipos de DLC.	7
Tabla 2. Eficiencia iónica para diferentes blancos generado por el impacto de iones Ar (100 eV) .	10
Tabla 3. Condiciones utilizadas para la producción de recubrimientos con carbón.	25
Tabla 4. Condiciones del recubrimiento realizado para el titanio con una a potencia de 150W.	27
Tabla 6. Nombramiento de los recubrimientos para la producción de Me-DLC.	28
Tabla 7. Resumen de tamaños promedio del cristal obtenido del ancho de los picos de los difractogramas.	32
Tabla 8. Resultados luego de analizar los espectros Raman.	33
Tabla 9. Resultados de Identacion vickers para una carga de 5gf.	35
Tabla 10. Resultados de parámetros obtenidos analizando los espectros de transmitancia.	36
Tabla 11 Datos obtenidos al tratar la muestra Cr DLC-E.	48
Tabla 12 . Cantidad de enlace sp ³ obtenido a partir de la posición G y la razón I(D)/I(G).	49
Tabla 13 Datos Obtenidos al tratar los espectros Raman para las muestras Ti DLC.	51
Tabla. Cantidad de enlace sp ³ de las muestras de Ti DLC obtenidas con la posición G y la razón I(D)/I (G).	53
Tabla 15 Datos obtenidos del tratamiento del espectro Raman de la muestra Ta DLC-F.	54
Tabla 16 concentraciones de elementos en la superficie de la muestra Ti DLC-E obtenidos por espectroscopia Auger.	57

CAPITULO I

1 Introducción.

1.1 Recubrimientos mediante películas delgadas.

La producción de películas delgadas es sin duda una de las revoluciones industriales más grande ya que con solo agregar unas cuantas micras de espesor de algún material o compuesto, los objetos recubiertos logran trabajar en condiciones que por sí mismas son imposibles que trabajen, estos recubrimientos les proveen de propiedades únicas, con las que superan estas condiciones.

Entre los recubrimientos de gran interés a nivel mundial están los basados en carbón, pueden ser, recubrimiento solo de carbón; incluyendo metales dentro de esta matriz que permite variar sus propiedades eléctricas, también hay investigaciones que incorporan átomos de N, F, entre otros [1,2].

El campo de aplicación de los materiales basados en carbón es muy grande y variado, Estos recubrimientos tienen propiedades parecidas al diamante lo cual los hace muy utilizados como recubrimientos protectores debido a sus gran dureza, poca rugosidad y excelentes propiedades tribológicas [3]. Por la transparencia óptica que presentan son utilizados en protección de discos de almacenamiento magnético. Otros campo de aplicación son la medicina, a travez de recubrimientos biocompatibles con el organismo humano [1], y la industria decorativa en cuyos métodos de fabricación se hace reaccionar con gases que le brindan apariencia de materiales preciosos.

Los métodos para la producción son muy variados, dos de las técnicas bien estudiadas son; las técnicas basadas en la evaporación catódica o *sputtering* y PECVD (*plasma enhanced chemical vapor deposition*) [1]. Si bien los materiales basados en carbón son muy estudiados a nivel mundial en el laboratorio de Sputtering de la Universidad Nacional de Ingeniería, se ha empezado la producción de películas delgadas duras, anti desgaste, antibacterial, entre otras propiedades.

La elaboración de películas delgadas basadas en carbón, son desarrolladas por el método *rf magnetron sputtering*, el que gracias a las condiciones de ambiente controlado logra producir buenos recubrimientos.

1.2 Objetivos de la investigación.

El objetivo principal

Producir recubrimientos de carbón tipo diamante y carbón tipo diamante con incrustaciones de partículas metálicas por el proceso de evaporación iónica (sputtering) y caracterizar su microestructura, composición química y dureza

Objetivos específicos.

Búsqueda de parámetros de recubrimiento para obtener recubrimientos de carbón tipo diamante.

Determinar condiciones de recubrimiento para obtener películas delgadas incorporando metales, por el proceso de evaporación iónica variando la cantidad de acetileno ingresado en el proceso.

Caracterizar dichos recubrimientos mediante difracción de rayos X, espectroscopia de electrones Auger y espectroscopia Raman.

Evaluar la dureza de dichos recubrimientos usando microindentación Vickers.

CAPITULO II

2 Marco Teórico.

2.1 Materiales de carbón y materiales basados en carbón.

El carbón forma una gran variedad de estructuras cristalinas y desordenadas debido a que puede existir en tres estados de hibridación que son sp^3 , sp^2 y sp^1 los cuales forman distintos materiales [4]. La esquematización estos enlaces se presentan a continuación.

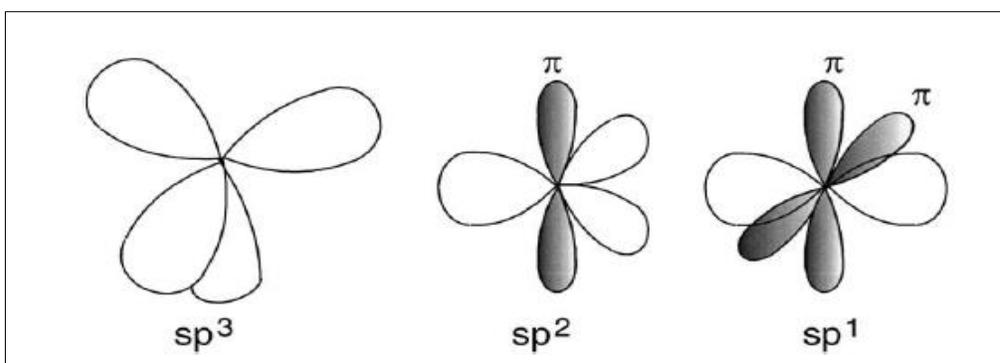


Figura 1. Esquema que muestran los enlaces de hibridación sp^3 , sp^2 y sp^1 , tomado de J. Robertson [5]

2.1.1 El diamante.

El diamante es una forma meta estable del carbón [5], en la cual sus átomos de C se enlazan de manera covalente en la configuración tipo sp^3 , en esta configuración tetraédrica, los cuatro electrones de valencia del átomo de carbono están enlazados con los electrones de otros átomos de carbono formando ángulos iguales de $109^{\circ}28'$, también presentan fuertes enlaces σ de 711 kJ mol^{-1} [4]. El resultado de este enlace se nota en la gran dureza del diamante siendo el material más duro conocido.

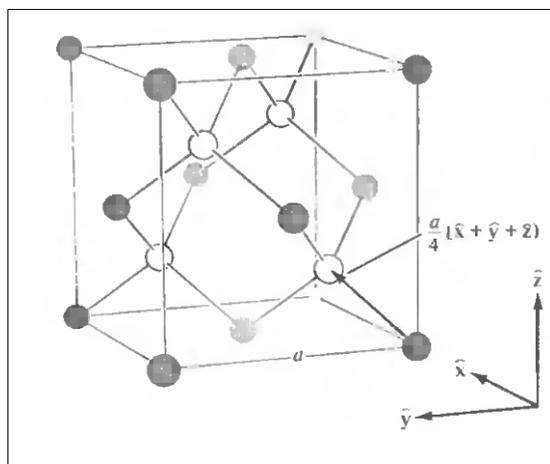


Figura 2. Celda cúbica convencional del diamante, tomado de Ascroft/Mermin [6]

2.1.2 El Grafito.

Esta forma del carbon presenta una hibridación sp^2 , donde tres de sus cuatro electrones de valencia forman fuertes enlaces σ C-C de 524 kJ mol^{-1} , estos 3 enlaces C-C están dispuestos en un plano, forman ángulos de 120° entre ellos, y el ultimo electrón de valencia tiene un enlace π de solo 7 kJ mol^{-1} [4] y se enlaza perpendicularmente al plano (horizontal en la figura 3), en el que se enlazan los 3 primeros.

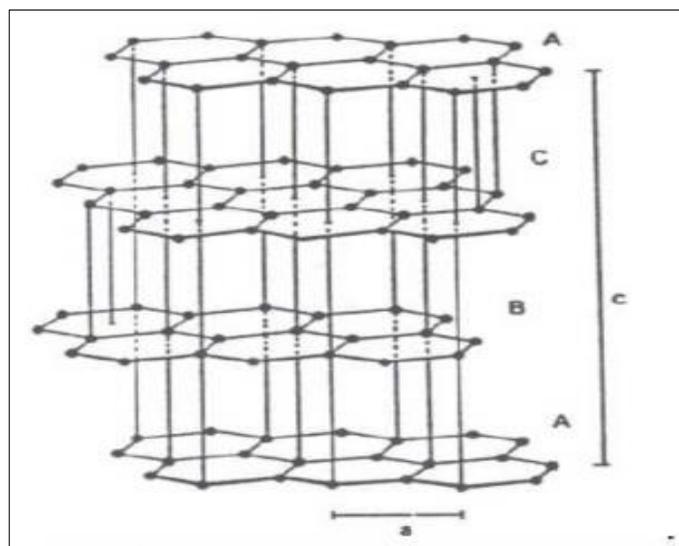


Figura 3. Arreglo de los átomos de carbono en el grafito, imagen tomada de Wikipedia.

En la configuración sp^1 , 2 de los cuatro electrones de valencia tienen orbitales σ formando fuertes enlaces σ a lo largo de una dirección mientras que los otros 2 electrones restantes tienen orbitales π en las direcciones restantes.

2.1.3 Carbón tipo diamante DLC

En el siglo pasado, se han realizado muchas investigaciones en carbón, dichas investigaciones reportaban la producción de recubrimientos de carbón poli cristalino tipo diamante; Aisenberg y Chabot reportaron las propiedades del carbón amorfo preparado por “ion beam deposition” (IBD) las que presentaban propiedades de diamante más que de grafito [2], a partir de aquí es que debido a estas características se crea la expresión “Diamond –Like Carbon” (DLC); este término abarca una gran variedad de formas de carbón amorfo dentro de las cuales están el carbón grafitico o vidrios de carbón.

El DLC es una forma meta-estable del carbón amorfo que contiene una mixtura entre enlaces sp^3 y sp^2 , los enlaces sp^3 del DLC le proporcionan varias de las propiedades del diamante mismo, como su dureza mecánica, inercia química, ancho de banda. Sin embargo de acuerdo a S. Schmidt [2], la cantidad de enlace sp^3 dentro de esta matriz esta limitada a un máximo del 90%, que es encontrado en ta-C de sus siglas en inglés (*tetrahedral amorphous carbon*) ya que tiene en su mayoría la configuración de enlace tetrahedrico.

El DLC no es un material compuesto de solo carbón amorfo sino también lo constituyen aleaciones hidrogenadas a-C:H, estos recubrimientos se obtienen cuando para su producción se utilizan gases como el metano(CH_4) o acetileno (C_2H_2).

A continuación se presenta un esquema ternario el cual ayuda a la determinación de los tipos de DLC.

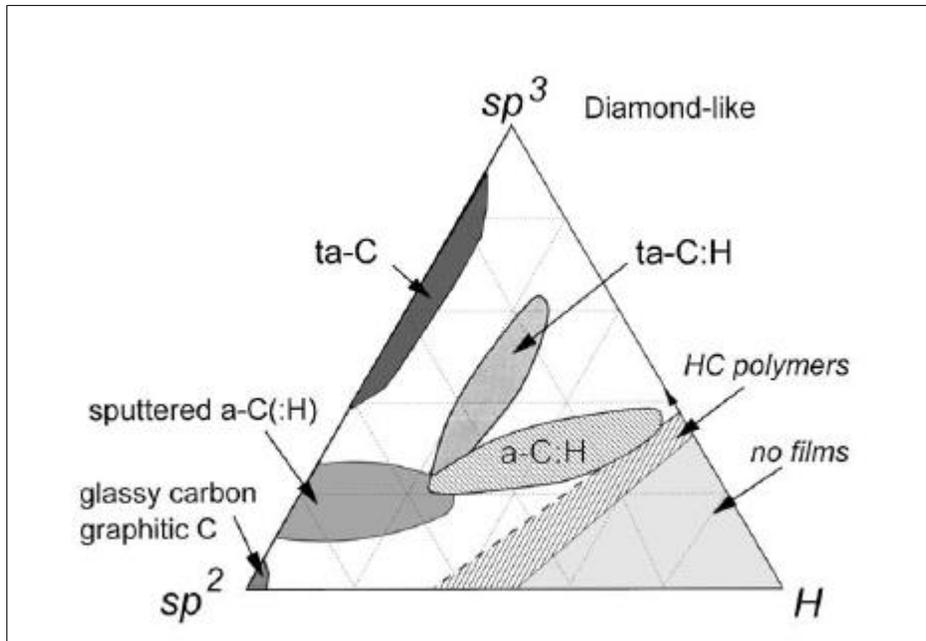


Figura 4. Diagrama de fase ternario para el DLC, de acuerdo a Robertson [5].

La explicación de este esquema ternario es simple así por ejemplo en la esquina superior del triángulo de la figura 4 donde la cantidad de enlace sp^3 es dominante le corresponde a los materiales ta-C, conforme se vaya incrementando la cantidad de enlace sp^2 dentro de la matriz, este material será menos influenciado por el enlace sp^3 y a este material se le denomina a-C o carbón amorfo; si la cantidad de enlace sp^2 es dominante se les llama vidrios de carbón o carbón grafítico.

Los tipos mencionados anteriormente en su mayoría presentan enlace C-C Sin embargo para las aleaciones hidrogenadas donde se forman enlace C-H se caracterizan como en la parte anterior pero con el agregado de hidrógeno; el límite de la parte inferior derecha son los polímeros hidrocarbonados.

Los materiales tipo diamante han sido producidos por diferentes métodos dentro de los cuales se tiene PECVD (*Plasma enhanced chemical vapor deposition*), DCMS (*direct current magnetron sputtering*), rfMS (*radio frequency magnetron sputtering*), CAD (*cathodic arc deposition*), uno de los más comunes es sputtering [1], cuya forma de uso es evaporar un electrodo de grafito debido al plasma de argón. Sputtering o evaporación iónica, es preferible ya que es muy versátil, se pueden evaporar muchos

materiales y es fácil de construir a escala y las condiciones del proceso son controlados por el poder del plasma y la presión del gas utilizado; sin embargo una desventaja es que no produce los DLC más duros.

Las propiedades del DLC están determinadas por las condiciones en las cuales ha sido producido el DLC, donde la energía de las especies debido a la diferencia de potencial aplicado son de las más importantes.

Uno de los mayores problemas que presenta el material DLC es que cuanto más duros son, presentan mayor estrés compresiv, lo que impide que se hagan recubrimiento de gran espesor con este material y limitando las aplicaciones prácticas [7], ya que estos se rompen o se desprenden, es debido a esto que en la actualidad muchos trabajos como [7] [8] [9], que han reportado que la incorporación de nano partículas metálicas como Ti, W, Cr dentro de la matriz disminuye el estrés interno, aumentando la adherencia al sustrato y disminuyendo el coeficiente de desgaste abrasivo, el costo es un decremento de la dureza del material sin embargo el campo de aplicación se ha incrementado.

Material	sp ³ (%)	Dureza (GPa)	Densidad (gr/cm ³)	Estrés (GPa)	Transm.	band gap (eV)	Resistividad eléctrica (Ω/cm)
a-C	20	20	2	>5	Vis e IR	<3	10 ⁶ – 10 ¹⁰
Ta-C	80	80	3-3.5	>12	Vis e IR	3.6	10 ⁸ – 10 ¹⁰

Tabla1. Características de dos tipos de DLC, datos extraídos de J. Vetter [1]

En cuanto al campo de aplicación de este material es muy variado gracias a sus excelentes propiedades (anti desgaste y a la inercia química, transparencia, entre otras), como en hojas de afeitar, discos de almacenamiento de datos, piezas mecánicas, piezas de la industria automotriz, como también en la fabricación de implantes biomédicos, una mayor descripción de estas aplicaciones se detallan en J. Vetter [1] así como los variados métodos para realizar dicho recubrimientos.

2.2 Producción del recubrimiento.

Como se mencionó anteriormente existen varios métodos de producción los que son desarrollados por procesos de evaporación química (CVD) o por procesos de evaporación física (PVD), entre los cuales uno ampliamente difundido es sputtering (evaporación iónica). En este trabajo se realiza una variante de dicho método que es magneto evaporación iónica reactiva por radiofrecuencia o en ingles “*reactive rf magnetron sputtering*” cuyo esquema se muestra a continuación.

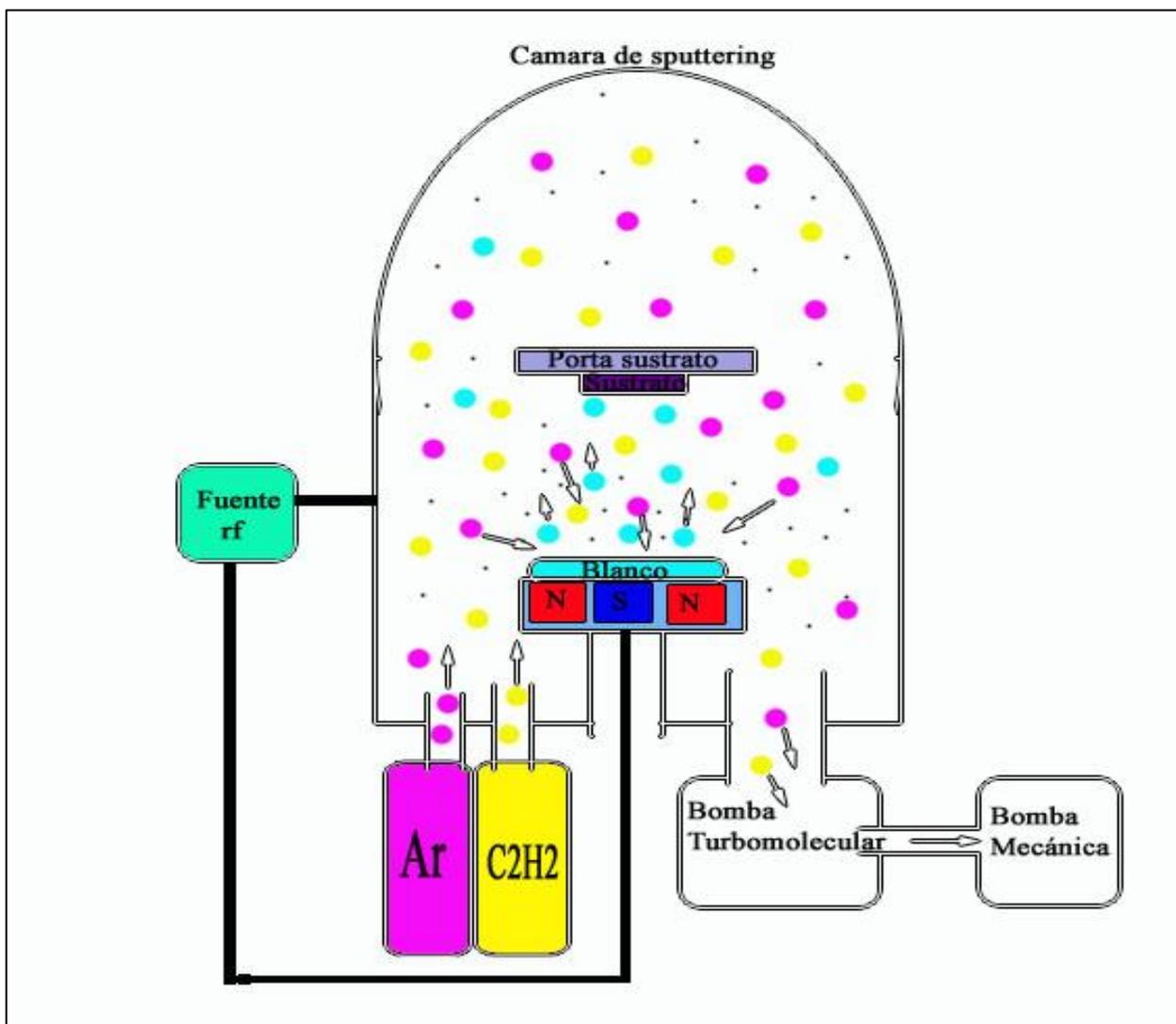


Figura 5. Esquema del equipo de magneto evaporación catódica reactiva por radiofrecuencia.

El esquema de la figura 5, representado por la cámara de vacío, lugar donde se realiza el recubrimiento, un sistema de bombas las cuales se encargan de producir un ambiente limpio libre de contaminación, los gases necesarios uno para el proceso de evaporación iónica (Ar) y el acetileno (C_2H_2) que es el gas que provee el carbón para producir los recubrimientos y la fuente de radiofrecuencia con la cual se produce el plasma.

2.2.1 Método de producción.

Para un mejor entendimiento en cuanto al método utilizado se realiza una descripción del mismo. Partiendo del proceso base que es la evaporación iónica.

2.2.1.1 Evaporación Iónica o Sputtering.

La evaporación iónica, es la evaporación de los átomos de la superficie de un blanco debido a la transferencia de momento de las especies energéticas del plasma (iones de gas inerte).

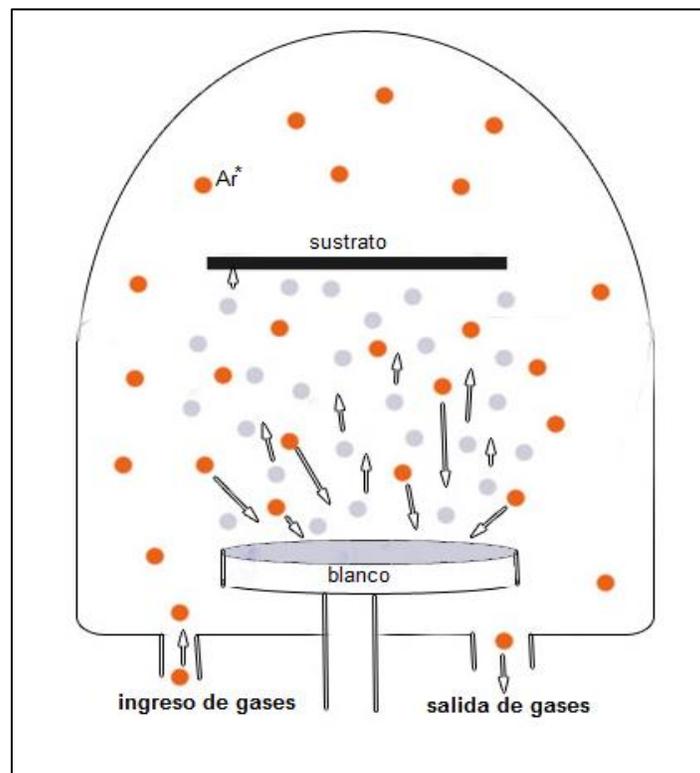


Figura 6. Esquemización del proceso de evaporación iónica.

El proceso de evaporación iónica inicia cuando los átomos del gas inerte de trabajo (Ar) son acelerados hacia el blanco debido a una diferencia de potencial entre el blanco que es el cátodo y las paredes de la cámara que actúan como ánodo. Los iones de argón son acelerados impactando contra la superficie del blanco arrancando en el impacto iones del blanco y electrones; los electrones libres como por ejemplo los liberados en el proceso de remoción de átomos del blanco o de choques entre moléculas, son acelerados hacia el ánodo y eventualmente en este trayecto colisionan e ionizan otros átomos de argón produciéndose un proceso en cascada.

Los átomos del blanco constituyen el material comúnmente utilizado para la producción de la película delgada. Estos átomos debido a la energía ganada se mueven en dirección opuesta y se condensan en la superficie del sustrato que es el material que se desea recubrir. El parámetro característico que se usa para la descripción de *sputtering* es la eficiencia iónica (Y), que es el número de átomos removidos por átomo que impacta sobre la superficie del blanco.

$$Y = \frac{\text{átomos removidos}}{\text{iones incidentes}}$$

Blanco	Titanio	Cromo	Tántalo
Eficiencia iónica	0.081	0.30	0.10

Tabla 2. Eficiencia iónica para diferentes blancos generado por el impacto de iones Ar (100 eV), datos extraídos de K. Wasa [10].

La eficiencia iónica depende de varios parámetros como son la energía del ion incidente, el blanco, el ángulo de incidencia, estructura del blanco; si todos los parámetros se mantienen fijos exceptuando el material del que está conformado el blanco, notamos de acuerdo a la tabla 2, que de los tres materiales mostrados el que tiene mayor eficiencia iónica es el cromo, es decir que es más fácil de evaporar; he resaltado estos materiales ya que se utilizaran en este trabajo.

2.2.1.2 Magneto Evaporación Iónica.

Debido a que la eficiencia iónica en el proceso de evaporación iónica común, es baja, se utiliza imanes, los que se encuentran localizados detrás del blanco; de tal manera que los electrones secundarios que se producen en la superficie del blanco por la colisión de los iones energéticos, sean afectados por el campo magnético y estén confinados a la cercanía del blanco; debido al campo magnético los electrones describen trayectorias elipsoidales, aumentando su recorrido libre medio y aumentando la probabilidad de colisión con otros átomos de argón produciéndose nuevos electrones y nuevos iones Ar los cuales incrementan la tasa de evaporación. En pocas palabras el uso de imanes incrementa el número de iones argón en la cámara y de la misma manera el número de átomos removidos del material.

Si el campo magnético de los imanes es muy intenso y se colocan de manera tal que el plasma llegue hasta donde se encuentra el sustrato, en este caso el sistema se llama desbalanceado mientras que si no llega al sustrato y el plasma está confinado a la parte más cercana al blanco el sistema es balanceado; los sistemas desbalanceados son mejores ya que brindan mayor energía a los adatomos (átomos que se condensan en la superficie del sustrato y que se mueven tratando de enlazarse), lo que mejora algunas propiedades, en el caso del DLC estos sistemas producen recubrimientos mucho más duros debido a que es mucho más fácil que los enlaces débiles se rompan y que los átomos de carbono se enlacen a otros átomos de carbono formando enlaces fuertes tipo sp^3 .

2.2.1.3 Evaporación Iónica Reactiva.

El campo de aplicación de este método(sputtering) es muy grande ya que se pueden recubrir una gran variedad de materiales, sin embargo no siempre se logra evaporándolos solo desde el blanco sino que son el resultado de reacciones químicas producidas por átomos evaporados desde el blanco y los átomos de otros gases (ver figura 7), como O₂, CH₄, N₂,F, entre otros; una alternativa para muchas aplicaciones en el área de semiconductores por ejemplo es evaporar un blanco metálico puro, titanio como ejemplo y hacerlo reaccionar con un gas apropiado oxígeno u nitrógeno en la superficie de la muestra,

formando así compuestos como TiO_2 o TiN ; otro ejemplo es el del Me-DLC y para producir esto se evaporan metales como Ti, Cr y Ta, en presencia del gas reactivo acetileno el cual se disocia y forma nuevos enlace C-C , C-Me. Logrando así la incorporación de partículas metálicas dentro de la matriz de carbón. Este método conocido como evaporación iónica reactiva tiene un mayor grado de control de la lámina recubierta ajustando el flujo de gas que ingresa a la cámara, la mayor desventaja de este método es que la superficie del blanco también es afectado creándose una lámina superficial aislante en este [11].

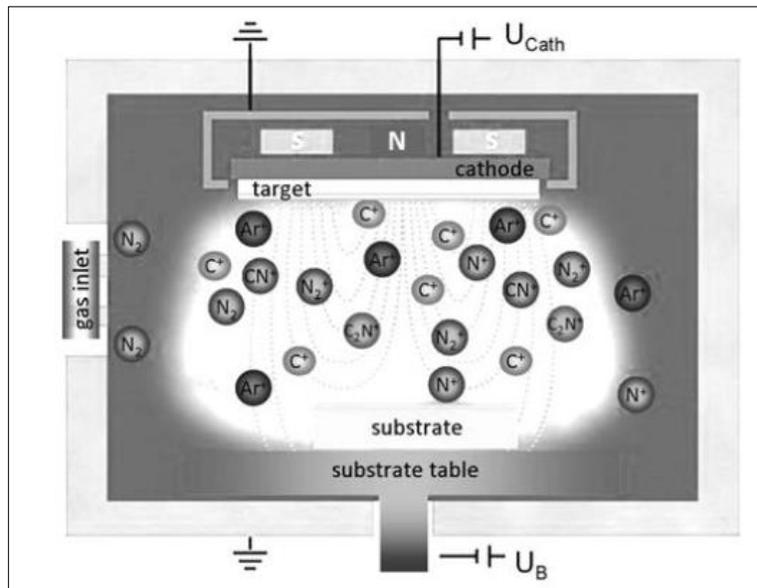


Figura 7. Esquema de un proceso de evaporación iónica en un ambiente reactivo. S. Schmidt [2]

La disociación del acetileno formando especies ricas en hidrogeno no está completamente entendido, sin embargo estudios muestran que el acetileno se disocia para formar moléculas lineales largas del tipo $C_{2n}H_2$ [12], se forman diferentes moléculas debido a las diferentes interacciones $\text{Ar} + \text{C}_2\text{H}_2$, $e^- + \text{C}_2\text{H}_2$, $\text{Me} + \text{C}_2\text{H}_2$, y de la interacción de los átomos neutros con las molecular resultantes de las reacciones anteriores. [13].

2.2.1.4 Evaporación iónica reactiva por radiofrecuencia.

Los blancos se pueden conectar a diferentes tipos de fuente como. DCMS (*direct current magnetron sputtering*) que utiliza una corriente directa, frMS(*radiofrequency magnetron*

sputtering) usa una fuente de radiofrecuencia normalmente de 13.56 MHz, HIPIMS(*high power impulse magnetron sputtering*) aplica impulsos cortos pero muy potentes [2].

Evaporar un blanco compuesto presenta muchas dificultades si el material es un aislante como para el caso del DLC donde suele utilizarse targets de grafito y carburos metálicos, el único método para realizar el recubrimiento es la evaporación iónica con una fuente de radiofrecuencia.

El uso de una fuente de radiofrecuencia es necesario cuando se intenta realizar recubrimientos de materiales aislantes, la única variación con respecto a la evaporación catódica normal es el uso de una fuente de radiofrecuencia. Aun siendo esta fuente diferente el proceso es en plano general similar al que se realiza usando una fuente de corriente continua, debido a la gran movilidad de los electrones en el plasma en contraste con las cargas positivas Ar^+ [14].

La polarización negativa del blanco, se explica así; al principio el blanco se polariza tanto positiva como negativamente, cuando esta polarizado negativamente los iones de argón se mueven hacia este y disminuyen su polarización, cuando se polariza positivamente los electrones hacen lo mismo y al ser más ligeros logran disminuir la polarización muy rápidamente y al cambiar al otro semiperiodo positivo, tiene una polarización mucho menor que al principio; este proceso se repite unos cuantos ciclos más al cabo del cual el blanco queda polarizado negativamente, este proceso se explica detalladamente en Talledo et al [14].

2.3 Métodos de Caracterización.

2.3.1 Espectroscopia de Electrones Auger.

Esta es una técnica que se utiliza para analizar la composición química de los elementos presentes en la superficie de un material, esta técnica se basa en el proceso de emisión de electrones Auger. Cuando un átomo superficial se ioniza debido a la interacción de un electrón proveniente de un cañón de electrones incidente con un electrón en la capa interna del átomo, en el proceso de relajación un electron de una capa mas superficial llena el

hueco, y a la vez se emite otro electrón (electrón Auger), dejando al átomo en un estado doblemente ionizado [15].

El electrón Auger emitido tiene una energía característica para cada material, con lo que nos da información del tipo de elemento que lo compone.

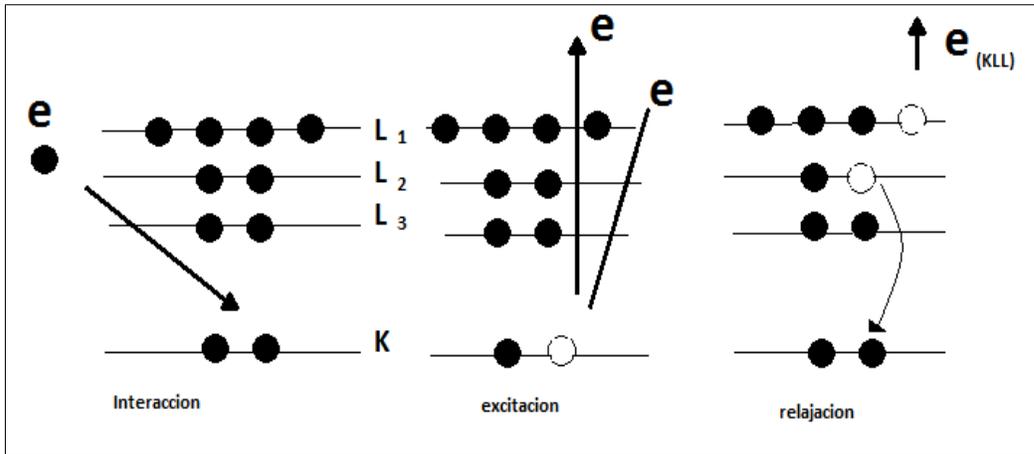


Figura 8. Esquema representando el proceso Auger debido a un electrón.

Este análisis se ha llevado a cabo en una cámara de ultra alto vacío $P \sim 10^{-9} \text{ mbar}$, la energía de los electrones es aproximadamente de 2.5 keV, previo a dicho análisis se hace una limpieza con argón por 1 hora para eliminar la parte contaminada por el ambiente.

2.3.2 Difracción de Rayos X.

Este fenómeno se realiza por la interacción de una onda electromagnética plana de longitud de onda $\lambda \approx 10^{-10} \text{ m}$ ya que tiene dimensiones similares a la distancia entre átomos dentro de los sólidos; esta onda incide sobre un cristal y es dispersado por los planos del cristal, viajando en todas las direcciones, sin embargo es solo observable en direcciones donde se interfiere de manera constructiva. La condición para que se produzcan las interferencias constructivas depende de cada material cristalino.

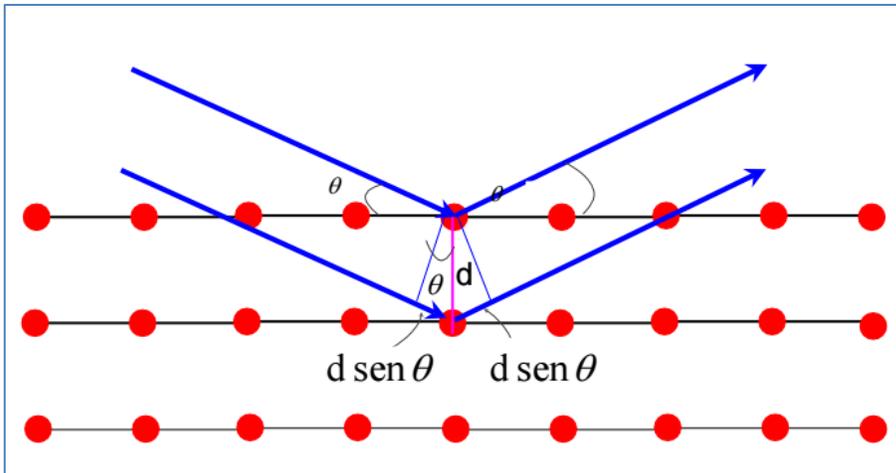


Figura 9. Esquema para mostrar el fenómeno de difracción de rayos X.

Bragg y Bragg asumiendo que un cristal está constituido por planos cristalográficos paralelos dados por los índices de Miller, encontró que para que interfirieran de manera constructiva debe cumplir con la condición, llamada condición de Bragg.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

Donde el número n es el número de difracción, el ángulo se mide desde el plano de reflexión. Con los espectros obtenidos por este método es posible deducir el valor de uno o más parámetros de la red cristalina, comparando los valores medidos con los patrones internacionalmente medidos; también es posible determinar la orientación de los planos cristalinos de la película.

El tamaño promedio de grano (τ) se ha calculado usando la fórmula de Debye-Scherrer.

$$\tau = \frac{k \cdot \lambda}{B \cos \theta}$$

Donde el valor de k utilizado en este trabajo es 0.9, B la anchura a la mitad del pico máximo, λ longitud de onda del haz incidente.

El equipo utilizado para este estudio de difracción de rayos x, ha sido un difractómetro Phillips diffractometer Xpert 2000. Utiliza una fuente de radiación $\text{Cu K}\alpha$ de longitud de onda $\lambda=0.15406$ nm. Las condiciones de trabajo fueron una diferencia de potencial de 40kV y una intensidad de corriente de 30 mA, con un tiempo de interacción de 3 segundos a intervalos de 0.04° (2θ), desde 10° a 70° (2θ)(Bragg-Brentano).

Para el análisis de estos espectros se ha utilizado el software X'Pert HighScore versión 2.1b

2.3.3 Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman es una técnica de alta resolución no destructiva que en unos pocos segundos nos proporciona información química y estructural de casi cualquier material orgánico y/o inorgánico, esta técnica es muy utilizada para analizar muestras que poseen carbón.

El análisis de espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material luego de hacerle incidir sobre este un haz de luz monocromático, la parte que es dispersada elásticamente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta información alguna del material, sin embargo una pequeña parte de la luz es dispersada inelásticamente es el resultado de la interacción luz y material, esta luz presenta cambios de frecuencia, los que llevan información de la composición de la muestra y se le conoce como dispersión Raman.

Las nuevas frecuencias desviadas por $+v$, $-v$ que son la diferencia entre la luz incidente y la dispersada, son características del material y no dependen del haz incidente.

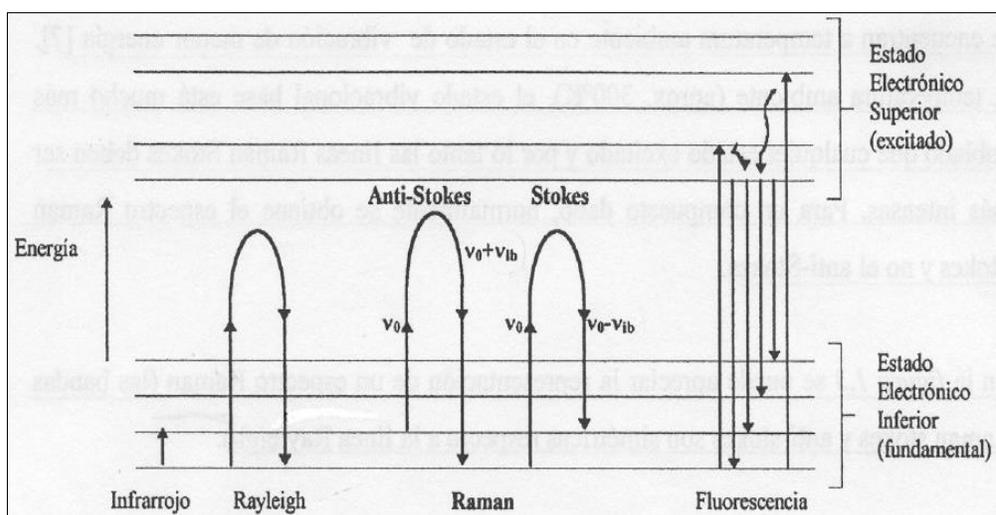


Figura 10. Diagrama que muestra las posibles transiciones de un estado vibracional a otro producto de la interacción luz-materia. gráfico extraído de O. Sala [16]

Como se observa en el gráfico la molécula al ser excitado por el haz incidente y regresando al mismo estado inicial (dispersión Rayleigh) o llegando a un nuevo estado después de haber ganado energía (dispersión Raman); si va a un estado más excitado que el inicial se denomina dispersión Raman Stokes y si por el contrario va a un estado menos excitado se

denomina dispersión Raman Anti-Stokes. Cada material tiene un conjunto de valores característicos de su estructura o enlaces que lo forman.

El espectro lo forman una rama principal la rama Rayleigh bien intensa y dos series de bandas secundarias a ambos lados de la banda Rayleigh; el desplazamiento de las frecuencias Raman respecto a la frecuencia de incidencia es independiente de esta última y se le toma como abscisa para representar los espectros Raman. Se utiliza la rama Stokes ya que es más probable que suceda esto ya que el material no se encuentra excitado; la unidad está normalizada:

$$\vartheta = \frac{\nu - \nu_0}{c} \quad [cm^{-1}]. \quad (2)$$

En los espectros de Raman visible, la sección transversal de la fase sp^2 es mucho mayor que la de la fase sp^3 (los que son visible solo cuando se usa un haz ultravioleta), por lo que el espectro depende de la configuración de la fase sp^2 [17]

Este método nos permite obtener información de la presencia de enlace sp^3 partiendo de la intensidad de la banda D (desorden) y la banda G (grafito) característicos en un espectro Raman de materiales tipo DLC [18] [19]. Según Robertson [5] la banda G es el resultado de los estiramientos vibracionales de cualquier par con enlace sp^2 que se encuentran formando anillos, mientras que la banda D representa los modos de vibración de los sitios sp^2 tanto en anillos como en cadenas.

2.3.3.1 Tratamiento de espectros Raman para los materiales DLC.

Para realizar este tipo de estudio al espectro Raman de los materiales DLC se les hace una substracción lineal comprendido entre 1000 cm^{-1} y 1800 cm^{-1} de tal manera que se elimine el efecto de la fluorescencia en dicho espectro. A continuación se realiza una deconvolucion tipo gaussiana, el resultado de descomponer el espectro en componentes que son la banda D y la banda G como se muestra en la figura 11.

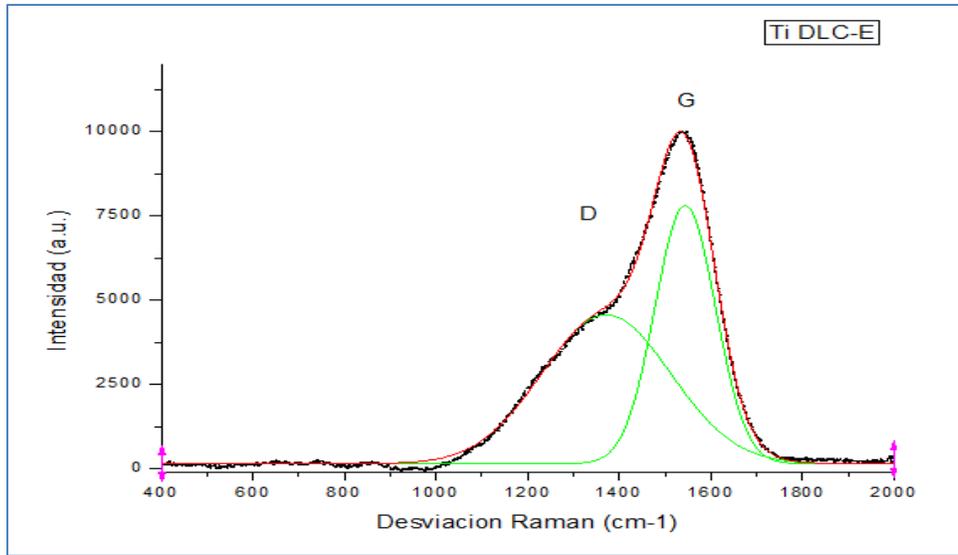


Figura 11. Deconvolución de un espectro Raman Stokes en banda D y banda G luego de la sustracción de base.

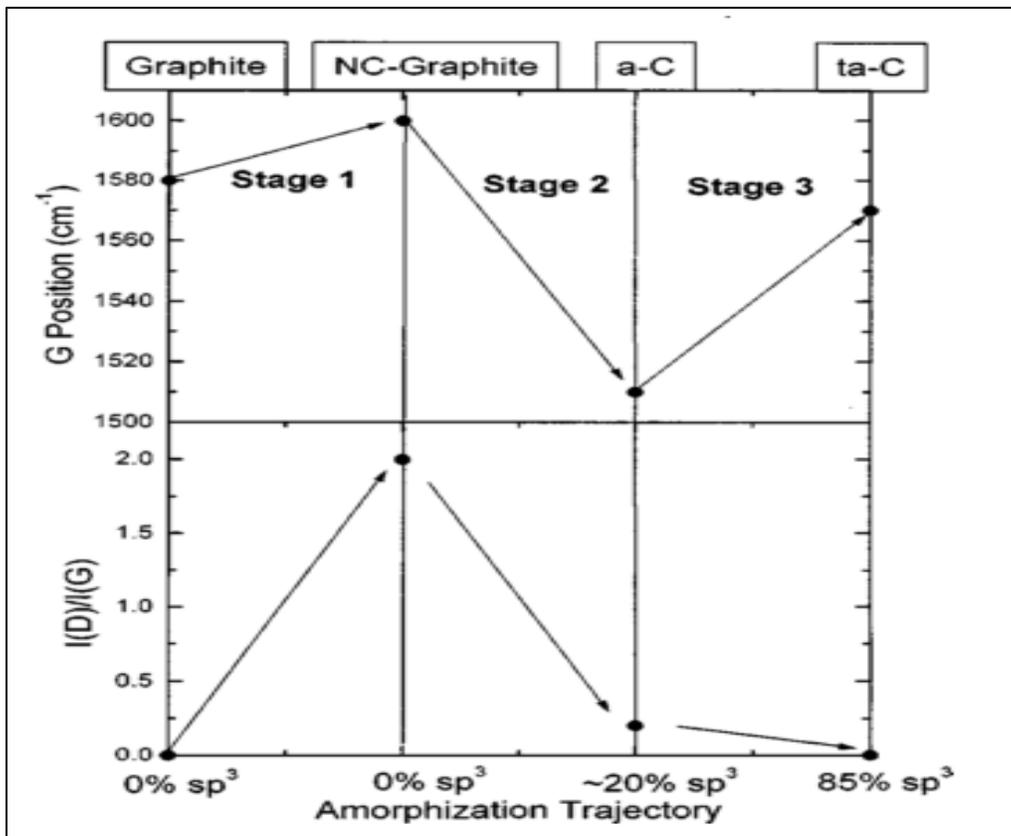


Figura 12. Trayectoria de amorfización mostrando la variación esquemática de la posición G y la razón I(D)/I(G) tomada de Robertson [18].

Luego se utiliza los datos de sus bandas D y G para la obtención de información utilizando para ello el diagrama de tres fases, ver figura 12. Esta figura nos muestra la trayectoria de amorfización la cual nos informa de parámetros característicos conforme se transforma el material partiendo de grafito hasta transformarse en carbón amorfo tetraédrico [18], los parámetros que se utilizan para realizar el análisis de los espectros son la posición de la banda G y la razón de las intensidades de la banda D y de la banda G. los que se relaciona con la proporción de enlaces del tipo sp³ que está presente en el material.

2.3.4 Micro-Identación Vickers.

Esta técnica nos permite determinar la dureza de un material, a partir de la huella que deja una punta de diamante de forma piramidal recta de base cuadrada en dicho material y que es el resultado de ejercer sobre el material una carga que puede ser de 1gf a 50gf (correspondiente a fuerzas entre $9,81 \cdot 10^{-3}$ N and $4,90 \cdot 10^{-1}$ N) por un tiempo determinado(30 seg).

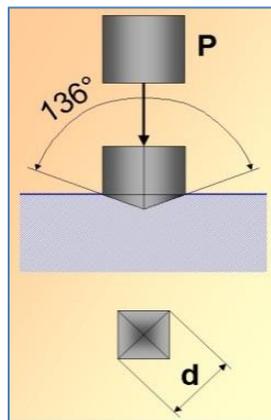


Figura 13. Esquema de indentación Vickers y su respectiva huella, imagen tomada de Wikipedia.

El valor de la dureza viene dado por el resultado de la siguiente fórmula.

$$HV = 1840 \frac{P}{d^2} \frac{kg}{mm^2} \quad (3)$$

Donde “P” es el valor de la carga aplicada en gf y “d” es el valor de la diagonal promedio de la indentacion en μm .

2.3.5 Espectroscopia UV visible.

En este proceso que nos permite calcular las constantes ópticas de películas delgadas a partir de datos obtenidos de las medidas del espectro de transmitancia. [20], [21].

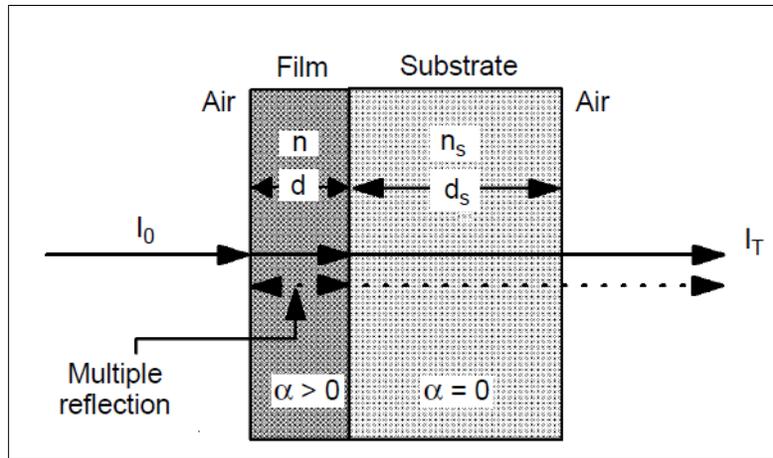


Figura 14. Diagrama esquemático de la transmisión de un haz a través de un sistema sustrato-film, imagen tomada de T. Burinprakhon [22].

Con este método podemos calcular el espesor de una lámina delgada por el método desarrollado por Swanepol. S. Ilican [21], F. Mesa [20].

Este método solo se puede aplicar cuando la película delgada es mucho más pequeña comparada con el sustrato.

El método consiste en analizar los índices el patrón de transmisión, que presenta varios picos de interferencia debido a las múltiples refracciones entre lamina-sustrato y lamina-aire.

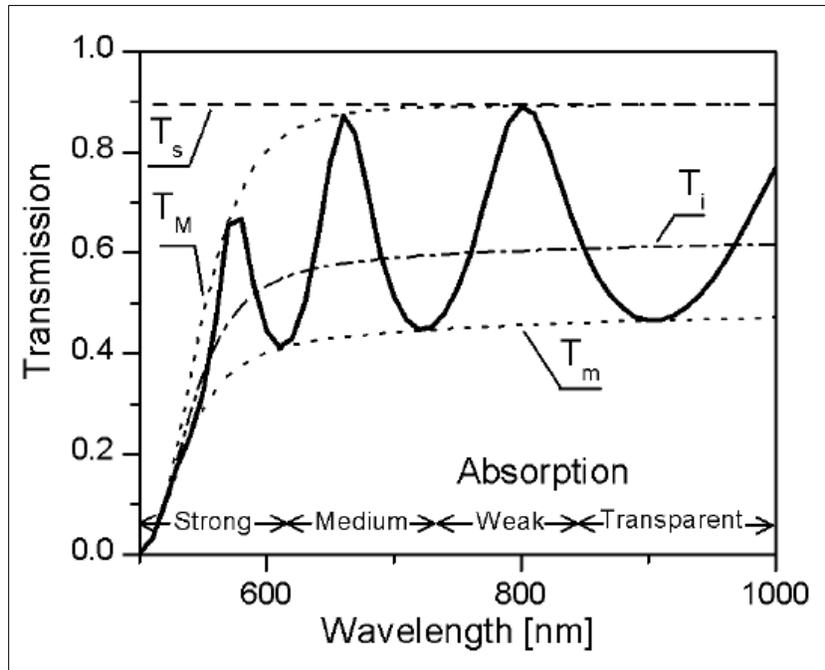


Figura 15. Espectro de transmitancia de materiales transparentes, tomada de S. Ilican [21].

CAPITULO 3

3 Trabajo Experimental.

Primeramente vamos a describir el equipo utilizado para la producción de los recubrimientos.

3.1 Descripción del equipo de trabajo.

En esta parte se hace una descripción de las funciones operativas del equipo de fabricación de películas delgadas.

3.1.1 Descripción del equipo de laboratorio.

El equipo usado en el presente trabajo está implementado con las siguientes partes.

- Cámara de vacío de acero inoxidable de 60 cm de diámetro por 60 de altura.
- 2 cátodos circulares con sistema de imanes en los que se colocan los blancos según el material que se desea recubrir.
- Sistema de refrigeración del cátodo, constituido por mangueras aislantes que se conectan al cátodo con el fin de enfriar durante el proceso de evaporación.
- Botella de argón (pureza 5N), que contiene el gas inerte que se utiliza en el proceso de evaporación iónica, conectada a la cámara mediante conductos de cobre.
- Botellas de nitrógeno, que contienen el gas reactivo que se utiliza para la producción de recubrimientos de TiN.
- Botella de acetileno pureza (2N), que contiene el gas reactivo acetileno que se utiliza para la producción de recubrimientos basados en carbón.
- Sistema de bombas (mecánica y turbo molecular) para producir alto vacío del orden de 8.5×10^{-6} mbar.
- Ventiladores que son usados para enfriar las bombas.
- Sustratos de vidrio, láminas de níquel, discos de acero, barras de silicio de una sola orientación; que son los materiales que van a ser recubiertos y usados en la caracterización.

- Sistema de calentamiento compuesto por una resistencia.
- Placa de acero inoxidable con movimiento horizontal, donde se colocan los sustratos.
- Fuente de radiofrecuencia.
- Los 3 blancos utilizados, que son metales hechos de Ti, Ta y Cr.
- Sistema de refrigeración de los cátodos.

3.1.2 Instrumentos de Medición.

Las condiciones de recubrimiento son muy importantes ya que de estas depende el resultado final de la película, las condiciones que se controlan son la presión y la temperatura.

La presión se mide con el vacuometro térmico o Pirani y el vacuometro de ionización o Penning con los cuales se controla la presión dentro de la cámara, estos vacuometros están controlados por el instrumento comercial COMBIVAC CM 31, que mide presiones en el rango de $1000 - 10^{-10}$ mbar. En cuanto a la temperatura se midió utilizando una termocupla Ni-CrNi.

3.1.3 Detalles técnicos y funciones.

Bomba Mecánica.

Bomba mecánica (Triback B, S4B), la función de esta bomba es la de iniciar la evacuación del gas dentro de la cámara, produciendo un primer vacío del orden $10^{-2} - 10^{-3}$ mbar.

Bomba Turbo-molecular.

Bomba turbo molecular (turbovac 151), la función de esta bomba es mejorar el vacío dentro de la cámara generando alto vacío del orden de $10^{-5} - 10^{-6}$ mbar.

Fuente de alimentación.

Fuente de DC con varias salidas que convierten la corriente alterna en continua a varios potenciales de salida 6 V, 8V, 12V,16V. que se utilizan para calentar el sustrato.

Fuente de Poder.

Generador de potencia, Hüttinger Pfg 300 Rf Generador (frecuencia 13.45 MHz) de 300 W, su función generar y mantener el plasma; va acompañado de una MATCHING BOX, que se encarga de que la señal sea limpia, llegue al target y no se refleje.

3.2 Proceso de la producción del recubrimiento.

3.2.1 Limpieza de los materiales.

La limpieza es una de las partes más importantes, ya que disminuye la presencia de impurezas en el recubrimiento resultante.

3.2.2 Limpieza de la cámara.

Se limpió cuidadosamente la parte interior dentro de la cámara, así como la empaquetadura que sella el sistema de tal manera que no haya fugas (problema grande ya que incorpora materiales extraños desde el exterior).

Se limpió y se revisó el cátodo ya que la presencia de cualquier polvo puede generar cortocircuito lo cual detendría la producción del recubrimiento antes de completarse.

Se limpió la ventana para mantener una buena visión del interior de la cámara para una correcta ubicación de los sustratos durante el recubrimiento.

3.2.3 Limpieza de los sustratos.

La limpieza de estos materiales es algo primordial ya que provee de buen contacto entre el sustrato y el recubrimiento, de no ser así se tendría una gran influencia de óxidos y grasas en los resultados encontrados. Como también problemas en la reproductibilidad de la película. A continuación se detalla la forma de tratamiento previo de cada sustrato.

(i) Muestra de Acero.

- Pulido sucesivamente con lijas de 120,220,280,400,800,1200 y1500.
- Pulido con abrasivo alúmina en polvo.
- Limpieza en cámara de ultrasonido con alcohol.

- Secado con aire.
- (ii) Muestra de vidrio.
 - Limpieza con alcohol.
 - Limpieza en ultrasonido.
 - Secado con aire.
- (iii) Muestra de silicio.
 - Limpieza con alcohol.
 - Limpieza con ácido fluorhídrico durante 5 min.
 - Limpieza en cámara de ultrasonido con alcohol.
- (iv) Láminas de acero con níquel.
 - Limpieza con alcohol.
 - Limpieza en cámara de ultrasonido

3.2.4 Ubicación de los sustratos.

Estos sustratos son colocados dentro de la cámara en un porta sustrato que se encuentra ubicado a 10 cm de altura sobre el target.

3.3 Blancos.

Los blancos son discos circulares de 75 mm de diámetro por 3 mm de espesor, constituyen en el material metálico que se desea incrustar dentro de la matriz de carbón, los metales utilizados son Titanio, Tantaló y Cromo.

3.4 Proceso de generación de vacío.

3.4.1 Vacío grueso.

Este primer vacío se consigue haciendo funcionar la bomba mecánica por unos cuantos minutos para extraer el gas del interior de la cámara, en los que la presión desciende hasta un valor aproximado de 10^{-2} mbar.

3.4.2 Alto vacío

Luego de que se haya generado un vacío del orden de 10^{-2} mbar. se enciende las 2 bombas turbomoleculares que se encuentran dispuestas en paralelo y ubicadas entre la bomba mecánica y la cámara, estas bombas generan un vacío mucho más alto llegando a una presión de 8×10^{-5} mbar en un lapso de aproximadamente 4 horas.

3.4.3 Desorción.

Es el proceso en el cual se evaporan materiales que se encuentran dentro de un sólido debido a que se incrementa la temperatura, para este proceso se calienta la cámara de tal manera que se alcance una temperatura de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ en el interior de la misma, el objetivo de esta etapa es acelerar la evaporación principalmente del agua presente en las paredes del interior de la cámara de vacío, si bien la presión en la cámara aumenta en un primer momento, esta disminuirá al enfriarse y así se tiene un ambiente mucho más limpio durante el proceso de recubrimiento. Luego se espera a que enfríe, a su vez la presión desciende a un valor promedio de $1 \times 10^{-5} - 8 \times 10^{-6}$ mbar.

3.5 Proceso de trabajo para recubrir.

El presente trabajo se ha dividido en 2 partes.

- Recubrimientos de DLC.
- Recubrimiento de Me-DLC.

3.5.1 Recubrimientos de DLC.

Los flujómetros, dispositivos que se utilizan para ingresar flujos de gases de manera eficaz, son afectados por la fuente de radiofrecuencia, haciendo variar su medida de flujo aleatoriamente, este mal funcionamiento nos obligó a usar las presiones parciales del argón y la del acetileno para la obtención de dichos recubrimientos.

El procedimiento realizado es como sigue.

1. Generamos vacío hasta una presión de fondo de 1×10^{-5} mbar.
2. Fijamos presión de acetileno 8.4×10^{-4} y de nitrógeno. 3.4×10^{-4} , luego cerramos completamente las válvulas.
3. Generamos plasma con argón y luego bajamos la presión dentro del plasma hasta 5.6×10^{-6} .

4. Limpiamos el target durante 2 min.
5. Ubicamos el sustrato sobre el target.
6. Abrimos la válvula de nitrógeno y hacemos una capa de 10 min de TiN a una temperatura de 500°C.
7. Cerramos la válvula de nitrógeno y se espera a que la temperatura baje.
8. Se realiza un recubrimiento de 5 min del metal utilizado.
9. Abrimos la válvula de acetileno y hacemos una capa de 15 min de DLC a la temperatura de 160 °C

Este es el procedimiento seguido para los recubrimientos hechos sobre el acero, para los recubrimientos realizados sobre vidrio, se hizo los mismos pasos evitando el 6 ,7 y 8.

Material	Presión fondo (mbar)	Presión nitrógeno (mbar)	Presión mixta (mbar)	Presión acetileno (mbar)	Potencia de la fuente.	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
TiN	1×10^{-5}	3.5×10^{-4}	5.6×10^{-6}	-	300 V	500°C	10
DLC	1×10^{-5}	-	5.6×10^{-6}	8.4×10^{-4}	100 W	160°C	20 min

Tabla 3. Condiciones utilizadas para la producción de recubrimientos con carbón.

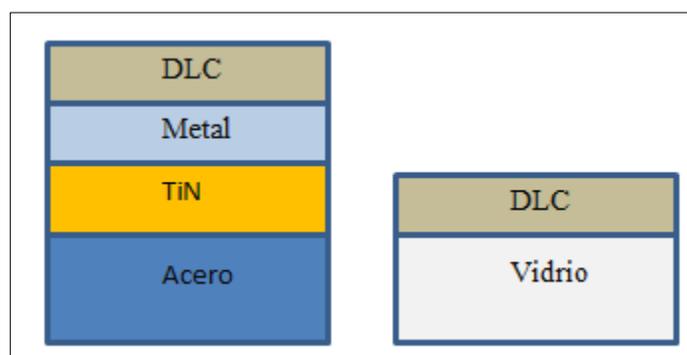


Figura 16. Forma final del recubrimiento de la primera etapa.

3.5.2 Recubrimientos de Me-DLC.

3.5.2.1 Búsqueda de parámetros para recubrir Me-DLC.

En esta parte se realiza un trabajo de exploración en el cual se busca encontrar parámetros de recubrimiento que sean óptimos para la obtención de partículas metálicas dentro de la matriz de carbón.

El uso de medidores de flujo durante el proceso de recubrimiento, si bien sigue siendo imposible, sin embargo gracias al uso de estos y teniendo en cuenta valores de flujo de previas publicaciones nos ayudaron a tener un punto de partida, se fijó estos flujo y se midió la presión que estas generaban así llegue a una conclusión preliminar en la cual si uso una presión de argón de 5.9×10^{-3} mbar, el valor de acetileno debería oscilar hasta un valor máximo de 6×10^{-4} mbar, para lograr obtener recubrimientos de DLC con incorporaciones metálicas.

Para asegurar esto, sobre sustratos de vidrio y láminas de acero con níquel, se realizó recubrimientos usando un valor fijo de presión de argón e incrementando gradualmente la presión de acetileno para cada recubrimiento. Luego fueron analizados por AES (Espectroscopia de Electrones Auger).

El proceso de recubrimiento se realizó de la siguiente manera, utilizando los targets de titanio y cromo.

- Primero se llega a un vacío de 1×10^{-5} mbar. por el proceso mencionado anteriormente.
- Con un valor fijo de potencia de la fuente de 150W.
- Antes de cada recubrimiento se procedió a fijar un valor de presión de acetileno entre (–) y 6×10^{-4} donde la línea significa no ingreso del gas acetileno.
- Ingresamos argón y generamos plasma, luego del cual se fija una presión de fondo de 5.9×10^{-3} mbar.
- Abrimos la válvula de acetileno, se espera un minuto a que se estabilice el flujo.
- Movemos el sustrato sobre el blanco y se recubre con el material.

Material	Ti DLC1	Ti DLC2	Ti DLC3	Ti DLC4	Ti DLC5
Presión acetileno $\times 10^{-4}$ mbar	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0

Tabla 4. Condiciones del recubrimiento realizado para el titanio con una potencia de 150W.

Material	Cr DLC0	Cr DLC1	Cr DLC2	Cr DLC3	Cr DLC4	Cr DLC5	Cr DLC6
Presión acetileno $\times 10^{-4}$ mbar	-----	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0

Tabla 5. Condiciones del recubrimiento para el cromo con una potencia de 120W.

Los resultados se mostrarán más adelante.

3.5.2.2 Producción de recubrimientos de Me-DLC.

Utilizando los resultados de la parte anterior se recubren los sustratos con el fin de poder caracterizar dichos recubrimientos.

El procedimiento es muy similar a las partes anteriores sin embargo ya que se utiliza acero, se le agrega una capa de 2 min del material utilizado, para mejorar su adherencia al sustrato. El recubrimiento final es esquematizado a continuación.

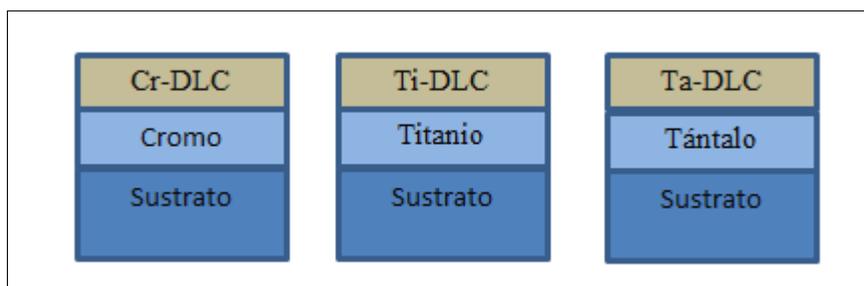


Figura 17. Forma final del recubrimiento de la de Me-DLC.

Las condiciones utilizadas en esta parte se detallan a continuación para cada material, cabe resaltar que todas han sido realizadas usando una potencia de 120W, y no se ha calentado el sustrato sin embargo su temperatura ha variado 24°C – 60 °C, debido al incremento de temperatura generado por el plasma durante el recubrimiento.

Presión de acetileno	Recubrimiento con cromo	Recubrimiento con titanio	Recubrimiento con tántalo
-----	Cr-DLC-A	Ti-DLC-A	Ta-DLC-A
0.5×10^{-4}	Cr-DLC-B	Ti-DLC-B	Ta-DLC-B
1.0×10^{-4}	Cr-DLC-C	Ti-DLC-C	Ta-DLC-C
1.5×10^{-4}	Cr-DLC-D	Ti-DLC-D	Ta-DLC-D
2.0×10^{-4}	Cr-DLC-E	Ti-DLC-E	Ta-DLC-E
2.5×10^{-4}	-----	----	Ta-DLC-F

Tabla 6. Nomenclatura de los recubrimientos para la producción de Me-DLC.

CAPITULO 4

4 Resultados Experimentales.

En este capítulo se muestran nuestros resultados experimentales y hacemos una breve discusión de los mismos.

4.1 Resultados de los recubrimientos de DLC.

Las muestras analizadas en esta parte son recubrimientos delgados realizados sobre acero circular.

4.1.1 Difracción de Rayos X

Estos materiales han sido indexados de manera comparativa con patrones de difracción en otras publicaciones. El ángulo 2θ para el cual la intensidad es observada, puede ser asignado su respectivo material (TiN, TiCx, TaC, etc), del ancho medio del pico, conseguimos información del tamaño promedio del cristal.

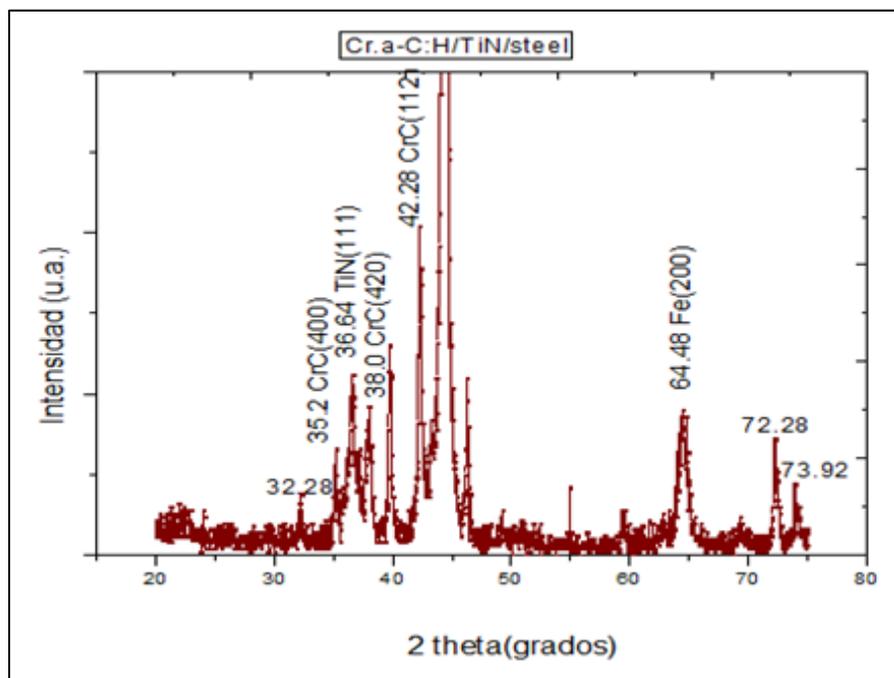


Figura 18. Difractogramas de la muestra Cr-DLC.

En este difractograma se pudo notar la formación de cristales debido a los materiales TiN, cuya dirección de crecimiento preferencial es la (111) correspondiente al ángulo $2\theta = 36.64$ y el de cristales de CrC de estructura fcc cuya dirección de crecimiento preferencial es la (112) cuyo ángulo $2\theta = 42.285$, aunque también tiene otras direcciones de crecimiento (400) en $2\theta = 35.2$ y (420) en $2\theta = 38.0$. así como los picos que pertenecen al sustrato Fe(200). Hay algunos picos que no se ha logrado identificar, pero que podrían ser de materiales carbón-nitrogenados.

El pico de TiN era esperado ya que se ha hecho una capa intermedia con este material; del ancho de la señal es posible calcular el tamaño del cristal.

El tamaño promedio del cristal de CrC obtenido. $L=26,54$ nm.

El tamaño promedio del cristal de TiN obtenido. $L=24.6$ nm.

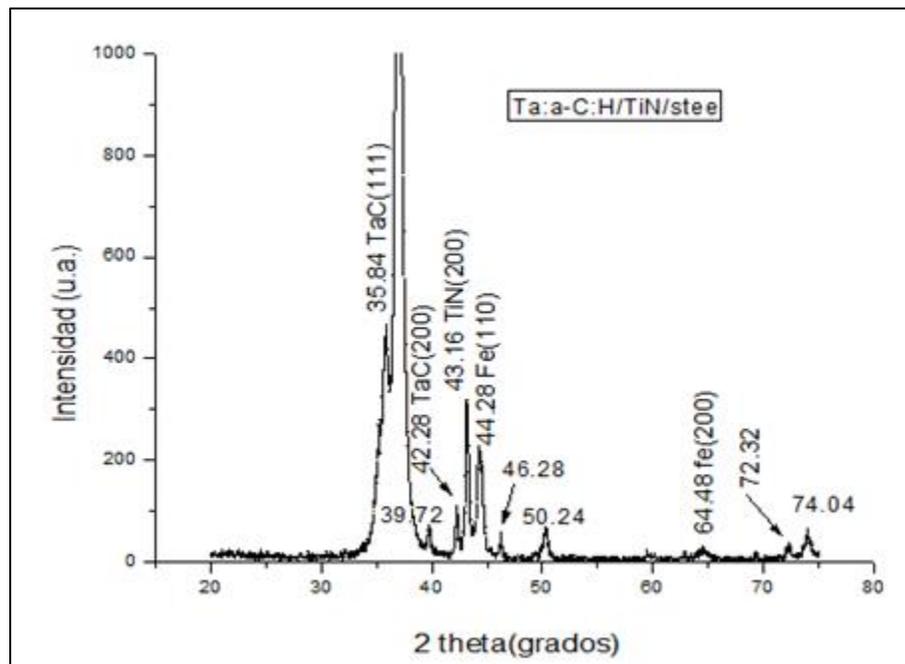


Figura 19. Difractograma de la muestra Ta-DLC.

Realizando un tratamiento parecido al anterior para este recubrimiento, y por comparación se nota que el material ha crecido formando carburos habiéndose formado el TaC también con estructura fcc, cuya dirección preferencial de crecimiento es la (111), nuevamente el

pico de TiN cuya dirección de crecimiento preferencial es el (200) aunque de ser la dirección de crecimiento la (111) esta apantallada por el otro pico muy grande.

Para el TaC tiene su pico principal de difracción en $2\theta = 35.84$ cuyo tamaño de cristal calculado es de 10.19 nm.

Para el TiN con pico en $2\theta = 43.16$ se tiene un tamaño de cristal de 35.5 nm.

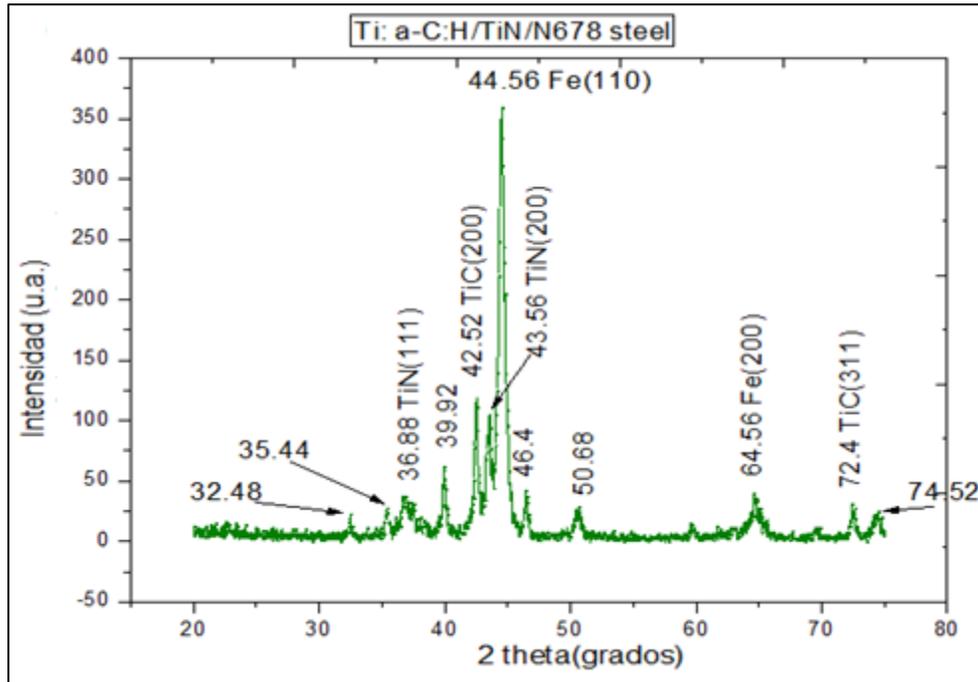


Figura 20. Difractograma de la muestra Ti-DLC

Este espectro muestra los picos de TiN, cuyo pico máximo se encuentra en $2\theta = 43.56$ el cual tiene la dirección de crecimiento preferencial (200) al igual que el caso anterior; y también la formación de TiC de estructura fcc cuya dirección de crecimiento preferencial es la(200) que se encuentra en $2\theta = 42.52$.

Los resultados de tamaño promedio del cristal obtenido para el TiC es 34.08 nm. y para el TiN un tamaño de 23.8 nm.

Las condiciones en las que ha sido producido este recubrimiento son las mismas por lo que se esperaba tamaños similares, a excepción de la muestra en el espectro Ta-DLC tienen un tamaño casi similar

En todos estos recubrimientos notamos la formación de carburos metálicos.

	Ta-DLC	Cr-DLC	Ti-DLC
TiN	35.5 nm	24.6 nm	23.8 nm
TiC	-	-	34.1 nm
CrC	-	26.54 nm	-
TaC	10.19 nm	-	-

Tabla 7. Resumen de tamaños promedio del cristal obtenido del ancho de los picos de los difractogramas.

Hay algunos picos que no se lograron identificar, los cuales de acuerdo a podrían ser picos de estructuras TiCN.

4.1.2 Espectroscopia Raman.

Estos espectros han sido medidos en la Universidad Nacional de Ingeniería, con el microscopio Raman marca XPLORA ONE, el cual cuenta con 2 láseres monocromáticos. Para este estudio se ha utilizado el láser verde de longitud de onda 532 nm. El equipo (sistema de conteo de fotones) trabaja a una temperatura de -60°C , lleva incorporado un microscopio para poder enfocar bien la muestra; hace un barrido desde 100 cm^{-1} – 3500 cm^{-1} .

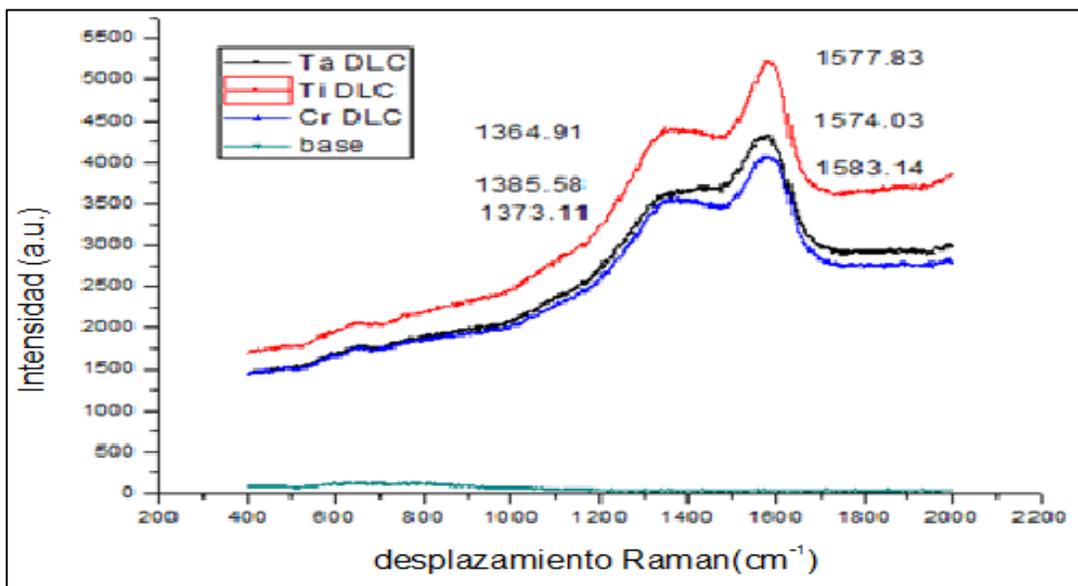


Figura 21. Espectros Raman de los recubrimientos realizados sobre acero en el intervalo $400\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$.

Los espectros mostrados en la figura 21, se puede distinguir los 2 picos pronunciados, uno alrededor de 1350 cm^{-1} y el otro alrededor de 1580 cm^{-1} comúnmente denominadas bandas D(desorden) y G(grafito) respectivamente T. Burinprakhon [23]. Los tres recubrimientos presentan espectros parecidos.

Estas bandas son el resultado de haber excitado las moléculas de carbón con hibridación sp^2 ya que la energía del haz no logra hacerlo para el enlace sp^3 propio del diamante.

El valor de I(D)/I(G) en varias publicaciones muestran que se relaciona con la cantidad de hibridación sp^3 presente en el material estudiado en Robertson et al [18,19,24]; mientras más enlace sp^3 posea, el valor de I(D)/I(G) tiende a ser muy pequeño casi cero.

Material	Posición banda G(cm^{-1})	I(D)/I(G)	% sp^3
Cr-DLC	1583.14	2.30	<0.10
Ti-DLC	1577.83	2.58	<0.20
Ta-DLC	1574.3	2.71	0.23

Tabla 8. Resultados luego de analizar los espectros Raman.

En la tabla 8 se resumen los datos obtenidos luego de analizar los espectros, notamos como para los 3 recubrimientos se tiene un valor parecido de ID/IG con lo cual podemos decir que los materiales recubiertos presentan mucha similitud en su superficie.

La cantidad de enlace sp^3 en dicho recubrimiento es pequeño con lo cual podemos afirmar que se ha recubierto DLC suaves del tipo a-C:H. una forma de notar si el material presenta enlaces tipo C-H es mediante la pendiente de la línea de base primeramente hecha. mientras mayor sea la pendiente, hay mucha más presencia de hidrogeno esto se debe a que al formarse el enlace C-H la fluorescencia aumenta [25].

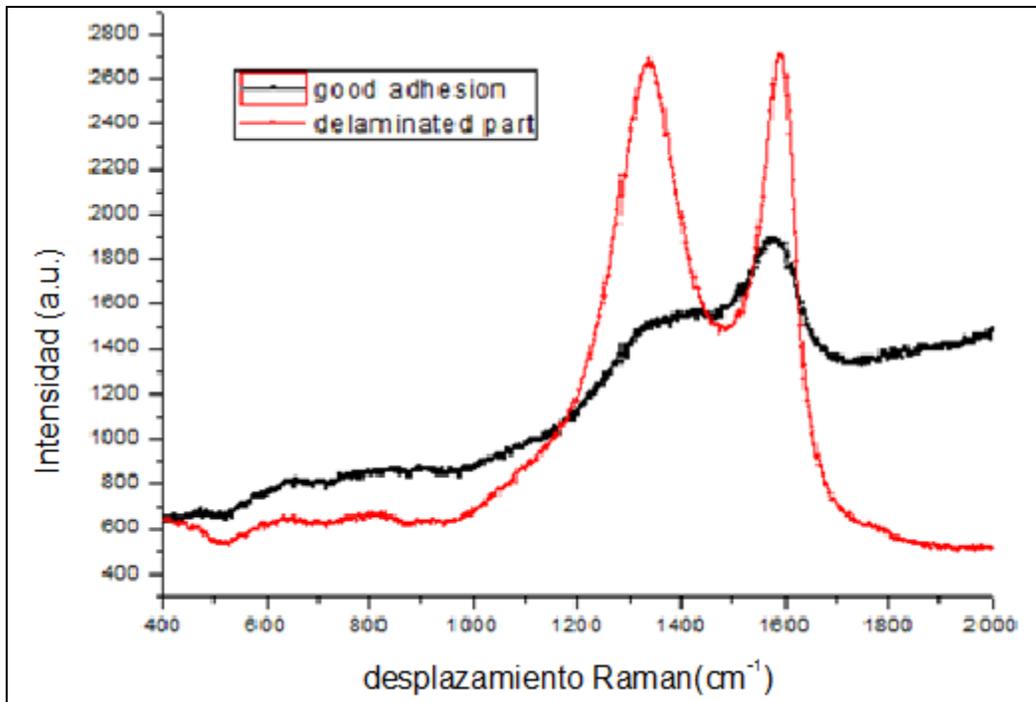


Figura 22. Espectro Raman para una muestra de Ti-DLC con una parte bien adherida y otra mal adherida.

En la producción de los recubrimientos, varios de estos se desprendían del sustrato y/o rompían, de tal manera que se realizó un análisis Raman de la diferencia de estos recubrimientos. en la figura 22 de muestra el espectro Raman. Claramente en la imagen hay dos patrones totalmente diferentes , el de color negro es propio de los DLC mientras que la de color roja de un material muy parecido al grafito, ya que este último tiene dos picos pronunciados uno en 1580 cm^{-1} y el otro en 1350 cm^{-1} .

Luego del análisis se obtiene que.

Material	Posición I(G)	I(D)/I(G)	% sp ³
Bien adherido	1570	1.67	<0.20
Mal adherido	1585	2.68	<0.10

Tabla 9. Resultados del para muestra bien y mal adheridas.

El porcentaje de enlace sp³ se ha obtenido de la comparación con los datos mostrados en el trabajo de Ferrari [17], estos resultados indican que este material es a-C.

4.1.3 Micro-Indentacion Vickers.

Esta medición se realizó en el laboratorio de Sputtering en la universidad Nacional de Ingeniería, se utilizó el microdurometro Buehler con cargas de 10 gf y 50gf (correspondientes a fuerzas de $9.81 \times 10^{-2} N$ y $4.9 \times 10^{-1} N$), sin embargo el resultado de aplicar estas cargas fue que rompió la película y la huella no pudo ser identificada

Para una carga de 5gf si se logró observar la huella dejada por el indentador, dando los siguientes resultados.

Material	Dureza Vickers(VH)
Cr-DLC	1724
Ti-DLC	1013
Ta-DLC	1724
Acero N678	800

Tabla 9. Resultados de Identacion vickers para una carga de 5gf.

Los resultados obtenidos nos corroboran que se trata de recubrimientos suaves, cuya presencia de enlaces fuertes es pequeña. Aun así el recubrimiento mejoró la dureza del sustrato.

Sería bueno realizar una nano-identacion de estos materiales con el fin de saber con exactitud la dureza del recubrimiento ya que en los casos como el nuestro donde el recubrimiento es muy fino suele influir el sustrato.

4.1.4 Espectroscopia UV visible.

Se realizó un análisis de la transmitancia, a los recubrimientos solo con DLC, no se ha agregado material adherente. Las películas fueron recubiertas sobre láminas de vidrio (portaobjetos).

Los resultados se muestran a continuación.

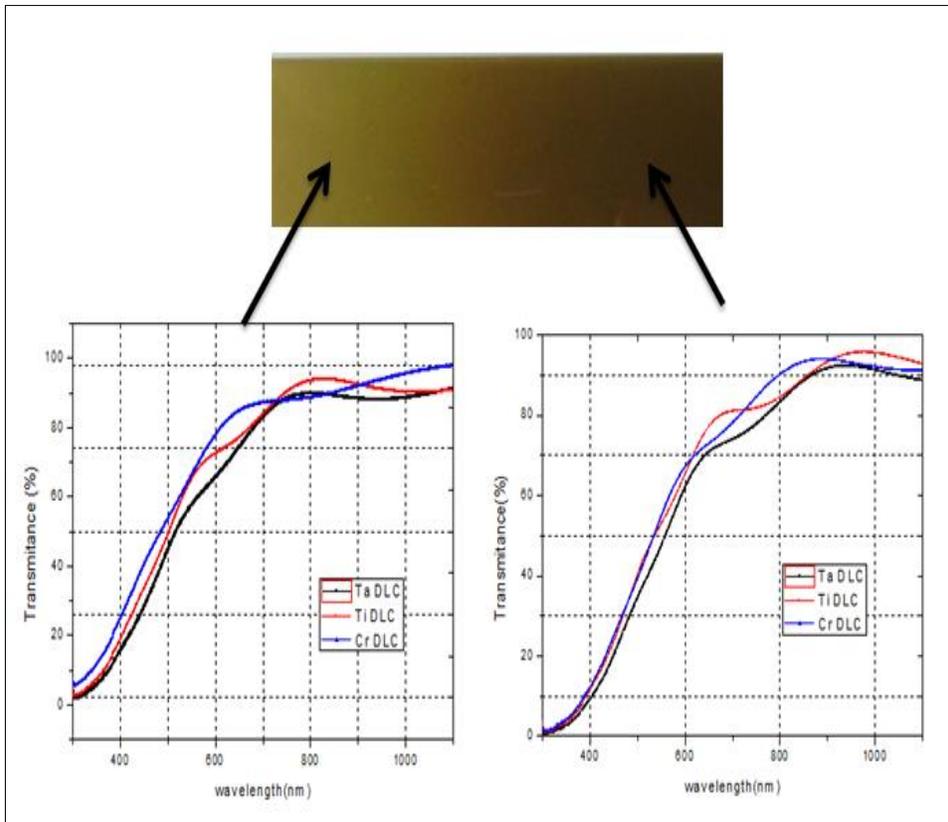


Figura 23. Espectros de transmitancia de las muestras para los tres recubrimientos sobre disco de acero.

Luego de un tratamiento por el método de Swaneapol como el hecho en S. Ilican [21], T. Burinprakhon [22], se muestran los resultados en la tabla 10.

Material.	Espesor.	Índice de refracción	Tasa de crecimiento
Ta-DLC	677 nm	1.523	34 nm/min
Cr-DLC	655 nm	1.522	33 nm/min
Ti-DLC	706 nm	1.525	35 nm/min

Tabla 10. Resultados de parámetros obtenidos analizando los espectros de transmitancia.

Cabe recalcar que se ha usado un valor de 1.52 de índice de refracción para el vidrio [21].

4.1.5 Análisis superficial.

Estas muestras fueron enviadas a Alemania para que se realice un análisis superficial sin embargo los resultados mostraron que no había presencia de partículas metálicas en la superficie del recubrimiento. Por lo que suponemos que se ha recubierto solo materiales de DLC tipo carbón amorfo.

4.1.6 Conclusiones de esta primera parte del trabajo.

- El espesor de las películas de carbón obtenidas en esta etapa preliminar de recubrimiento, son casi similares, con un espesor entre 655 nm -706 nm, todas calculadas para dos máximos de transmitancia, dando una tasa de crecimiento de 33-35 nm/min. datos que se asemejan a los obtenidos por Bewilogua en [7].
- Los espectros de rayos X muestran la formación de carburos metálicos en el recubrimiento sin embargo por otra espectroscopia (xps) se muestra la ausencia de material metálico en la superficie. Con lo que se concluye que los Carburos se habrían formado en la capa intermedia de adherencia.
- Los espectros Raman muestran patrones tipo DLC y su análisis nos dice que se trata de materiales de carbono amorfo pobres en enlace sp^3 característico de materiales suaves.
- La micro-indentación corrobora los resultados obtenidos por caracterización Raman, arrojando valores de dureza bajos. Característico de materiales suaves con gran presencia de enlace sp^2 .
- La razón más probable para no lograr ingresar átomos metálicos dentro de la matriz de carbón, es la contaminación del blanco (ver figura 30) ya que se encontraba notoriamente con una capa de carbón sobre este, difícil de remover incluso realizando el proceso de evaporación iónica.

4.2 Resultados para los recubrimientos con Me-DLC.

4.2.1 Fase de exploración para obtener Me-DLC.

Los resultados analizados en esta parte del trabajo son realizados por espectroscopia de electrones Auger, realizadas a las muestras (láminas de acero y níquel), ya que en la parte anterior no se logró incorporar partículas metálicas en la matriz de carbón. Para esta parte se realizó un barrido en presión de acetileno desde no ingresar este gas hasta un valor de 6×10^{-4} para lograr dicho objetivo.

4.2.1.1 Espectroscopia de electrones Auger.

Estos espectros brindan información cualitativa y semi-cuantitativa de los elementos que componen la superficie del recubrimiento, Estos espectros se obtuvieron en el Laboratorio de Sputtering, de la Universidad Nacional de Ingeniería, han sido realizados para las muestras cuando se utilizó el titanio como blanco.

Los espectros Auger se muestran a continuación.

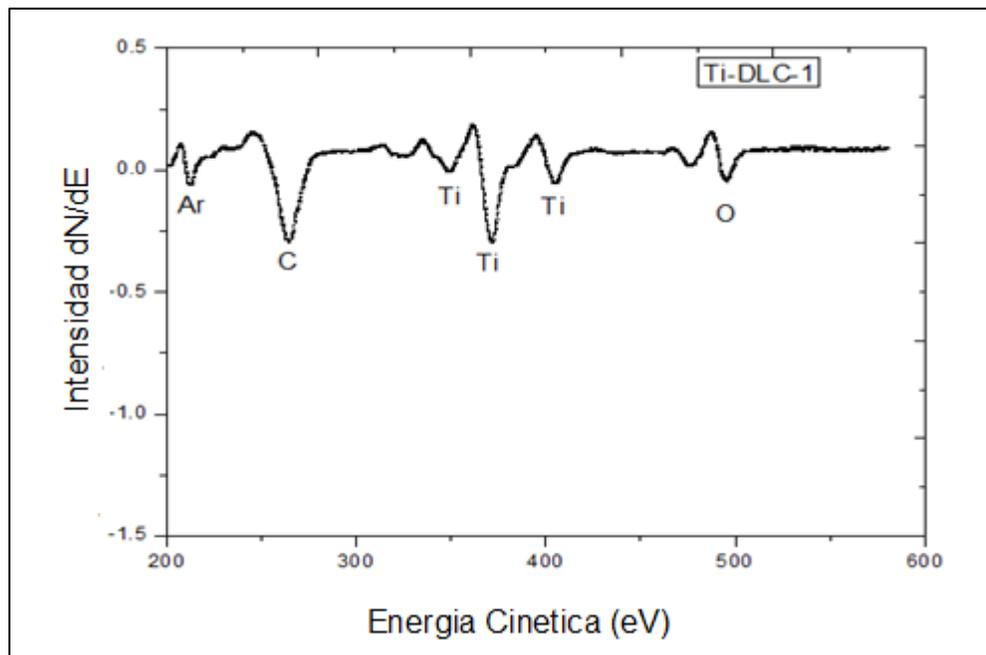


Figura 24. Espectro Auger para la muestra Ti-DLC-1.

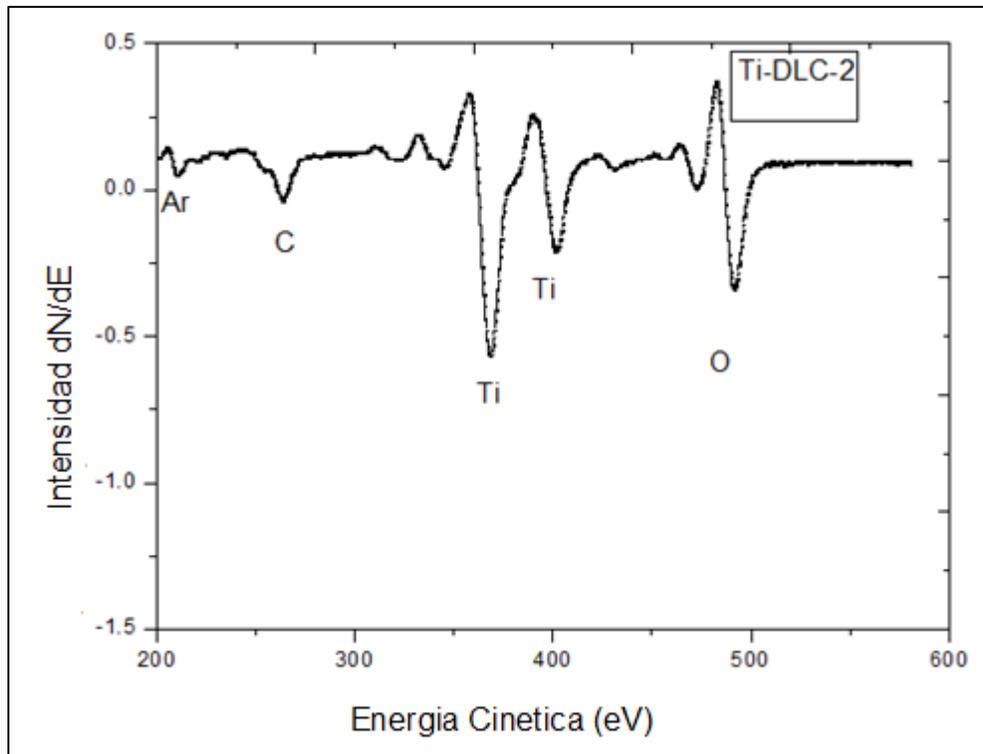


Figura 25. Espectro Auger para la muestra Ti-DLC-2.

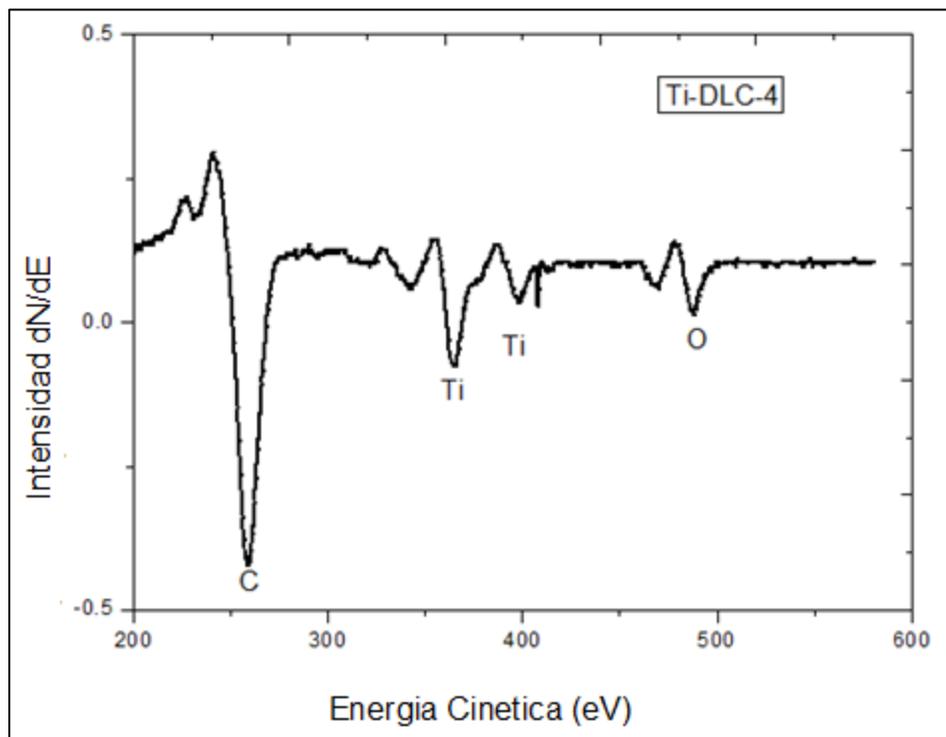


Figura 26. Espectro Auger para la muestra Ti-DLC-3.

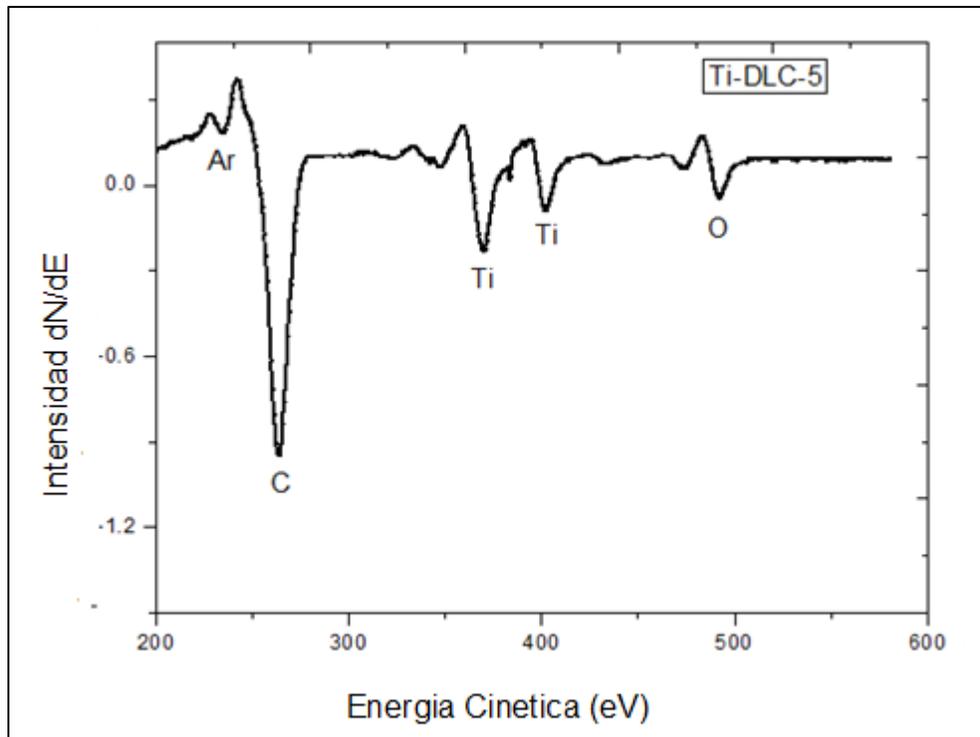


Figura 27. Espectro Auger para la muestra Ti-DLC-4.

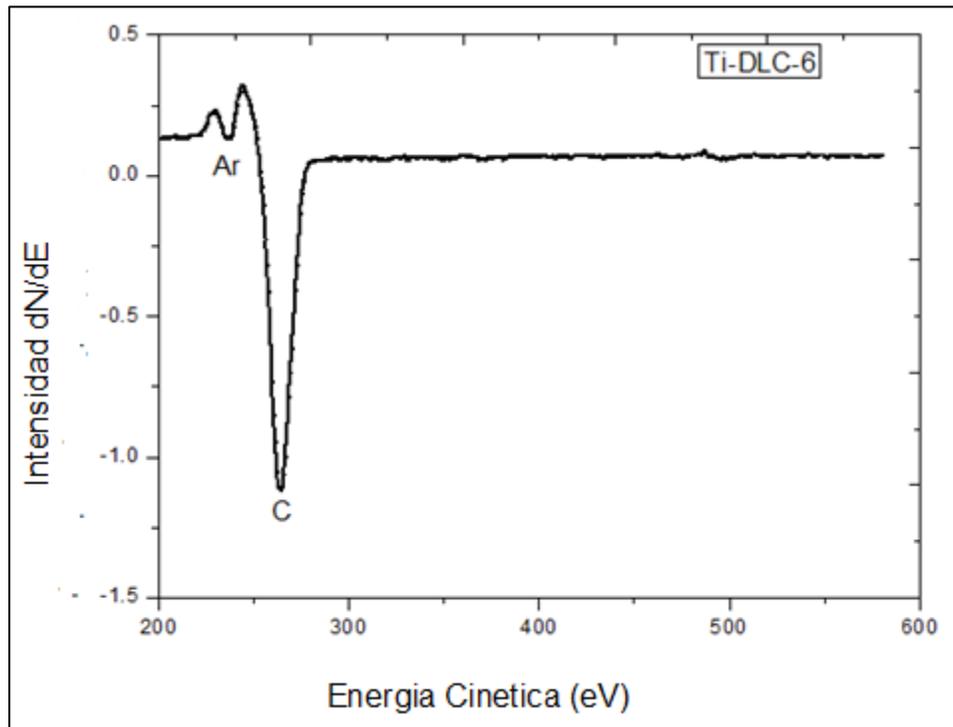


Figura 28. Espectro Auger para la Muestra Ti-DLC-5.

El análisis cualitativo de estos espectros, se llevó a cabo mediante la comparación de estos con espectros de patrones estándares. En cuanto al valor de la energía cinética, hay una ligera variación con respecto a la posición de los picos estándares, debido a los diferentes enlaces que estos forman con los otros átomos [15], ya que los materiales estándares son en su gran mayoría compuestos formados por un solo elemento.

Para el análisis cuantitativo de estas muestras se analizaron con las formulas siguientes.

$$S(x) = \frac{I_x^{est}}{K_x I_{Ag}^{est}}$$

$$C(x) = \frac{I_x / S_x}{\sum_i I_i / S_i}$$

en donde I_x^{est} e I_{Ag}^{est} son los valores pico-pico principales

de los patrones estándares del elemento x y el otro es el perteneciente a la plata, I_x es el valor pico-pico obtenido de los espectros obtenidos, $s(x)$ es la sensibilidad relativa entre cualquier elemento x y la plata, K_x es el factor de escala entre el espectro del espécimen y la plata, y $C(x)$ es la concentración del elemento x. usando estas dos fórmulas y la información de los espectros, obtenemos concentraciones, las cuales se muestran en la figura29.

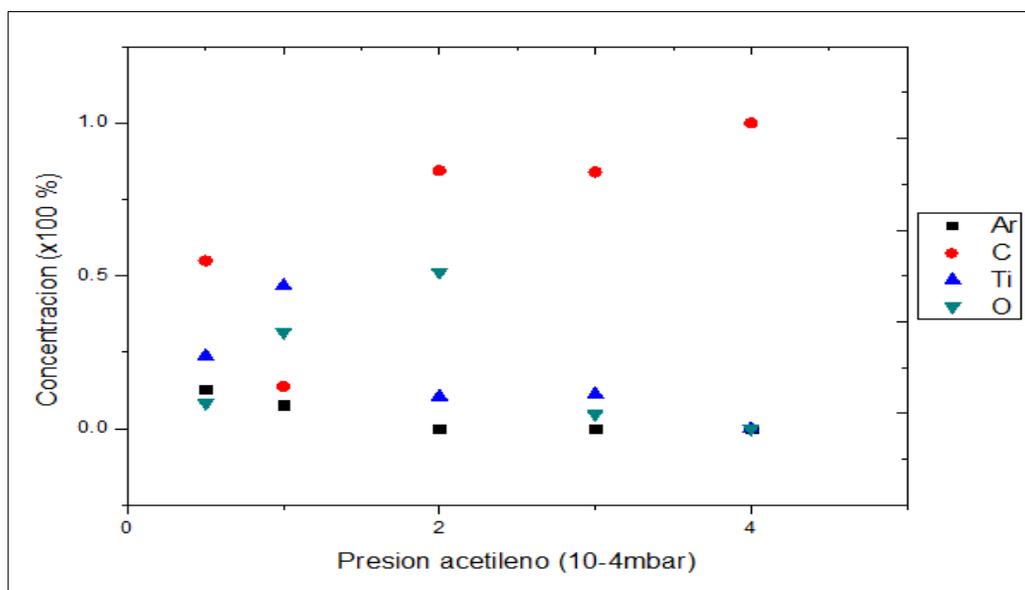


Figura 29. Comparación de la concentración de elementos en la superficie del recubrimiento conforme se aumenta la cantidad de acetileno.

Se puede observar como la cantidad de titanio disminuye con el aumento de acetileno, esto se debe uno al exceso de carbono en la cámara y a que el acetileno recubre el blanco mucho más rápido al que este se evapora, por lo que el proceso de evaporación iónica se lleva a cabo a la película de carbono que esta sobre el blanco, resultando al final de la experiencia en un target envenenado como el mostrado a continuación para una presión de acetileno elevada.



Figura 30. Imagen de un blanco muy contaminado.

La cantidad de metal presente en el recubrimiento es escaso cuando se ingresa una cantidad de acetileno de 3×10^{-4} desapareciendo para valores superiores, tener en cuenta que este análisis se ha hecho con una fuente de 150W.

También se realizó un recubrimiento sin abrir la válvula del acetileno, este recubrimiento fue solo usando el blanco de cromo, el resultado por espectroscopia de electrones Auger mostró la presencia de Cromo, Oxígeno y Carbono; la posible explicación para que aparezcan estos elementos son la contaminación de la cámara, cuando se utiliza el acetileno y al disociarse este se adhiere a la cámara, dichos átomos son evaporados en el proceso de desorción del recubrimiento siguiente, el oxígeno siempre está presente en el recubrimiento ya que es muy difícil de eliminar.

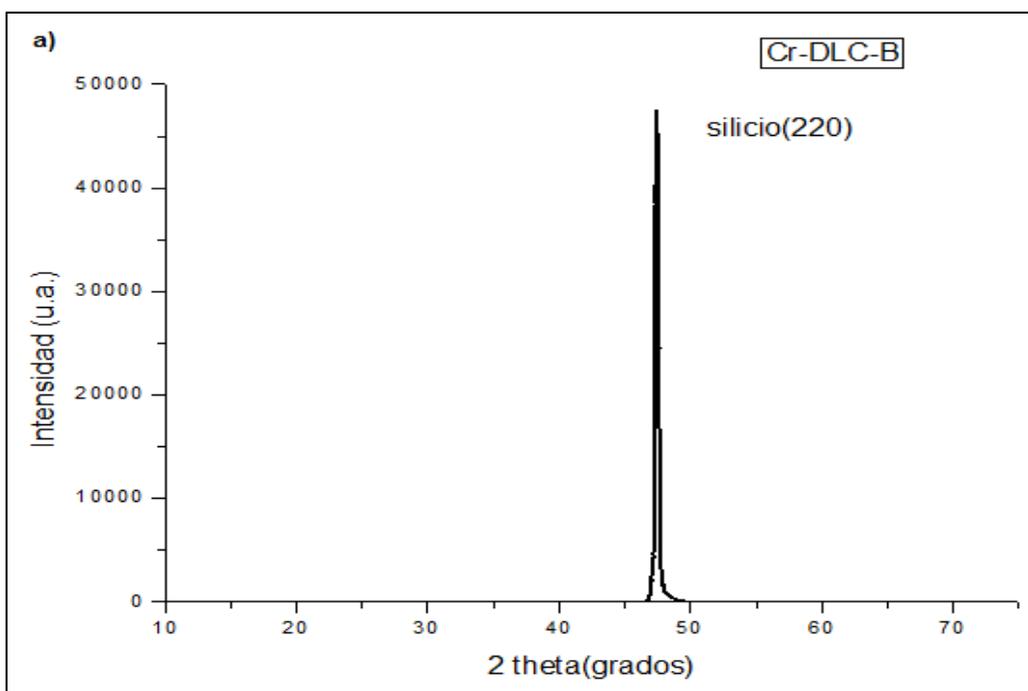
4.3 Fase de producción de recubrimientos Me-DLC.

Teniendo en cuenta los parámetros encontrados anteriormente, se procedió a realizar los recubrimientos de Me-DLC, una vez producidos, los resultados se muestran a continuación.

4.3.1 Difracción de Rayos X.

El análisis llevado a cabo aquí es por medio de difracción de rayos X, analizándose para un total de 6 muestras, 2 muestras por material recubierto; estas muestras han sido las recubiertas usando presiones de acetileno de 0.5×10^{-4} mbar. y 2×10^{-4} mbar.

4.3.1.1 Recubrimientos con Cr-DLC.



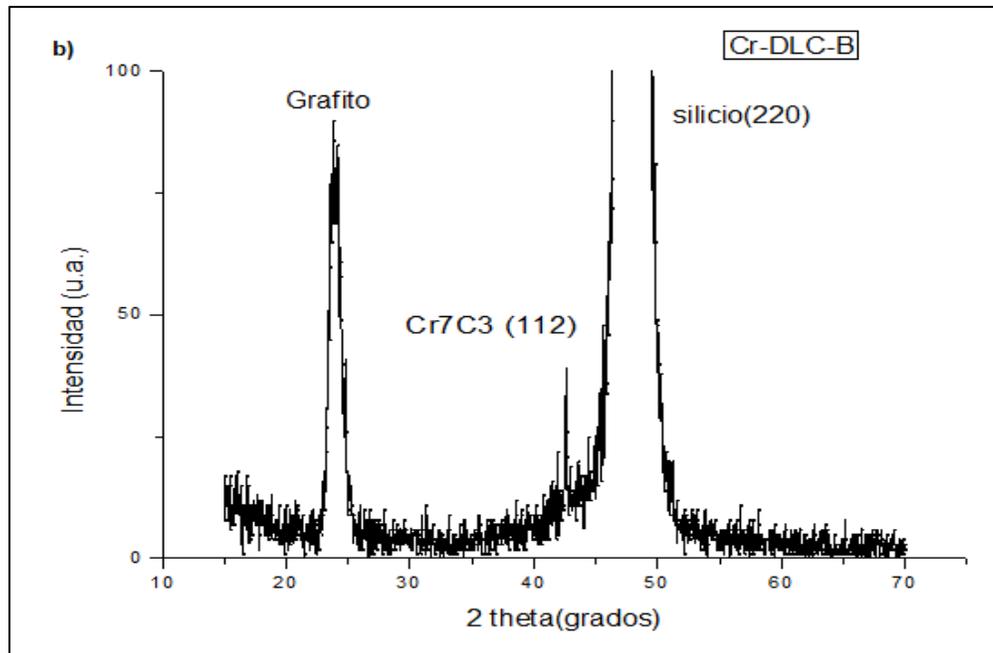


Figura 31. Patrón de rayos X para la muestra Cr-DLC-B, a) sin reajustar el eje “Y” y b) mostrando el espectro reajustado el eje “Y”.

Lo primero que hay que señalar es que las gráficas están ajustadas en el eje y para poder observar los picos, ya que el pico de silicio es muy intenso y hace difícil la apreciación del resto.

El análisis usando el software sugiere la presencia de 2 estructuras, el grafito y el CrC_x cuya dirección de crecimiento preferencial es (112).

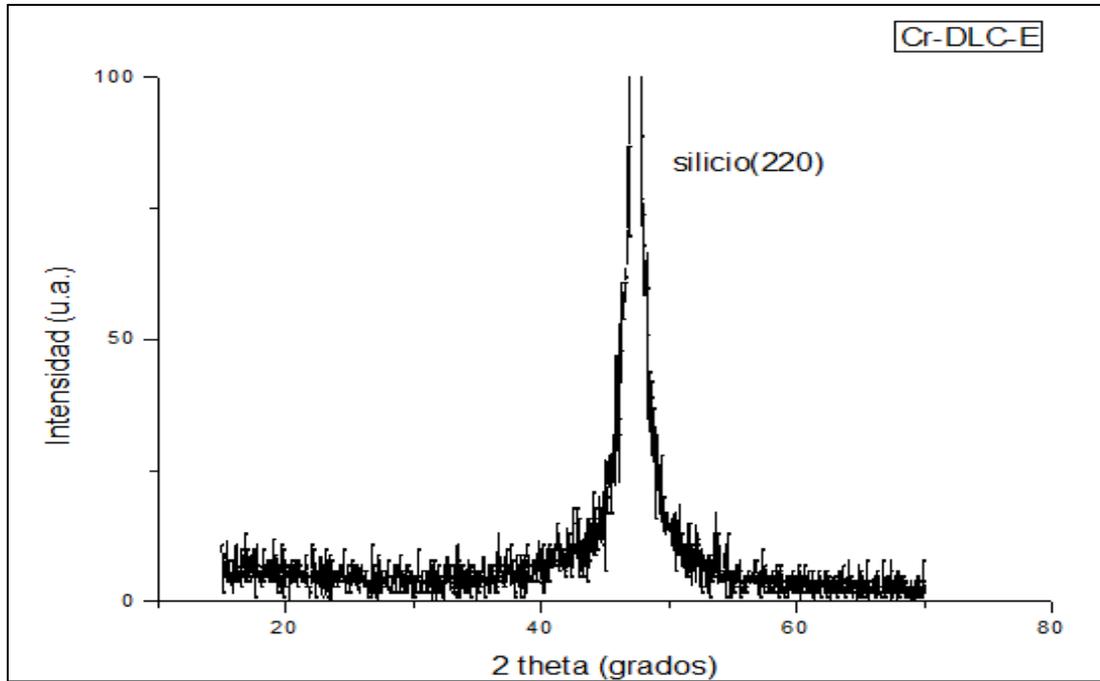
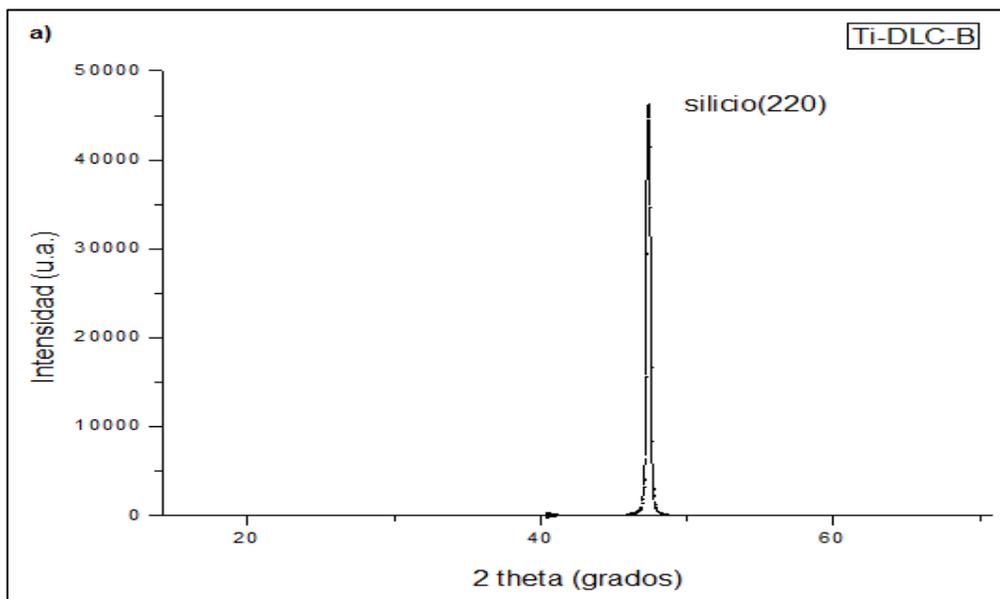


Figura 32. Patrón de rayos X para el recubrimiento Cr-DLC-E.

La principal novedad entre este patrón y el anterior es que la presencia del cristal de grafito y la del cristal Cr_7C_3 han desaparecido, lo que quiere decir que nuestro recubrimiento es más amorfo, según Lewin [26], al aumentar la concentración de acetileno a más del 75% el recubrimiento se vuelve amorfo; notamos que el pico de silicio no es tan intenso como en el caso anterior.

4.3.1.2 Recubrimientos con Ti-DLC.



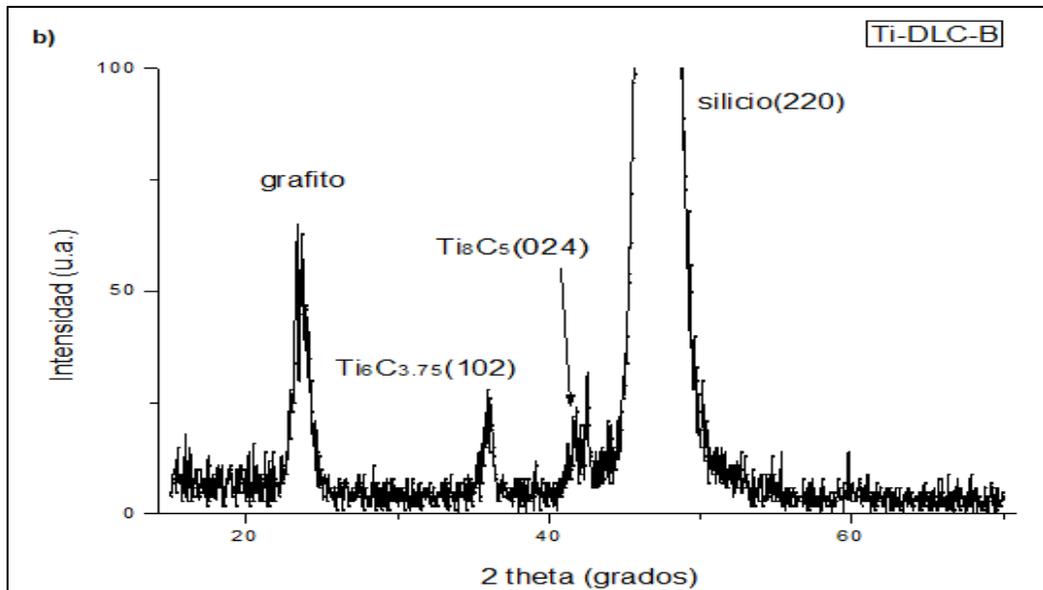


Figura 33. Patrón de rayos X para la muestra Ti-DLC-B a) sin ajustar valores en el eje Y y b) ajustando valores del eje Y para observar otros picos.

Al igual que para el espectro anterior, se tiene que ajustar el intervalo para el eje Y para poder apreciar los picos. El software utilizado, sugiere la formación del cristal de grafito en $2\theta = 23.72$, como se puede observar en la imagen 33. También se forman carburos metálicos el Ti_xC_y , donde el software utilizado nos sugiere la formación de $Ti_6C_{3.75}$ cuyo plano de crecimiento preferencial es el (102), y la de otra fase cristalina perteneciente al cristal de Ti_8C_5 cuyo plano de crecimiento preferencial es el (024). También aparece el pico debido al silicio.

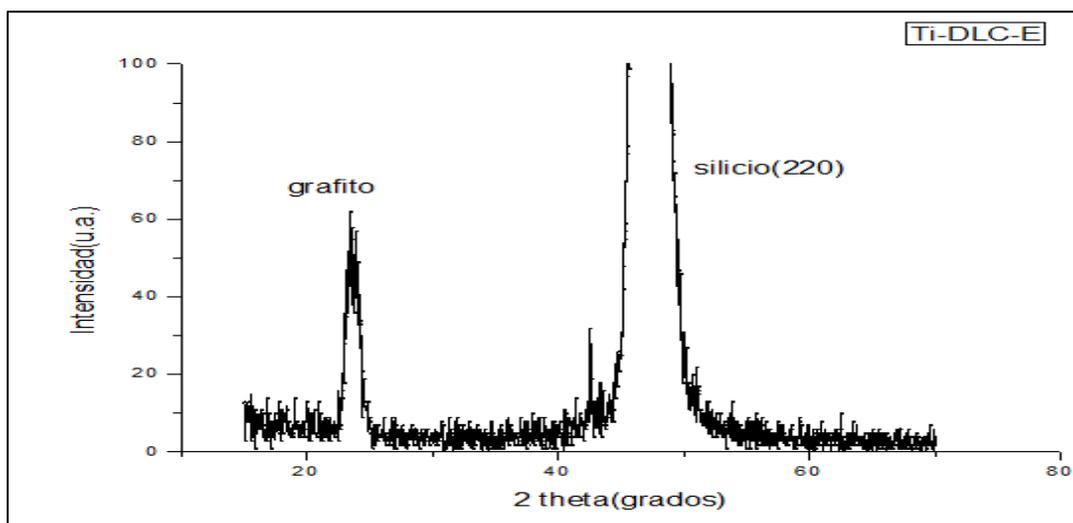


Figura 34. Patrón de rayos X de la muestra Ti-DLC-E.

En el espectro de la figura 34, como lo sugiere el software utilizado, aún se conserva la fase de grafito y las fases de Ti_xC_y han desaparecido, debido a la alta presencia de carbono, los átomos de titanio no son suficientemente numerosos para lograr formar los cristales de TiC.

4.3.1.3 Recubrimientos con Ta-DLC.

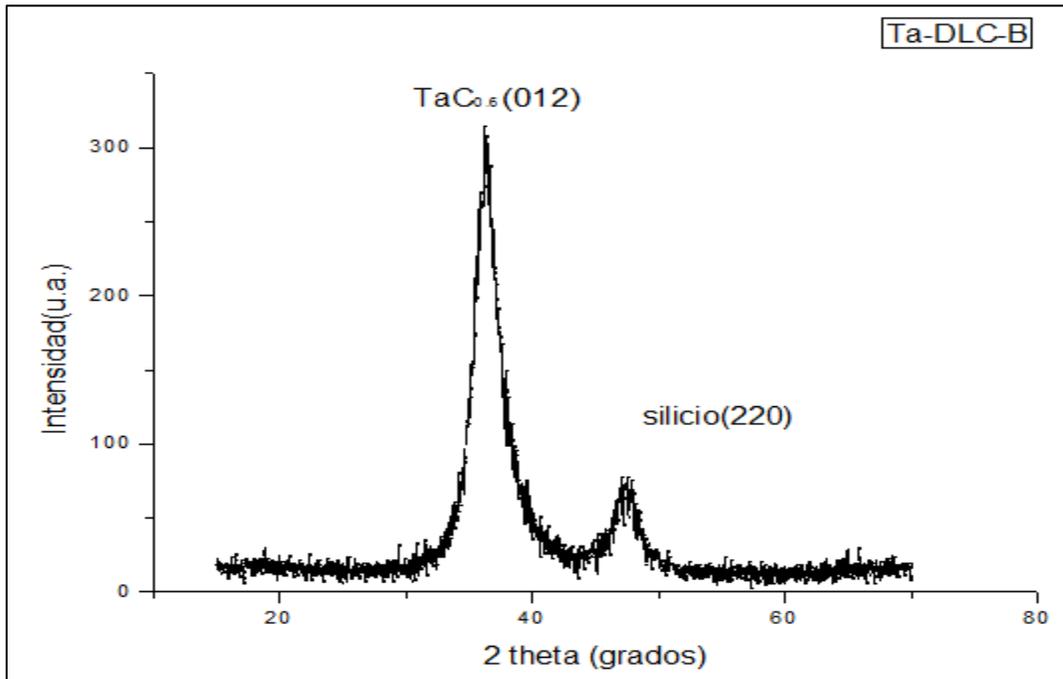


Figura 35. Patrón de rayos X para el material Ta-DLC-B.

Este espectro es muy interesante en primer lugar se ve que el pico correspondiente al silicio no es tan intenso como en los casos anteriores posiblemente se deba a la atenuación de los rayos X por el Tántalo, cuyo número atómico es 73, o por el compuesto TaC_x ; aparece una estructura cristalina TaC_x . El software utilizado sugiere la formación de la estructura cristalina $TaC_{0.6}$ entre $2\theta = 33 - 39$. se le ha asignado el pico con mayor intensidad correspondiente a la dirección de crecimiento (012); la posible agrupación de todos estos picos en uno solo podría ser el resultado de que los cristales no son uniformes, ya que la longitud de enlace varía en el recubrimiento información aportada por espectroscopia Raman.

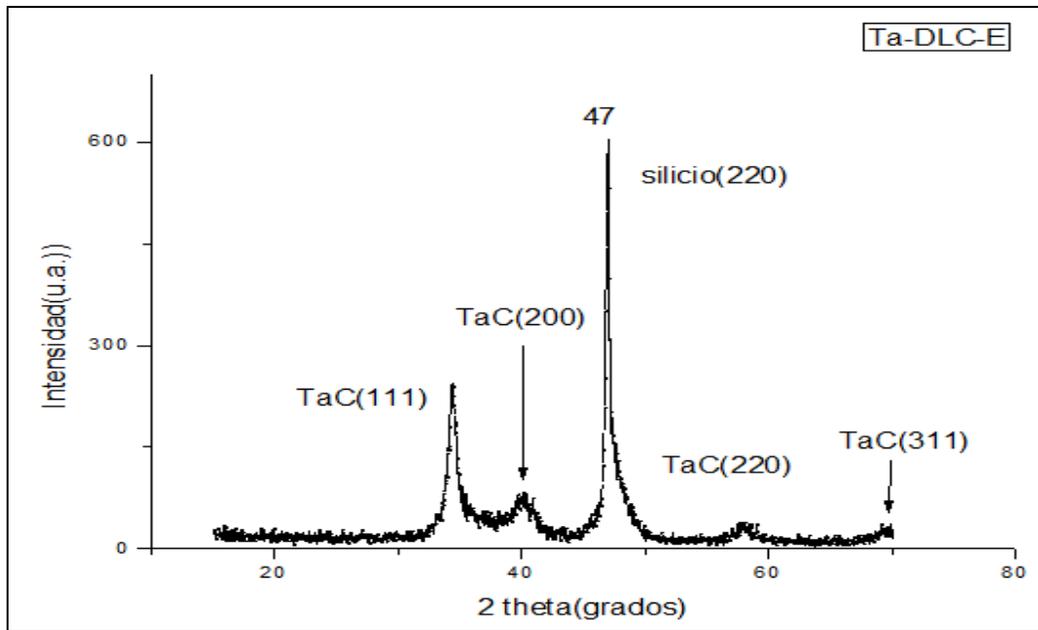


Figura 36. Patrón de difracción de rayos X para la muestra Ta-DLC-E.

En la gráfica 30 se puede notar como con el aumento de la cantidad de carbono y la disminución del metal, el pico del silicio es más intenso lo que confirmaría el aspecto atenuador del tántalo; como ha aparecido la fase pura de TaC , mientras que en la muestra anterior no estaba presente, este cristal tiene estructura FCC [27].

El plano de crecimiento preferencial es el (111) el cual muestra un tamaño de grano aproximado de 19.11nm.

4.3.2 Espectroscopia Raman.

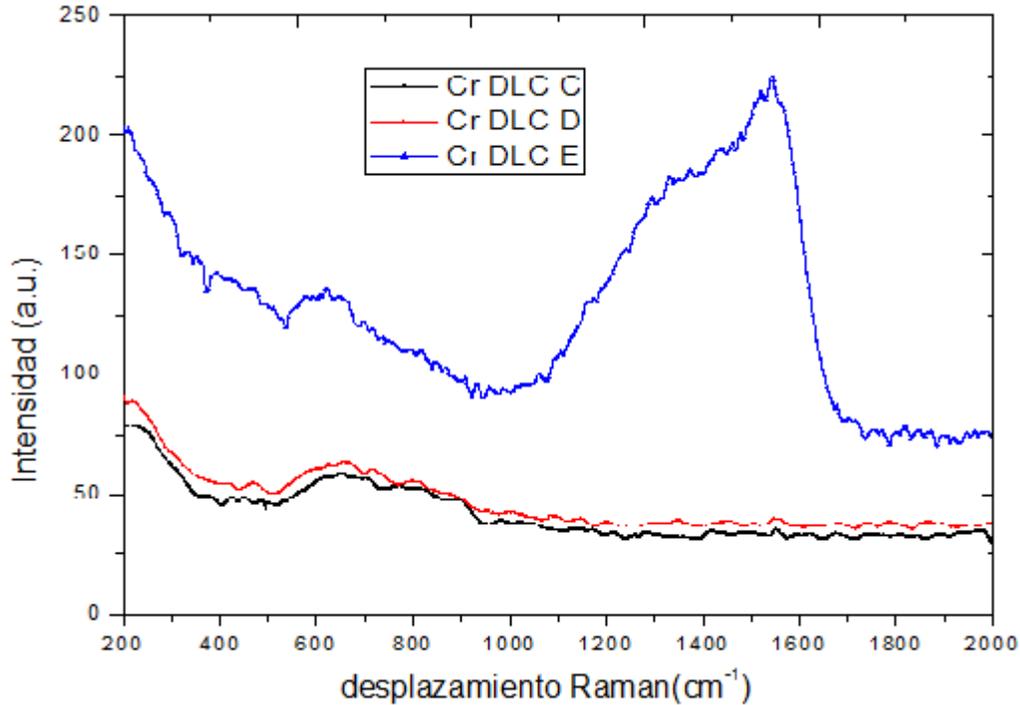
4.3.2.1 Recubrimientos de Cr DLC.

Figura 37. Espectros Raman de las muestras Cr DLC.

Al tratar los datos obtenidos luego de descomponer el espectro de color azul de la figura 37, los resultados se muestran a continuación.

Muestra	Pos. G	Pos. D	An.(D)	An.(G)	I(G)	Area(D)	I(D)	Area(G)	A(D)/A(G)
CrDLC-E	1547	1369	290	108	94	37554	103	12369	3.00

Tabla 11 Datos obtenidos al tratar la muestra Cr DLC-E



La figura 37, muestra los espectros Raman de 3 de las muestras de Cr DLC.

Las muestras han sido producidas con cantidades de acetileno mayores a $1 * 10^{-4}$ mbar. Únicamente la muestra Cr DLC-E nos indica el inicio de la formación de DLC sin embargo esta muy influenciada por el metal, mientras que los otros 2 espectros no muestran nada de formación de tipo DLC, por este motivo se cree que las otras muestras producidas a menor presión de acetileno no presentaría formación de DLC. Hay un pico ancho alrededor de 600 cm^{-1} lo que corresponde a la respuesta del enlace Cr-C lo que nos sugiere la formación de carburo de cromo.

Comparando posición G y la razón $I(D)/I(G)$ en el diagrama de tres fases se tiene, como aclaración en este trabajo se usa $I(D)/I(G)$ sin embargo la razón se ha tomado haciendo uso de las áreas de dichas bandas.

Parámetro	% enlace sp3
Posición G	30-40
$I(D)/I(G)$	<30

Tabla 12. Cantidad de enlace sp3 obtenido a partir de la posición G y la razón $I(D)/I(G)$

Con estos resultados se puede decir que cuando se utiliza presión de acetileno mayores a la de 2×10^{-4} mbar se inicia la formación del DLC, mientras para presiones menores solo la formación de carburo de cromo y posiblemente enlaces metálicos.

4.3.2.2 Recubrimientos de Ti DLC.

Para estos recubrimientos se realizó el análisis por espectroscopia Raman de todas las muestras.

Como se puede observar en la figura 38, los espectros no son los mismos, es decir para materiales con mayor cantidad de acetileno como Ti DLC-D y Ti DLC-E la característica de los materiales tipo DLC (curva entre $1000-1800 \text{ cm}^{-1}$) es muy notoria mientras que para los otros 3 espectros de menor cantidad de presión de acetileno, se muestra poca o nula característica del DLC, sin embargo estos últimos muestran también otros picos asociados a la formación de carburo de titanio alrededor de 675 cm^{-1} según [28] y también la formación de TiO_2 en 615 cm^{-1} [9]; al no haber ingresado Oxígeno en el proceso de producción, esta influencia podría ser el resultado del oxígeno remanente en la cámara o a la oxidación con el ambiente luego de la producción como lo indica [29].

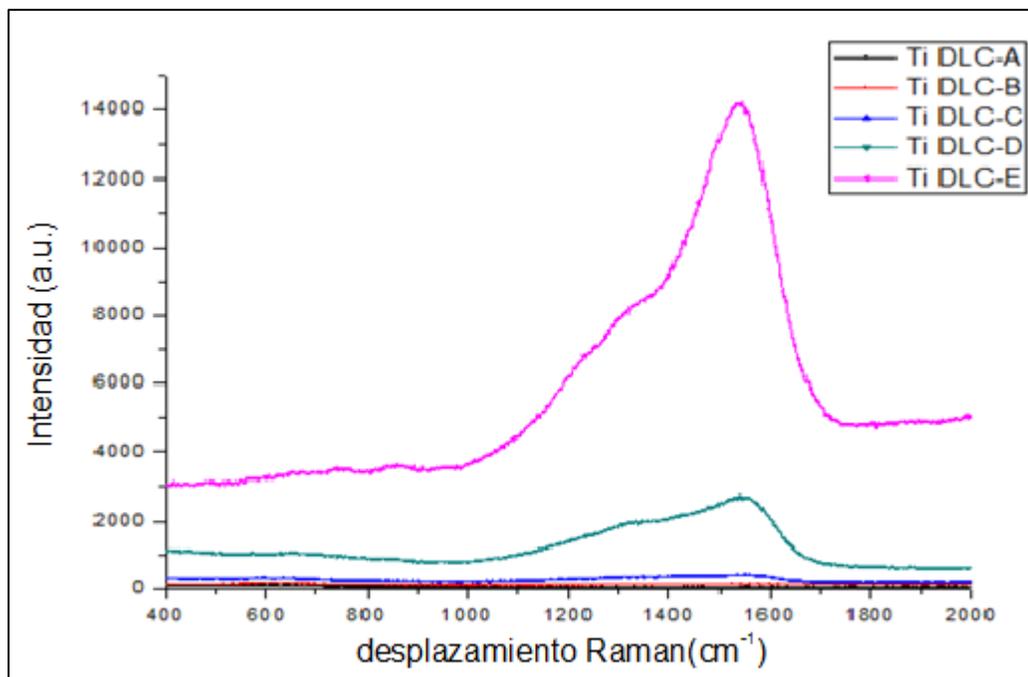


Figura 38. Espectros Raman de las muestras de Ti DLC.

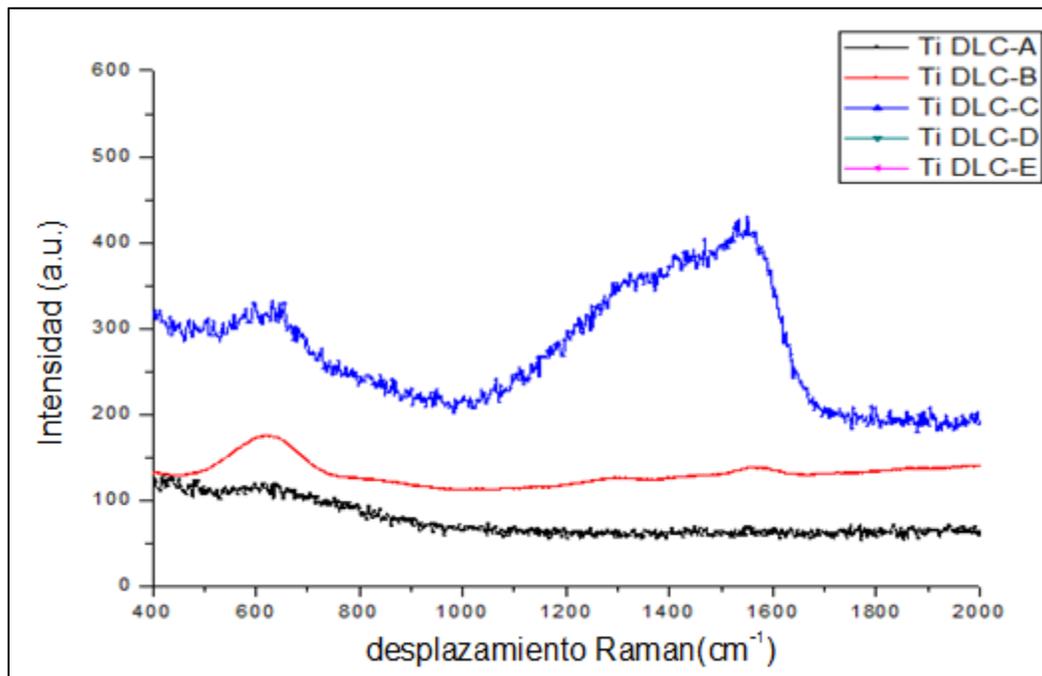


Figura 39. Espectros Raman de las películas de Ti DLC pero amplificando para los valores en el eje “Y” para que se pueda observar los espectros.

Luego de realizar el tratamiento para los espectros se tiene los parámetros que se muestran a continuación.

Parámetro	TiDLC-A	TiDLC-B	TiDLC-C	TiDLC-D	TiDLC-E
Posicion G	-	1566.8	1563.84	1562.94	1543.76
Posicion Ad.	-	1452.0	1465.47	1472.36	----
Posicion D	-	1288	1365.06	1361.31	1367.64
I(D)	-	6.33	161.32	1204.11	4351.26
I(Ad)	-	4.78	46.77	469.23	-----
I(G)	-	10.70	142.68	1392.84	7807.42
Area(G)	-	972.13	16396.0	173565.30	1.30E+06
Area Ad	-	658.88	1465.06	61077.89	-----
Area(D)	-	718.27	62274.05	424376.92	1.49E+06
Ancho (D)	-	90.5	607.99	281.21	274.30

Ancho Ad	-	109.8	97.46	99.42	-----
Ancho (G)	-	72.6	91.69	99.42	133.45
A(D)/A(G)	-	0.74	3.80	2.45	1.146

Tabla 13 Datos Obtenidos al tratar los espectros Raman para las muestras Ti DLC.

El recubrimiento Ti DLC-A ya que ha sido producido sin incorporar acetileno no muestra nada de formación de DLC. Por otro lado para la muestra Ti DLC-B se muestra el inicio de dicha formación, sin embargo está afectado mucho con la presencia del Titanio en dicha superficie, la influencia de dicho metal se nota en la aparición de la banda (Ad) “adicional” en 1452 cm^{-1} ; la muestra Ti DLC-C tiene similitud a la del Cr DLC-E que sería el inicio de la formación del DLC propiamente dicho con poca influencia del enlace Ti-C al igual que en la muestra muestras Ti DLC-D y la muestra Ti DLC –E muestran una clara formación de DLC, la influencia del titanio es imperceptible, por lo que su deconvolución solo se ha hecho en banda D y banda G.

El contenido de enlace que contiene H se realiza usando la razón entre la pendiente m de la recta lineal y la intensidad de la banda G. Observando la figura podemos notar que el material que presenta mayor cantidad de H es el Ti DLC-E, los otros recubrimientos no muestran esta; según Ferrari et al [25] cuando la cantidad de H en la matriz es menor al 15% no se muestra la influencia del mismo y a estos recubrimientos se les trata como si fuese del tipo carbón amorfo no hidrogenado.

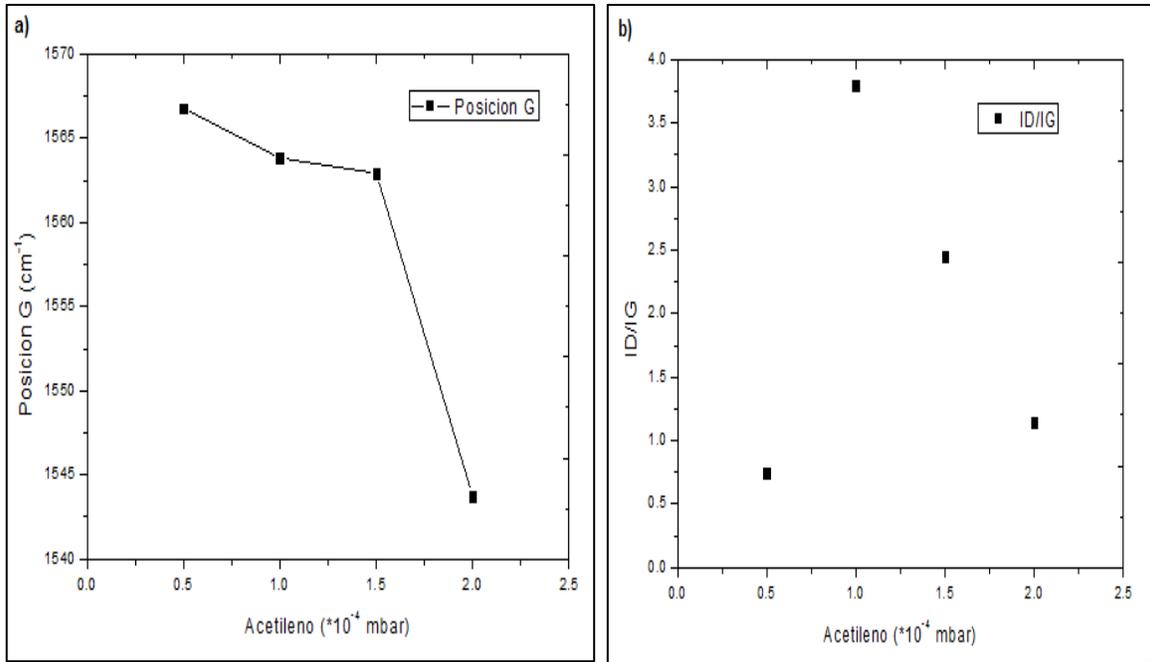


Figura 40.a) Variación de la posición G y b) la razón A(D)/A(G) en función de la cantidad de acetileno usado.

Usando el diagrama de tres fases se tiene.

Parámetro	Ti DLC-A	Ti DLC-B	Ti DLC-C	Ti DLC-D	Ti DLC-E
Posición G	-	20-30 %	20-30%	20-30%	30-40%
I(D)/I(G)	-	30-40%	20-30%	20-30%	30-40%

Tabla. Cantidad de enlace sp³ de las muestras de Ti DLC obtenidas con la posición G y la razón I(D)/I (G).

Esto nos muestra que mientras mayor es la presión de acetileno en la producción los recubrimientos Ti DLC son más amorfos, y presentan mayor formación de enlace sp³. lo que resultaría en materiales más duros y resistentes al desgaste; si bien la muestra Ti DLC-B muestra un mayor porcentaje de enlace sp³ este valor podría ser erróneo ya que la deconvolución no solo nos dio la banda D y G sino otra adicional muy notoria anteriormente mencionado, lo que sugerimos es la influencia del enlace Ti-C.

El FWHM(G) que es el ancho de la banda G, el cual representa el tamaño del cristal y/o el stress en el recubrimiento [30] [25]. el ancho de la banda G aumenta debido al estrés

interno de la película [30], teniendo en cuenta esta variación y analizando el comportamiento del ancho (G) para nuestro caso notamos en la figura 41. que el ancho es mayor para cuando se ha utilizado mayor cantidad de acetileno, lo que indica que este recubrimiento TiDLC- E es el recubrimiento con mayor estrés con lo que podemos decir que la incorporación del Ti en la matriz disminuye el estrés del material.

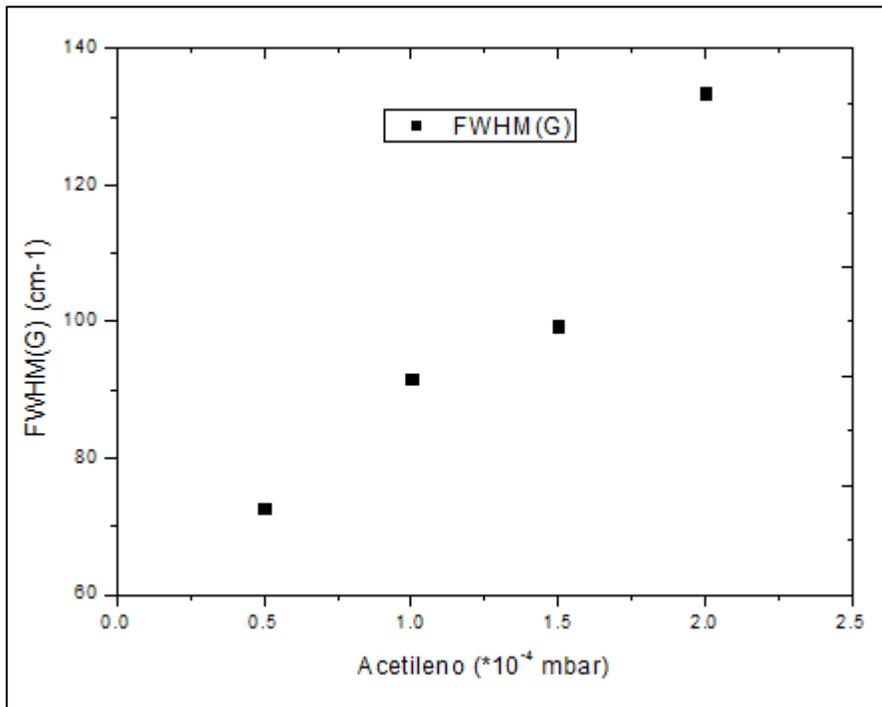


Figura 41. Variación del ancho de la banda G en función de la cantidad de acetileno usado.

El análisis de este cualitativo de este parámetro solo se ha logrado realizar para los recubrimientos Ti DLC ya que 4 de los 5 recubrimientos son tipo DLC afectados por el Ti, lo demás Cr DLC y Ta DLC solo una película tiene presencia de DLC.

4.3.2.3 Recubrimientos de Ta DLC.

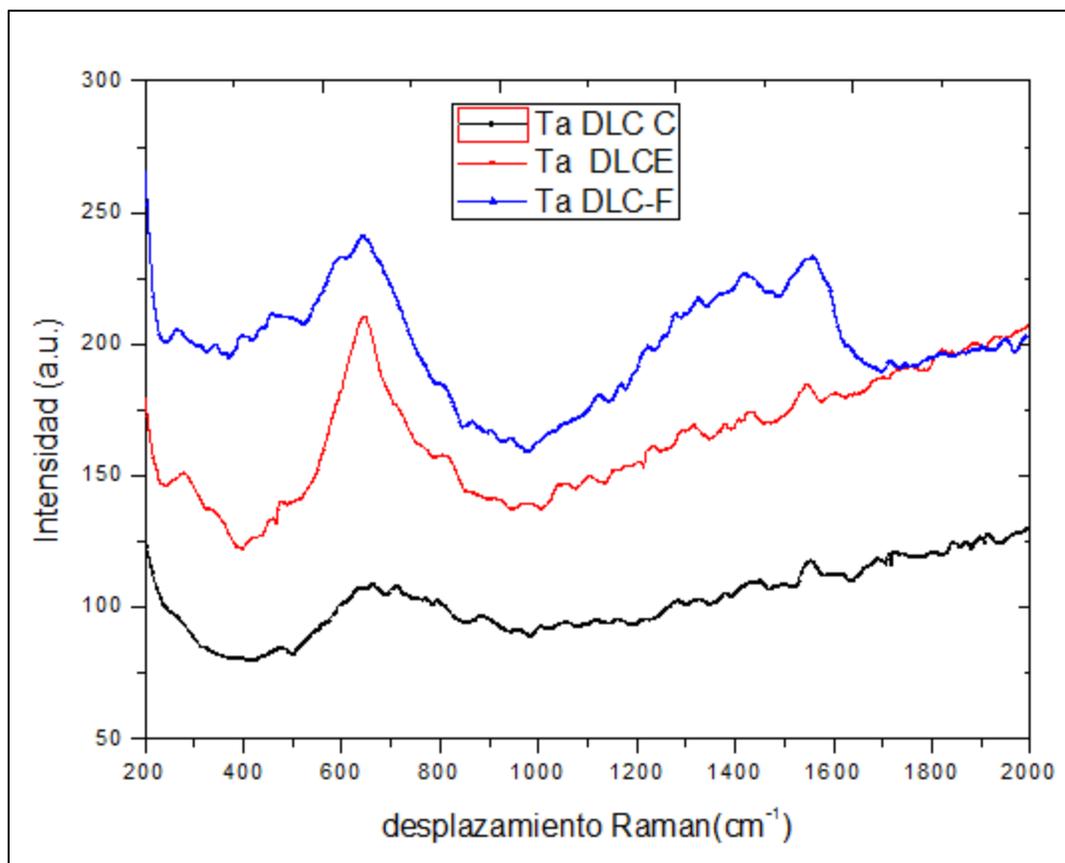


Figura 42. Espectros Raman de las muestras de Ta DLC.

En la figura 41, al igual que para las muestras de Cr DLC, muestran espectros no que no presentan mucho enlace C-C, los picos en 620 son el resultado de los enlaces Ta-C. La formación de carburo de tantalio lo confirma los difractogramas de rayos X lo que nos indica formación de carburos diferentes para el uso de presiones de acetileno diferentes, la muestra adicional Ta DLC-F muestra el inicio de la formación del DLC. a partir de este punto (presion de acetileno) se formaría el DLC.

Banda	Area	posición	Intensidad	Ancho.
D	17465	1376.5	302.2	46.1
G	2393	1557.9	68.4	27.9

Tabla 15 Datos obtenidos del tratamiento del espectro Raman de la muestra Ta DLC-F

Con el análisis por el diagrama de tres fases de la muestra Ta DLC-F se obtiene.

Parámetro	% enlace sp ³
Posición G	20%
I(D)/I(G)	<20%

Tabla 16. Porcentaje de enlace sp³ calculado usando la posición G y la razón I(D)/I(G).

La proporción de enlace sp³ muestra Ti DLC-F que el recubrimiento es de tipo carbón amorfo. Para las otras no se indica nada ya que estos recubrimientos son Carburos de Tantalio.

4.3.3 Microdureza Vickers.

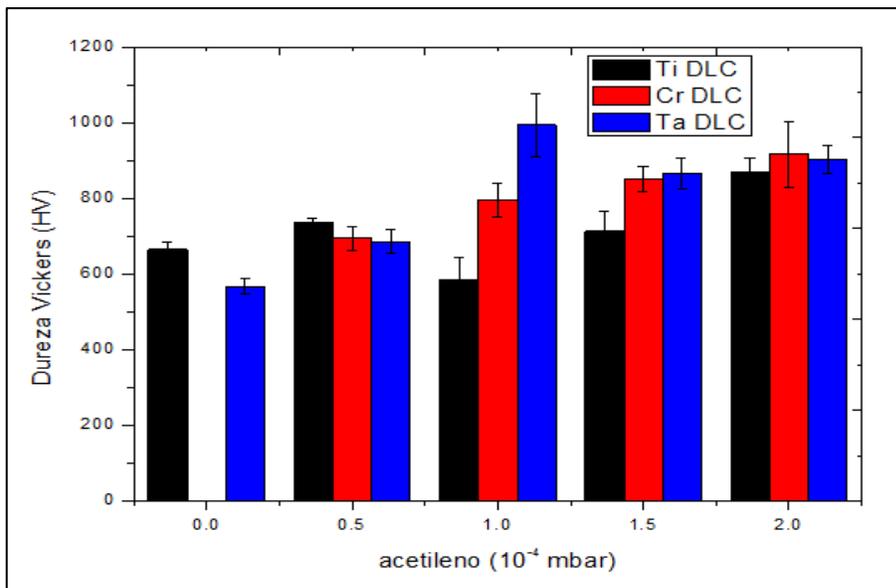


Figura 43. Variación de la dureza Vickers conforme se aumenta la cantidad de acetileno.

Estas huellas fueron realizadas usando una carga de 5 gf, y las medidas las realicé con el microdurometro Buehler. Como se puede observar en la figura 42 la micro-dureza de las muestras aumentan desde 600 HV hasta valores de 900 HV, cuanto mayor es la cantidad de acetileno que se ha usado lo que implica que a mayor formación de DLC mayor dureza para el caso de Ti DLC, para las muestras Cr DLC y Ta DLC al tener poca formación de enlaces C-C la dureza de los mismos es resultado de la formación de Cr-C y Ta-C, que son materiales duros lo que podría indicar que la dureza aumentaría si se formará la matriz de DLC, para esto sería necesario producir recubrimientos usando cantidades de acetileno mayores.

Para la obtención de estos parámetros el error principal es el de la observación ya que no es un instrumento muy preciso.

La Dureza de los recubrimientos son poco mayores a la del sustrato por lo que no podemos especificar la no influencia de este último en la medición de este parámetro ya que las películas obtenidas son delgadas.

4.4 Espectroscopia de Electrones Auger.

4.4.1 Ta DLC

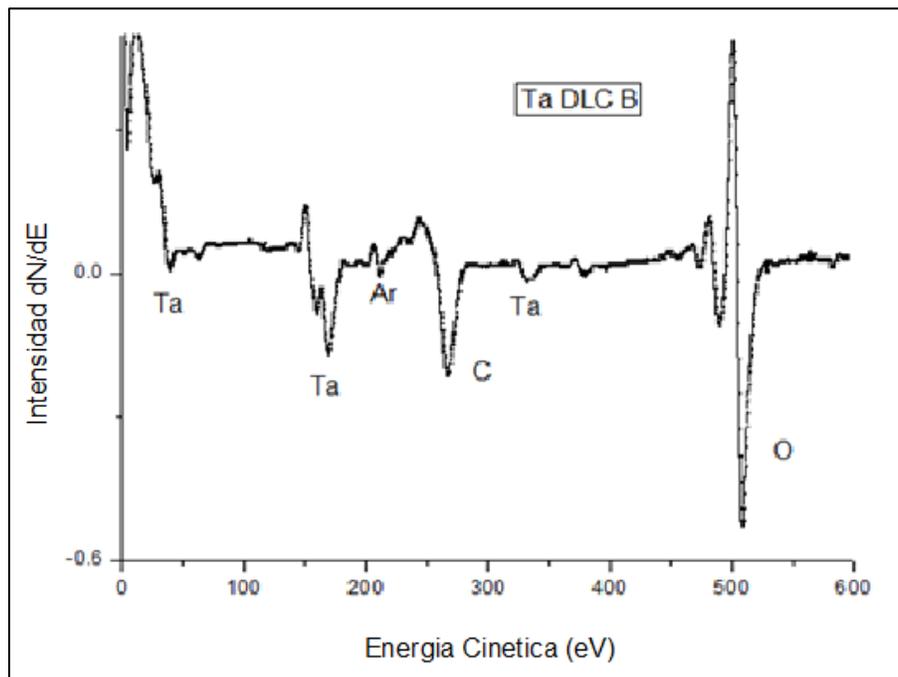


Figura 44. Espectro de electrones Auger para la muestra Ta DLC-B

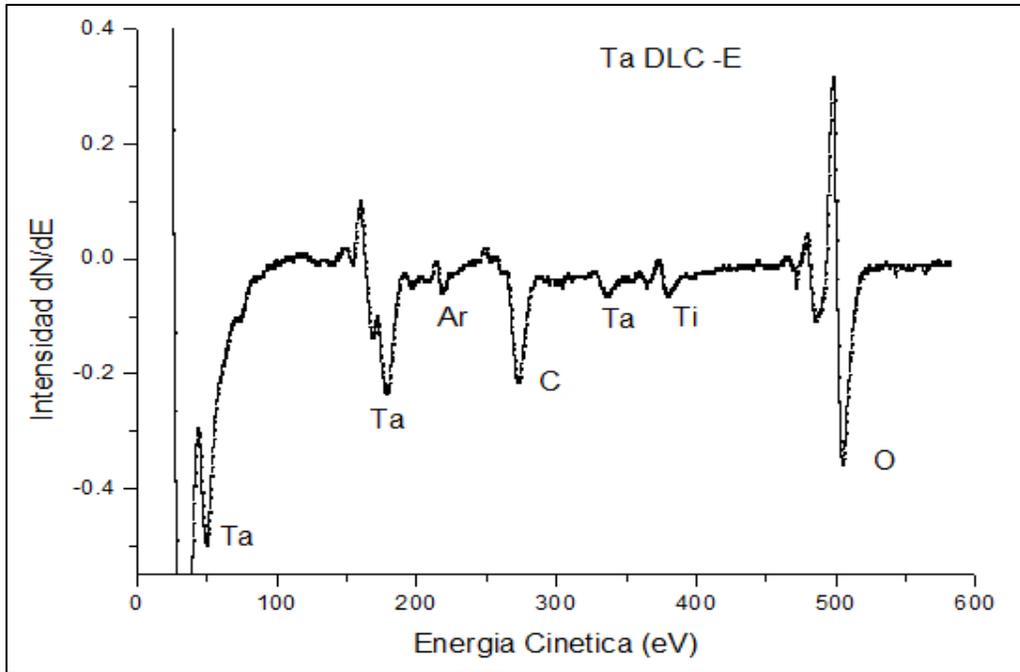


Figura 45. Espectro de electrones Auger para la muestra Ta DLC-E

Luego de analizar los datos obtenidos mediante estos espectros utilizando las fórmulas que se usaron anteriormente obtenemos.

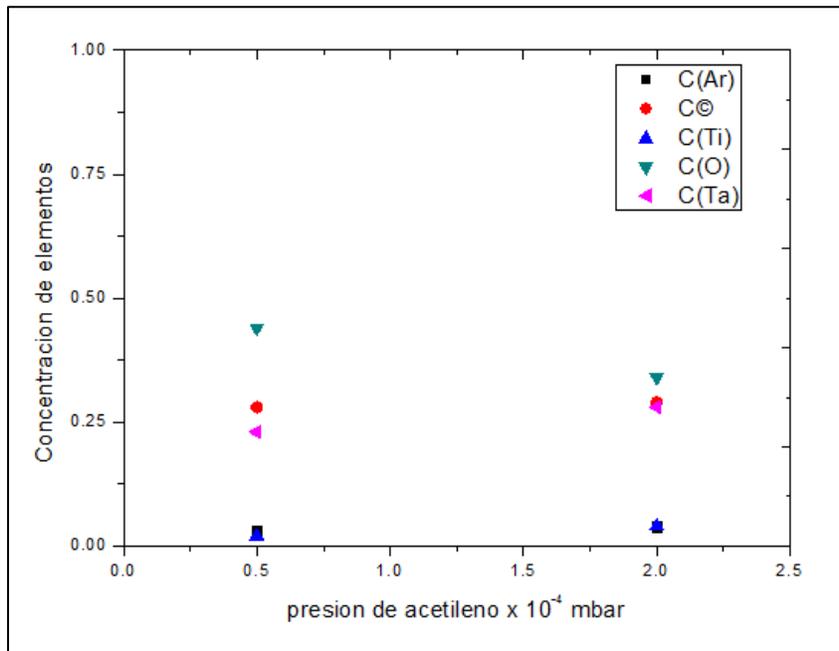


Figura 46. Concentración de elementos para las muestras Ta DLC-B y Ta DLC-E que son para presiones de acetileno de 0.5×10^{-4} y 2.0×10^{-4} mbar. Respectivamente.

La figura 46 muestra argón y titanio, el argón que es resultado de la limpieza que se le hace a la muestra y el titanio posiblemente un agente contaminante presente durante la producción del recubrimiento sin embargo estas cantidades son muy pequeñas. La cantidad de carbono y tantalato son idénticas habiendo un ligero aumento en este último. El oxígeno sin embargo ha contaminado en gran medida a este recubrimiento sin embargo se nota que contamina más al recubrimiento producido a presión de acetileno bajo.

4.4.2 Ti DLC

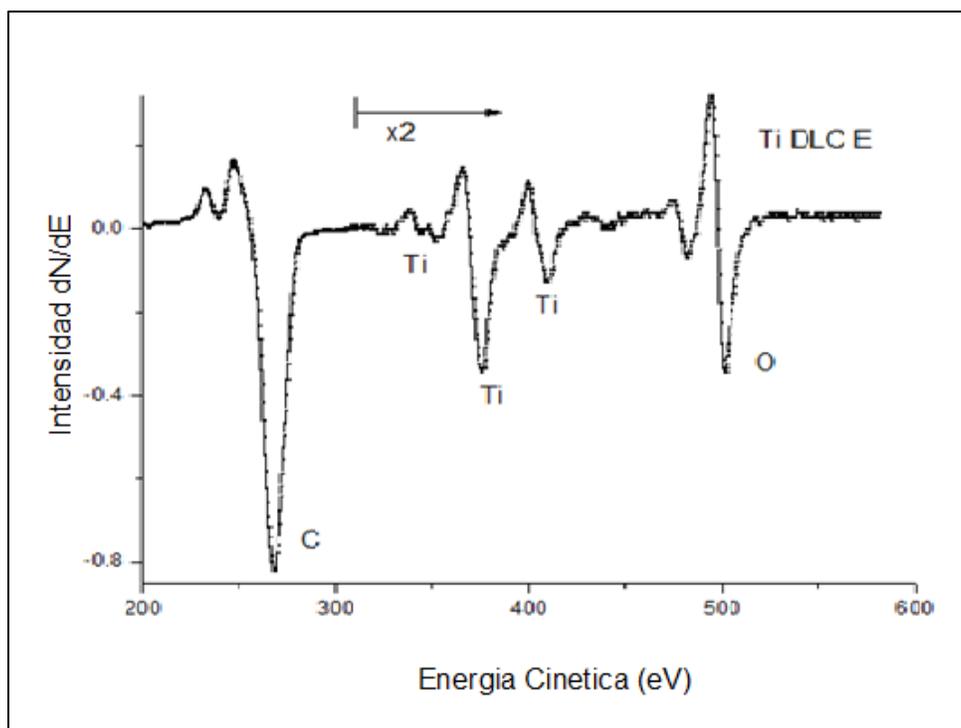


Figura 47. Espectro Auger de la muestra Ti DLC-E

P acetileno	C(Ar)	C⊙	C(Ti)	C(O)
Ti DLC-E	0	0.7	0.14	0.16

Tabla 16 concentraciones de elementos en la superficie de la muestra Ti DLC-E obtenidos por espectroscopia Auger.

Los datos obtenidos muestran gran presencia de carbono, y poca presencia de oxígeno y titanio. Este espectro y concentraciones son muy parecidos a las que se encontraron en la parte previa, para las condiciones 150 W de potencia de la fuente y una presión de acetileno de 3×10^{-4} mbar, donde indicábamos que era el punto límite para la presencia de partículas

de titanio dentro de dicha matriz. Si se relacionan de esta manera sugerimos que la cantidad de presión de acetileno máxima cuando se usa 120 W de potencia es el de 2×10^{-4} mbar.

4.5 Espectroscopia SEM

Teniendo en cuenta los resultados de micro dureza Vickers obtenido anteriormente usando solo el micro durómetro, se envió las 6 muestras que sugerían la mayor dureza (2 por recubrimiento) para que se realice una imagen SEM de la huella de indentacion, con el objetivo de tener un valor mucho más exacto de dicha huella.

El valor de d (diagonal de la huella) es el promedio de las 2 diagonales, vistas por SEM. La dureza de un material en el bulk no varía por la carga aplicada. Sin embargo aquí se observa en las figuras siguientes como varía la dureza del material, esto es debido a la influencia del sustrato, ya que la huella es muy grande comparado con el espesor de la película. Mientras mayor es el tamaño de la huella mayor es la influencia de este último.

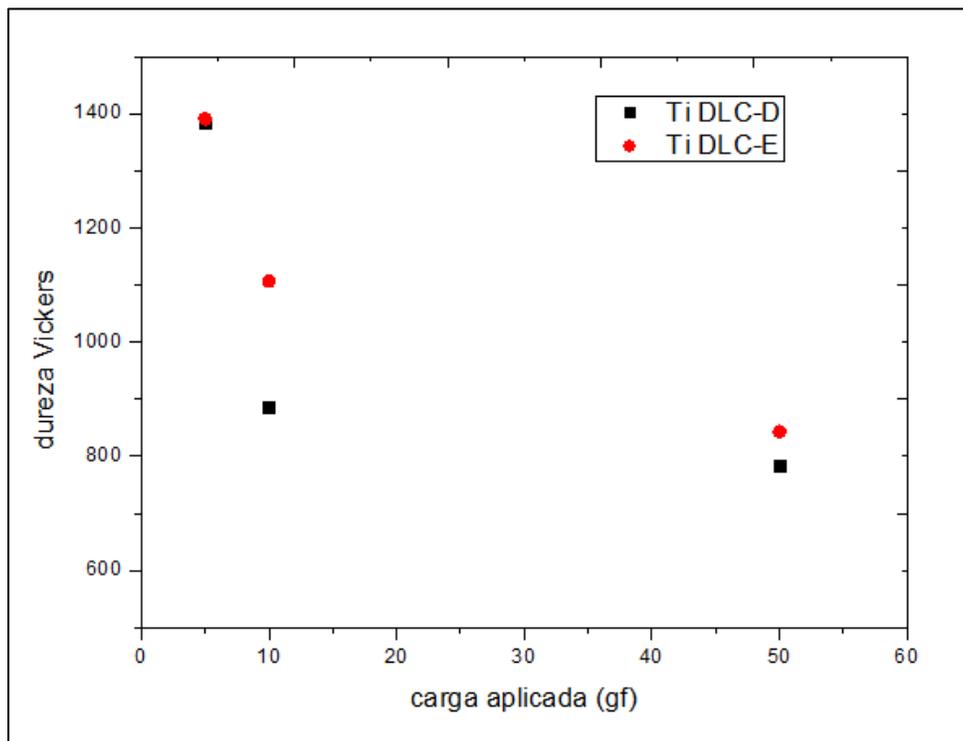


Figura 48. Dureza Vickers para las muestras Ti DLC usando los datos de espectroscopia SEM.

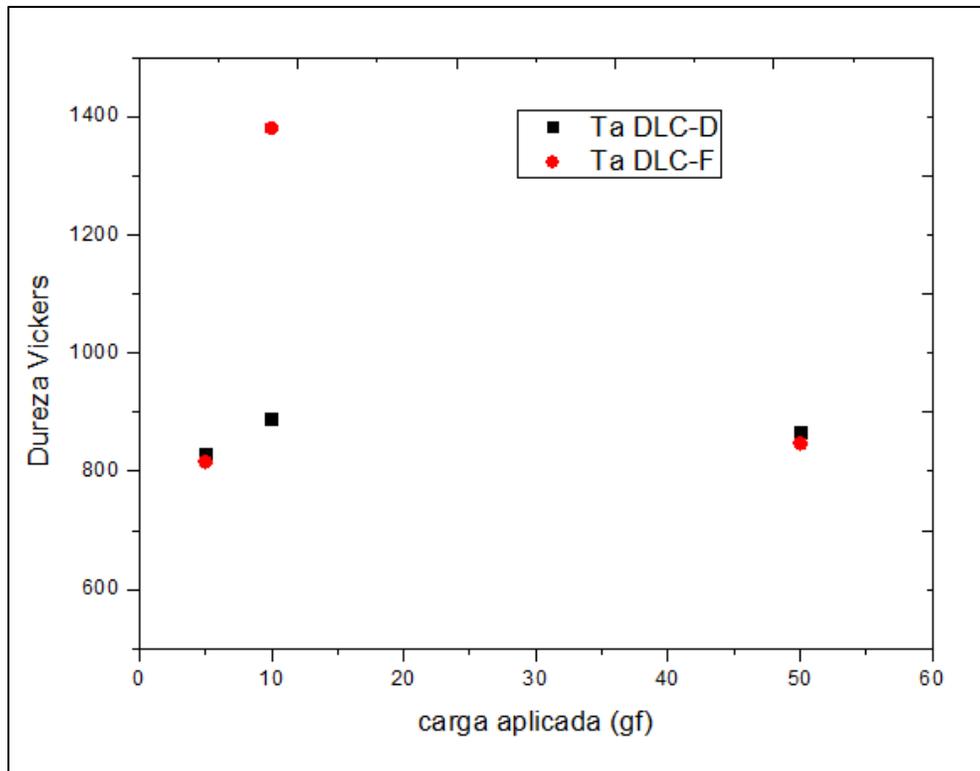


Figura 49. Dureza Vickers para las muestras Ta DLC usando los datos de espectroscopia SEM.

Los valores de la diagonal para las muestras hechas con 50 gf en su mayoría se han quebrado como se podrá observar en los anexos. por lo que dichas mediciones son incorrectas.

Como se aprecian en la figura 47 y 48 estos valores varían, con lo que sería difícil por no decir imposible es determinar la dureza del recubrimiento usando todos estos valores, por lo que sería necesario medir dicho parámetro por otro método (nano indentacion). los valores de dureza para una carga de 5 gf. es buena ya que la huella es pequeña y se podría decir que la profundidad de la misma no ha atravesado el recubrimiento; la dureza para el Ti DLC son de 1380 HV valor superior al determinado previamente usando el microscopio incorporado del micro-indentador, Sin embargo este resultado es mucho más preciso.

Para el caso del Ta DLC el valor cuando utilizamos la carga de 5 gf. es de 820HV, dicho valor es similar al obtenido previamente. para el caso del Cr DLC visto en la figura 49, el valor de la dureza para 5 gf es mayor a 1100HV.

Se puede decir que se ha mejorado la dureza del acero con los recubrimientos de Cr DLC-D, Cr DLC-E ,Ti DLC-D y Ti DLC-E y un valor similar para los recubrimiento de Ta DLC-D y Ta DLC-F

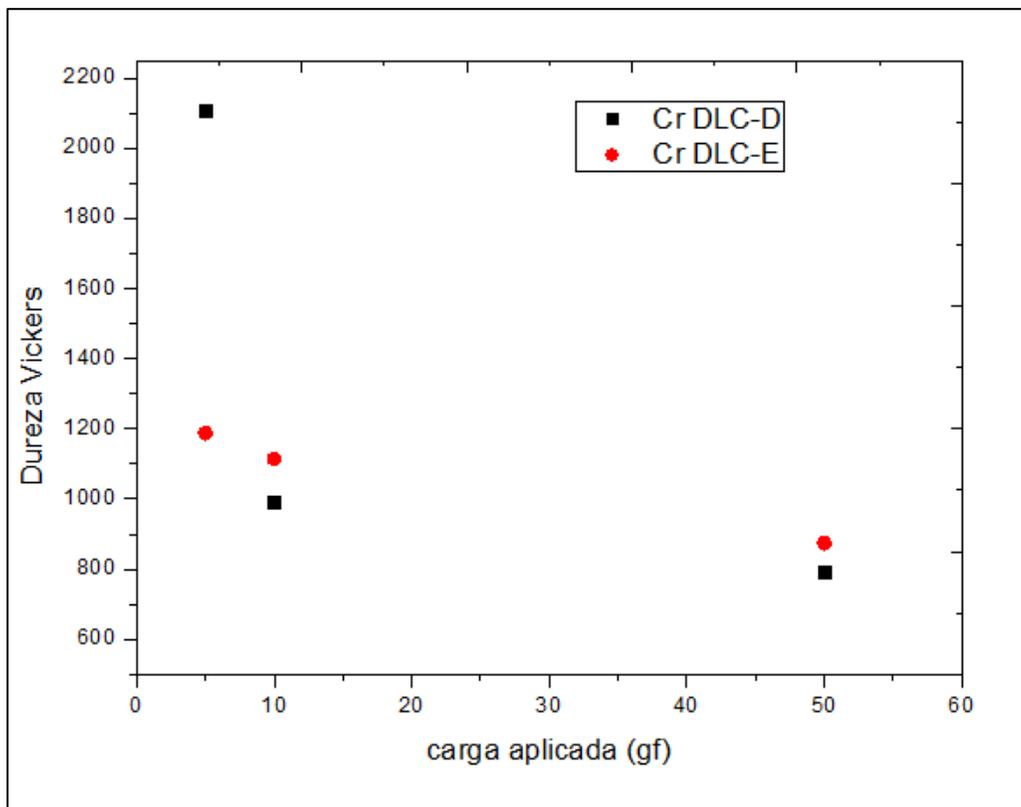


Figura 50. Dureza Vickers para las muestras Cr DLC usando los datos de espectroscopia SEM.

CAPITULO 5

5 Conclusiones y sugerencias.

5.1 Conclusiones.

- En este trabajo se ha logrado la producción de DLC tipo (a-C) carbón amorfo, con y sin incrustaciones de metales dentro de la matriz. estos recubrimientos presentan baja concentración de enlaces sp^3 (20 % - 40 %) siendo los más duros los de mayor concentración.
- La rapidez de crecimiento de los recubrimientos de carbón amorfo es de 33nm/min. valor obtenido a partir del análisis del espectro de transmitancia.
- Es posible realizar el recubrimientos Ti-DLC con la técnica magneto evaporación iónica reactiva por radiofrecuencia, teniendo en cuenta valores de presión de acetileno no mayores a 3×10^{-4} mbar y de 2×10^{-4} mbar cuando se usa una potencia de 150W y 120W respectivamente.
- Para recubrimientos de Cr-DLC y Ta-DLC es necesario usar mayores cantidades de acetileno para obtener la matriz de DLC con incrustaciones de estos metales.
- La formación de carburos se ha dado en la mayoría de los recubrimientos realizados, En la parte DLC si bien muestran la formación de carburo metálico mostrados por difracción de rayos X, estos habrían crecido durante el recubrimiento con solo metal, ya que el target estaba contaminado; mientras que para los recubrimientos de Me DLC es resultado del recubrimiento en poca cantidad de acetileno utilizado durante el proceso de crecimiento.
- la cantidad de enlace sp^3 en estos recubrimientos no es muy alta, presentando un valor de entre 30-40% para el Ti DLC-E mientras que para los restantes el porcentaje de enlace es inferior al 30%.
- En cuanto a la dureza de los recubrimientos, aumenta según se incrementaba la cantidad de acetileno utilizado, mejorando la dureza del acero para los recubrimientos que se produjeron con la cantidad de acetileno de 2×10^{-4} mbar cuyo resultado fue de 1380HV, cuando se utiliza los blancos de Ta y Cr si bien aumenta su dureza, este es el resultado de la formación de carburos de dichos materiales ya que no se forma DLC.

- De acuerdo a la espectroscopia Raman la incorporación de Ti dentro del DLC ha disminuido el estrés interno.

5.2 Sugerencias.

- Sugiero se caracterice de manera eléctrica las muestras producidas en la parte final, y así reportar la influencia que estos metales en dicha área.
- Realizar un estudio detallado en el ámbito tribológico, ya que estos recubrimientos de DLC son recubrimientos que presentan buena característica anti desgaste y de bajo coeficiente de fricción.
- Evitar la contaminación excesiva del blanco ya que las nuevas muestras serán resultado de esta contaminación y no solo del blanco.
- Hacer un estudio preliminar para cada blanco (Cr y Ta) para obtener condiciones óptimas para la obtención de los recubrimientos requeridos.
- Si bien se obtuvo medidas de dureza es necesario realizar la medida de este parámetro por nanoindentación.
- Realizar la caracterización del estrés de estas películas.

CAPITULO 6

6 Referencias Bibliográficas.

- [1] J. Vetter, Surf. Coat. Technol. **257**, 213 (2014).
- [2] S. Schmidt, *Carbon Nitride and Carbon Fluoride Thin Films Prepared by HiPIMS* (2013).
- [3] Y. Wu, J. Chen, H. Li, L. Ji, Y. Ye, and H. Zhou, Appl. Surf. Sci. **284**, 165 (2013).
- [4] H. L. and D. S. Dandy, *DIAMOND CHEMICAL VAPOR DEPOSITION* (1995).
- [5] J. Robertson, Mater. Sci. Eng. R Reports **37**, 129 (2002).
- [6] ASHCROFT/MERMIN, *SOLID STATE PHYSICS* (n.d.).
- [7] K. Bewilogua, R. Wittorf, H. Thomsen, and M. Weber, Thin Solid Films **447**, 142 (2004).
- [8] J. Cui, L. Qiang, B. Zhang, X. Ling, T. Yang, and J. Zhang, Appl. Surf. Sci. **258**, 5025 (2012).
- [9] Q. Wang, F. Zhou, Z. Zhou, Y. Yang, C. Yan, C. Wang, W. Zhang, L. K. Y. Li, I. Bello, and S. T. Lee, Diam. Relat. Mater. **25**, 163 (2012).
- [10] K. Wasa and S. Hayakawa, *Handbook of Sputter Deposition Technology* (1992).
- [11] K. Seshan, *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Technologies* (2011).
- [12] a Consoli, J. Benedikt, and a von Keudell, Plasma Sources Sci. Technol. **18**, 34004 (2009).
- [13] F. J. Gordillo-Vázquez and J. M. Albella, J. Appl. Phys. **94**, 6085 (2003).
- [14] A. Talledo, *Tecnologia de Alto Vacio*, primera ed (Lima, n.d.).
- [15] B. Soediono, J. Chem. Inf. Model. **53**, 160 (1989).
- [16] O. Sala, Fundam. Da Espectroscopía Raman E No Infravermelho 10 (1996).
- [17] A. C. Ferrari, Diam. Relat. Mater. **11**, 1053 (2002).
- [18] a. Ferrari and J. Robertson, Phys. Rev. B **61**, 14095 (2000).

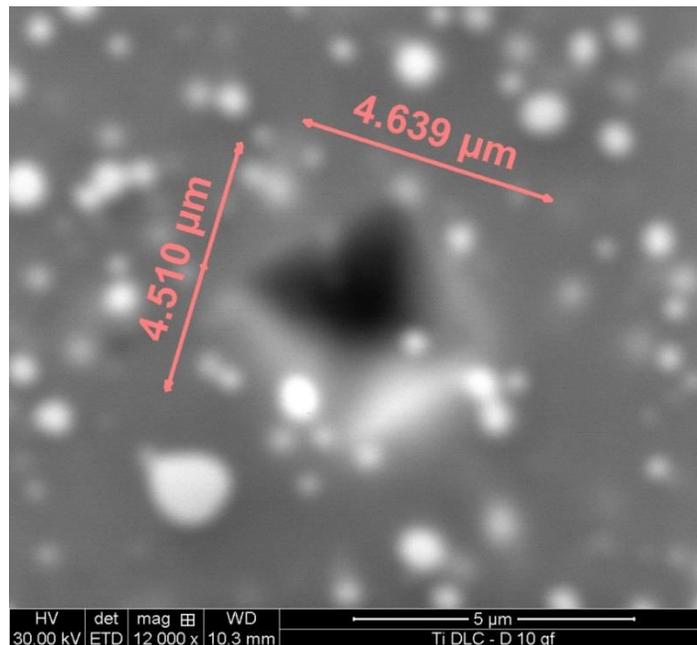
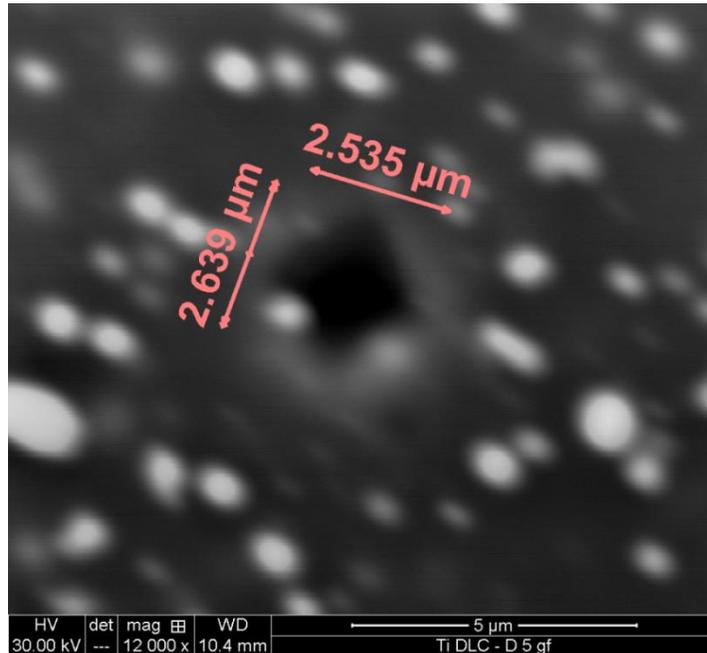
- [19] J. Robertson, *J. Non. Cryst. Solids* **299-302**, 798 (2002).
- [20] F. Mesa, V. Ballesteros, and a. Dussan, *Univ. Sci.* **19**, 123 (2014).
- [21] S. Ilican, M. Caglar, and Y. Caglar, *Mater. Sci.* **25**, 709 (2007).
- [22] W. S. N. Pimpabute, T. Burinprakhon, *Opt. Appl.* **XLI**, 257 (2011).
- [23] T. S. Santra, T. K. Bhattacharyya, P. Patel, F. G. Tseng, and T. K. Barik, *Microelectromechanical Syst. Devices* 459 (n.d.).
- [24] J. Robertson, *Surf. Coatings Technol.* **50**, 185 (1992).
- [25] C. Casiraghi, a. C. Ferrari, and J. Robertson, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **72**, 1 (2005).
- [26] E. Lewin, O. Wilhelmsson, and U. Jansson, *J. Appl. Phys.* **100**, 54303 (2006).
- [27] L. A. De Oliveira, U. U. Gomes, A. S. Silva, and E. J. Batista, (n.d.).
- [28] I. Dreiling, A. Haug, H. Holzschuh, and T. Chassé, *Surf. Coatings Technol.* **204**, 1008 (2009).
- [29] J. C. Sánchez-López, D. Martínez-Martínez, M. D. Abad, and a. Fernández, *Surf. Coatings Technol.* **204**, 947 (2009).
- [30] J. M. Ting and H. Lee, *Diam. Relat. Mater.* **11**, 1119 (2002).

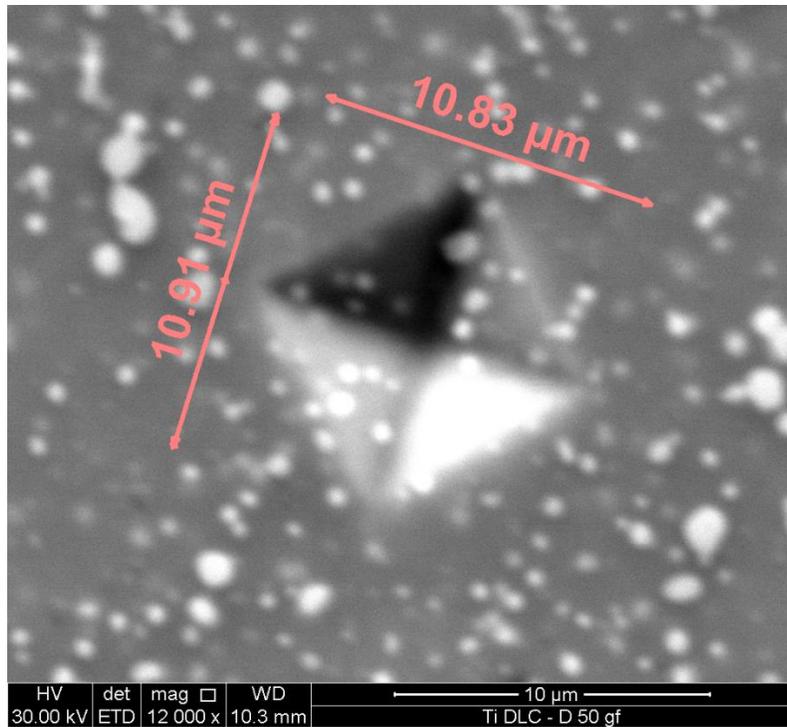
7 Anexo.

7.1 Imágenes SEM

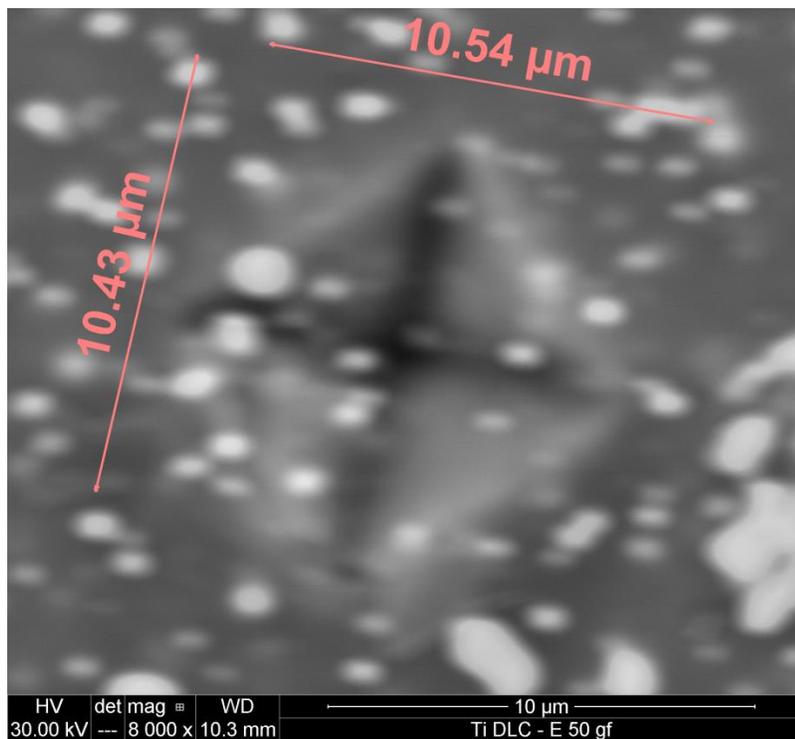
7.1.1 Micrografía SEM Ti DLC.

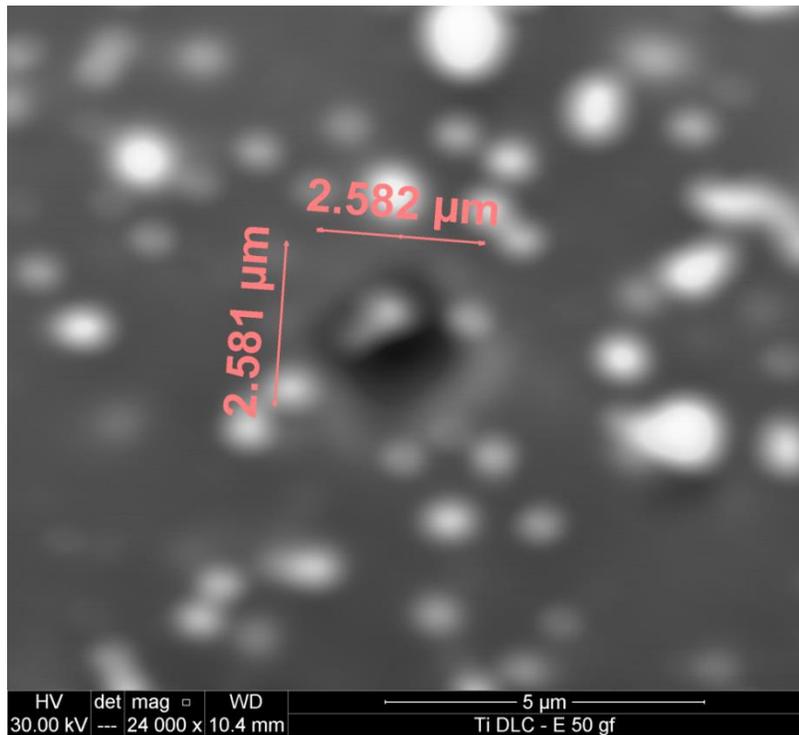
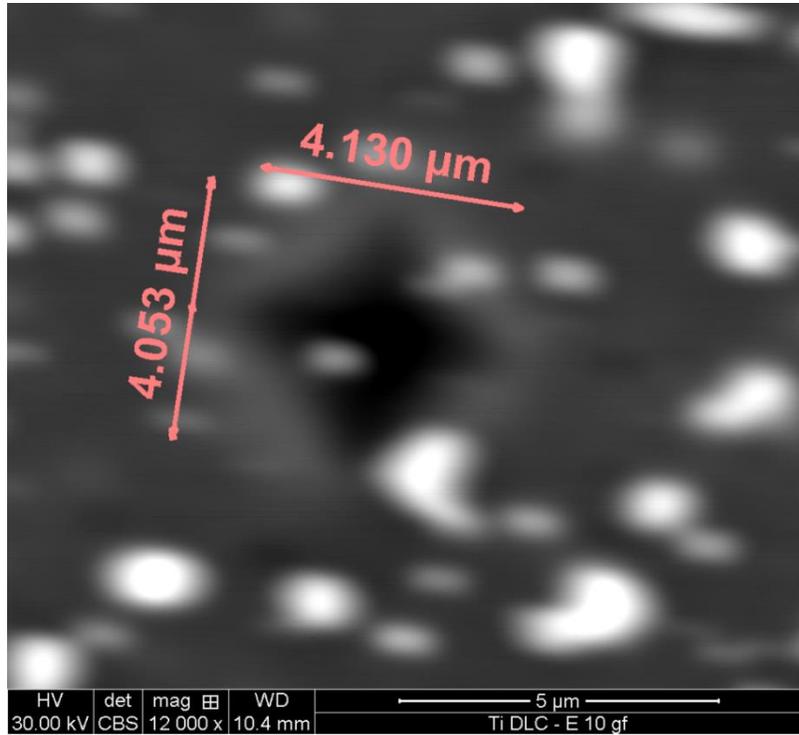
- Ti DLC-D





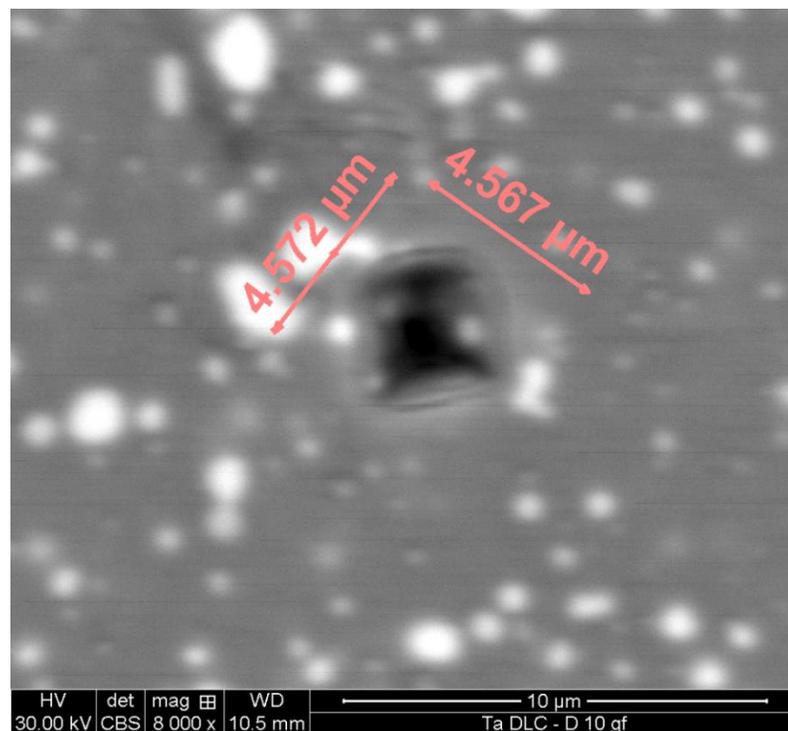
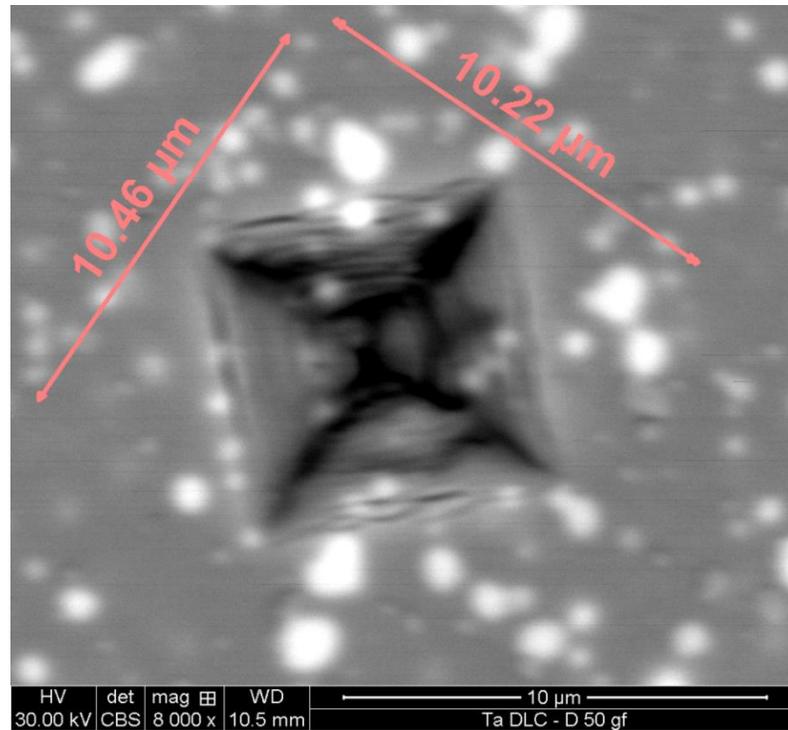
- Micrografia SEM Ti DLC-E.

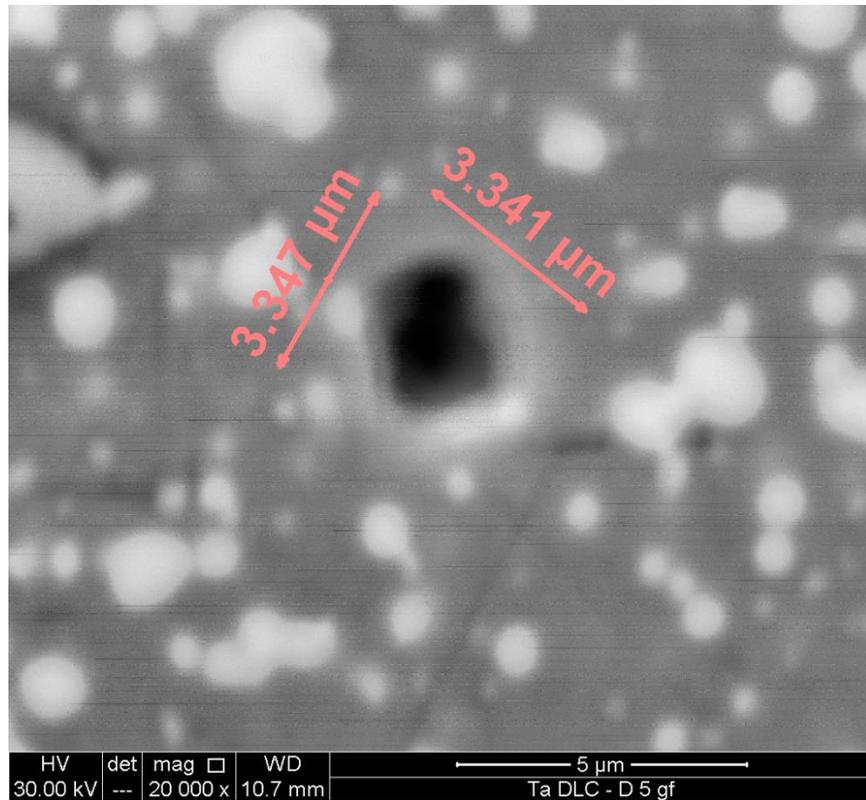




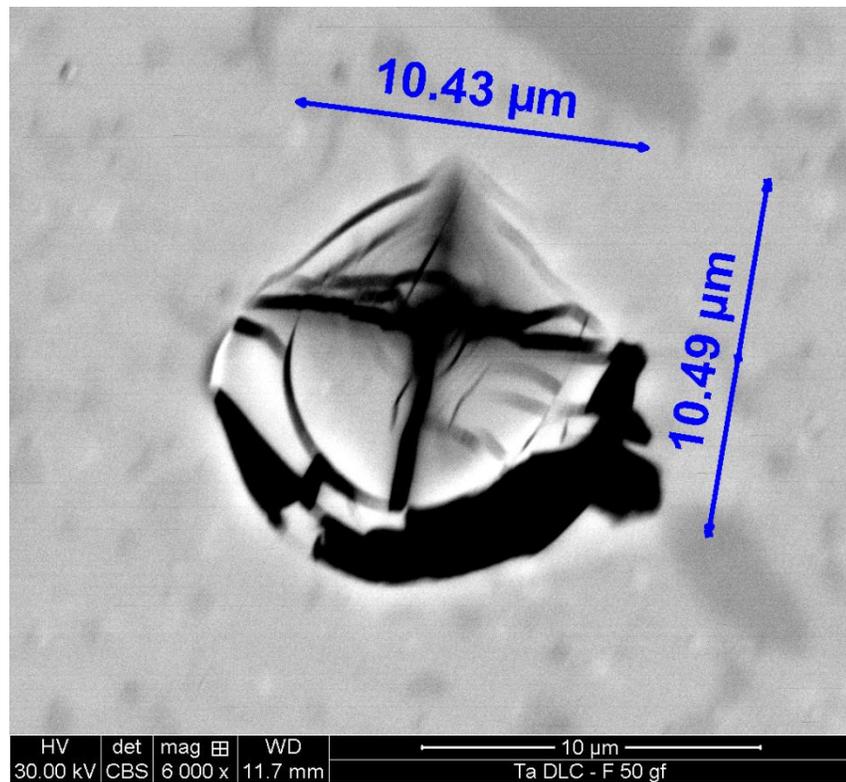
7.1.2 Micrografia SEM Ta DLC

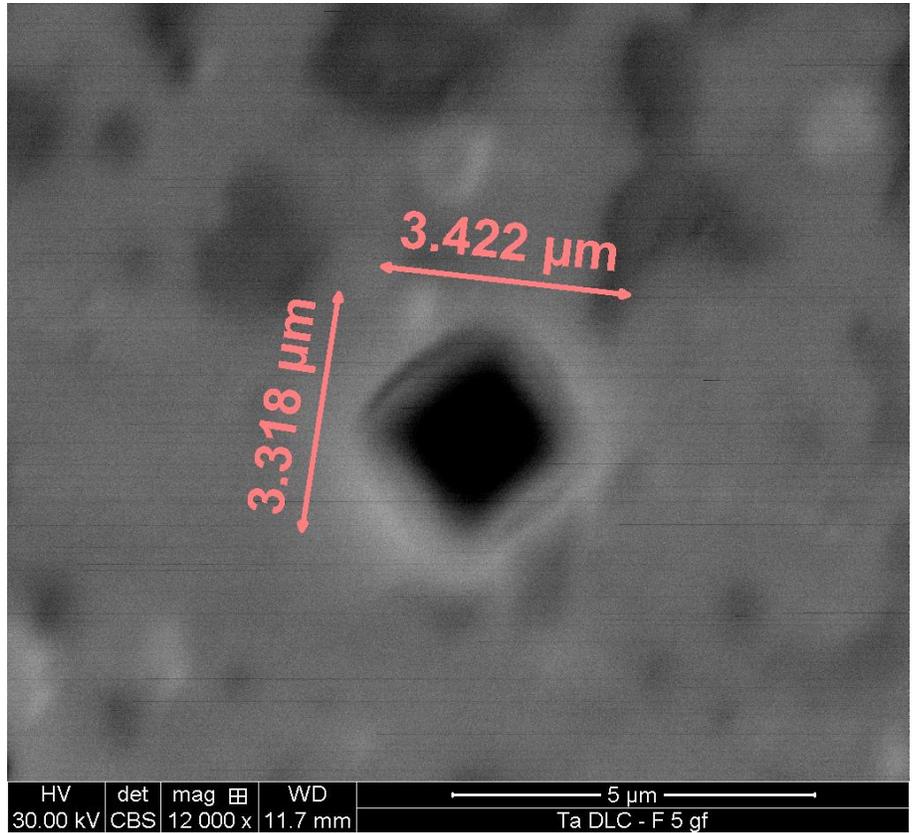
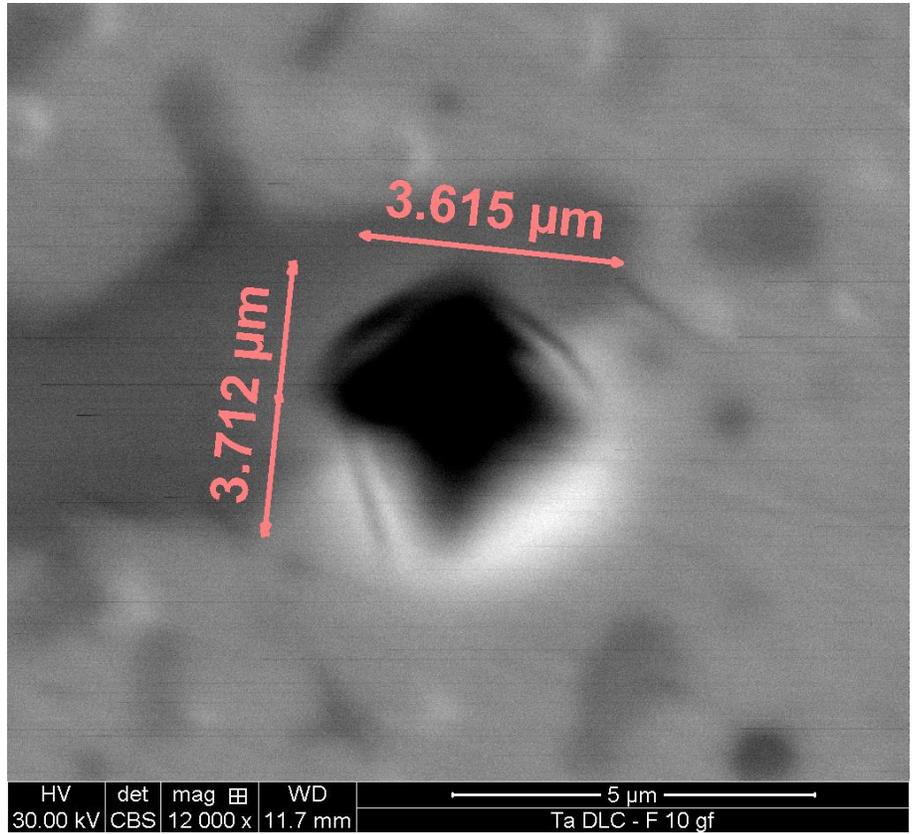
- Micrografia SEM Ta DLC-D





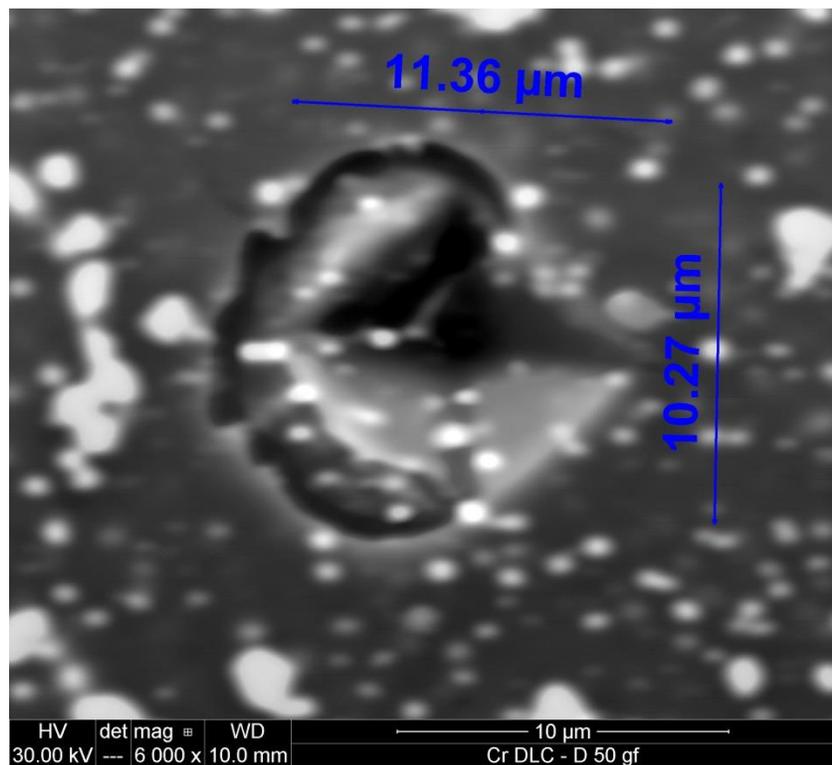
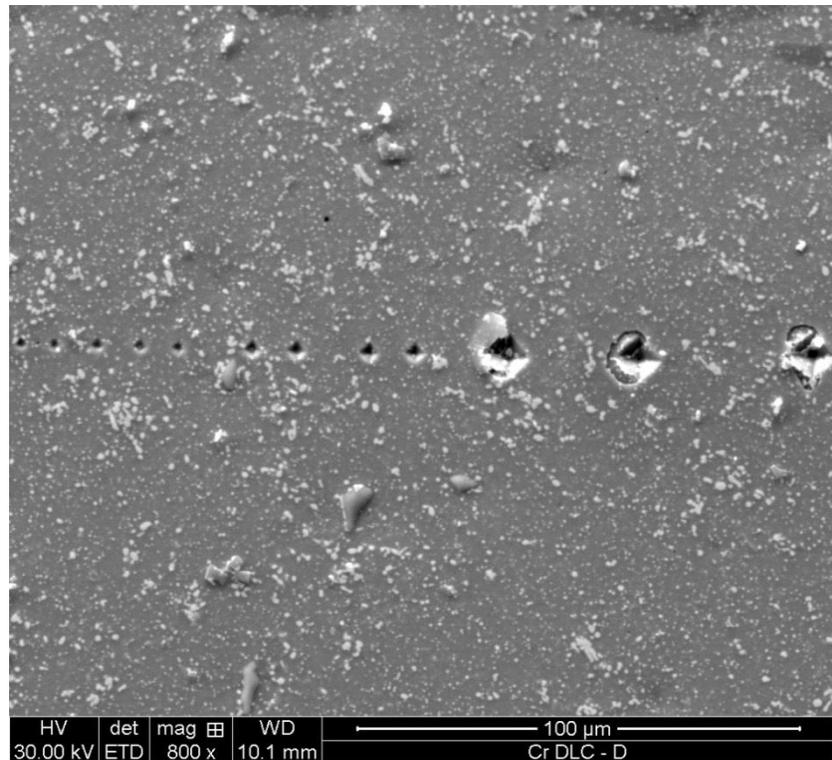
- Micrografia SEM Ta DLC-F

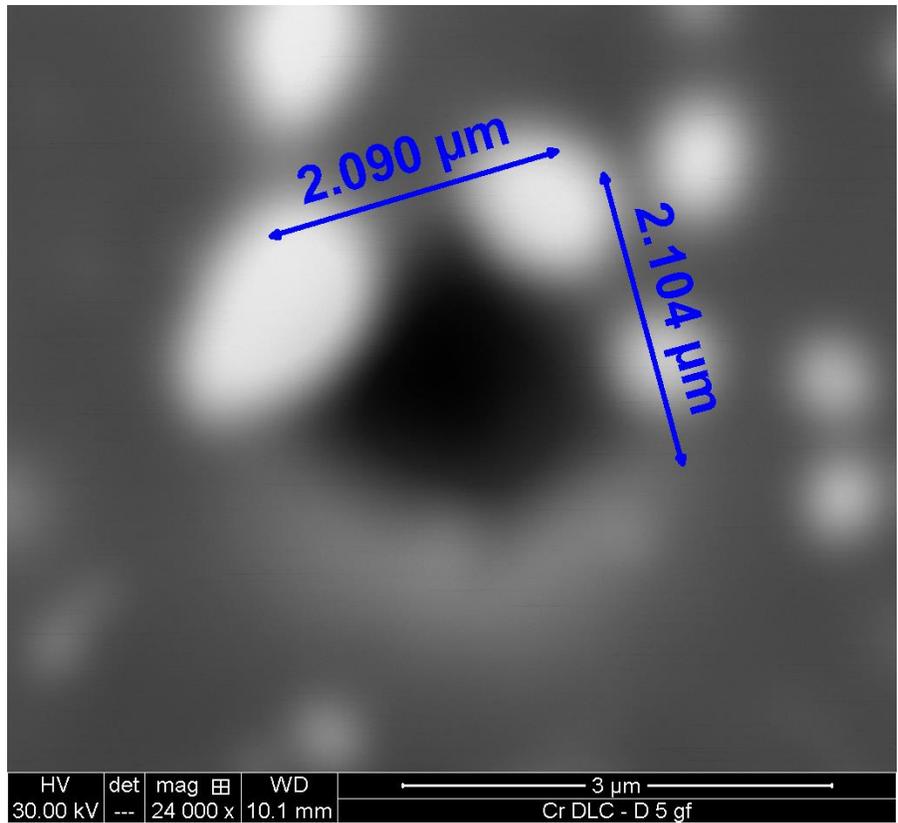
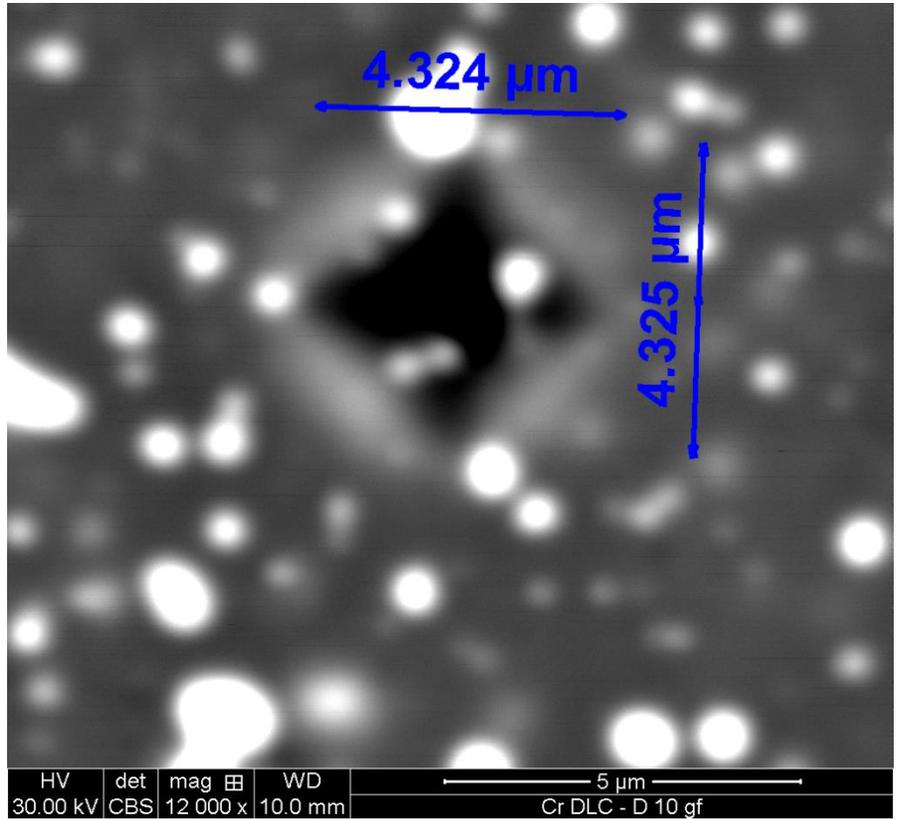




7.1.3 Micrografia SEM Cr DLC.

- Micrografia SEM Cr DLC-D.





- Micrografia SEM Cr DLC-E.

