

**PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
RECUBRIMIENTOS EN MULTICAPAS DE TiN/DLC EN
PELICULAS DELGADAS**

Ing. BELARMINO SEGURA GIRALDO

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA SEDE MANIZALES
FACULTAD DE CIENCIAS Y ADMINISTRACIÓN
MAESTRIA EN FÍSICA
MANIZALES 2003**

**PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
RECUBRIMIENTOS EN MULTICAPAS DE TiN/DLC EN
PELICULAS DELGADAS**

Ing. BELARMINO SEGURA GIRALDO

TESIS

Para obtener el título de

MAGÍSTER EN FÍSICA

Director

PhD. ALFONSO DEVIA CUBILLOS

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA SEDE MANIZALES
FACULTAD DE CIENCIAS Y ADMINISTRACIÓN
MAESTRIA EN FÍSICA
MANIZALES 2003**

Nota de aceptación

Jurado

Jurado

Jurado

Director Departamento de Física y Química

Director de Tesis

Manizales, diciembre 18 de 2003.

† † A mis padres por haberme brindado la
oportunidad de tener vida y enseñarme a vivirla.
A mi señora Maria del Rosario y a mis hijos
Sebastián y Natalia por su amor, comprensión y
apoyo.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, a COLCIENCIAS y el BID por su apoyo, a los profesores de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales de las diferentes áreas del conocimiento involucradas en este trabajo que hicieron en el momento oportuno su gran contribución, a los integrantes del grupo del Laboratorio de Física del Plasma por las valiosas discusiones en torno a este tema, al Dr. José María Albella (ICMM) por su desinteresada colaboración y a la empresa de refrigeradores MABE de Colombia por su oportuna asesoría y colaboración.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	16
Referencias	20
CAPITULO 1	21
1. PLASMA	21
1.1 LONGITUD DE DEBYE	22
1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS PLASMAS	24
1.3 PROCESOS ELEMENTALES EN EL PLASMA	26
1.4 GENERACIÓN DE LOS PLASMAS EN EL LABORATORIO	27
1.4.1 PACVD (<i>Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition</i>)	28
1.4.2 PAPVD (<i>Plasma Assisted Physical Vapour Deposition</i>)	29
1.4.2.1 Procesos de <i>Sputtering</i>	29
1.4.2.2 Procesos de evaporación	30
1.5 EVAPORACIÓN POR DESCARGA DE ARCO	30
1.5.1 EVAPORADORES CATÓDICOS	30
1.5.2 FÍSICA DEL ARCO EN VACÍO	31
1.5.3 MECANISMOS PARA LA EVAPORACIÓN	33
Referencias	36
CAPITULO 2	38
2.1 MECANISMOS DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS EN PROCESOS PVD	38
2.1.1 TRANSPORTE DE MASA A LA SUPERFICIE	39
2.1.2 ADSORCIÓN SOBRE LA SUPERFICIE DEL SUSTRATO	39
2.1.3 DIFUSIÓN SUPERFICIAL	42
2.1.4 NUCLEACIÓN Y PRIMEROS ESTADIOS DEL CRECIMIENTO DE LA PELÍCULA.	46

2.1.4.1 Mecanismos de crecimiento de capas en forma de islas	47
2.1.4.2 Crecimiento de capas continuas e influencia de las variables del proceso	48
2.2 RECUBRIMIENTOS DUROS	50
2.2.1 RECUBRIMIENTOS DE NITRURO DE TITANIO – TiN	53
2.2.2 RECUBRIMIENTOS DE CARBÓN AMORFO – DLC	55
Referencias	61
CAPITULO 3	64
3.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	64
3.1.1 EQUIPO PARA LA PRODUCCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	64
3.1.2 PREPARACIÓN DEL SUSTRATO	67
3.1.3 PROCESO DE DEPOSICIÓN	68
3.2 TÉCNICAS PARA EL DIAGNOSTICO DEL PLASMA Y PARA CARACTERIZAR LOS RECUBRIMIENTOS	70
3.2.1 TÉCNICAS PARA EL DIAGNOSTICO DEL PLASMA	70
3.2.1.1 Espectroscopia óptica de emisión OES	70
3.2.2 TÉCNICAS PARA CARACTERIZAR LOS RECUBRIMIENTOS	73
3.2.2.1 Difracción de Rayos X – XRD	73
3.2.2.2 Microscopia de Barrido por Sonda – SPM	76
3.2.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido – SEM	79
3.2.2.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X – XPS	81
3.2.2.5 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier – FTIR	83
Referencias	88
CAPITULO 4	90
4 ANÁLISIS Y RESULTADOS	90
4.1 CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO Y BLANCO (<i>TARGET</i>)	90
4.1.1 SUSTRATOS	90
4.1.1.1 Sustrato de Silicio – Si	90
4.1.1.2 Sustrato de Cloruro de potasio – KCl	92
4.1.2 BLANCOS	93
4.1.2.1 Blanco de Titanio – Ti	93
4.1.2.2 Blanco de Carbón (HOPG)	95

4.2	DIAGNOSTICO DEL PLASMA	97
4.2.1	ANÁLISIS POR OES EN LA PRODUCCIÓN DE LA PELÍCULA DE TIN	97
4.2.2	ANÁLISIS POR OES EN LA PRODUCCIÓN DE LA PELÍCULA DE DLC	101
4.3	CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS EN MONOCAPAS	103
4.3.1	CARACTERIZACIÓN DE LA PELÍCULA EN MONOCAPA DE TIN	103
4.3.1.1	Análisis por AFM	103
4.3.1.2	Análisis por XRD	108
4.3.1.3	Análisis por XPS	114
4.3.2	CARACTERIZACIÓN DE LA PELÍCULA EN MONOCAPA DE DLC	116
4.3.2.1	Análisis por FTIR	116
4.3.2.2	Análisis por XPS	120
4.3.3	CARACTERIZACIÓN DE LA PELÍCULA EN BICAPA DE TIN/DLC	123
4.3.3.1	Análisis por AFM	123
4.3.3.2	Análisis por SEM y EDS	127
4.3.3.3	Análisis por XPS	129
	Referencias	133
	CONCLUSIONES	136
	PROYECCIONES	139
	PONENCIAS Y PUBLICACIONES	140

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.	Clasificación de los plasmas según la temperatura (eV) y la densidad electrónica (cm^{-3}).	25
Figura 1.2.	Relación voltaje corriente en la descarga eléctrica	31
Figura 1.3.	Dirección de desplazamiento de las especies en la evaporación por descarga de arco	32
Figura 1.4.	Cráter en un blanco de titanio.	33
Figura 1.5.	Efecto de la direccionalidad.	34
Figura 1.6.	Problemas de uniformidad cuando se evapora sobre sustratos planos.	35
Figura 2.1.	Etapas de crecimiento a partir de la fase de vapor.	38
Figura 2.2.	Interacción de un fluido viscoso con el sustrato.	39
Figura 2.3.	Adsorción sobre la superficie del sustrato.	40
Figura 2.4.	Procesos de acomodación, difusión, desorción y captura de átomos en las primeras etapas del crecimiento de capas.	44
Figura 2.5.	Modelos de crecimiento de capas.	46
Figura 2.6.	Morfología según el modelo TDM.	49
Figura 2.7.	Diagrama de fases del sistema binario titanio-nitrógeno.	53
Figura 2.8.	Esquema de las posibles hibridaciones del carbón, (a) sp , (b) sp^2 y (c) sp^3 .	56
Figura 2.9.	Estructura molecular del diamante.	57
Figura 2.10.	Estructura molecular del grafito.	58
Figura 3.1.	Fotografía del equipo utilizado en la deposición de recubrimientos duros por PAPVD.	64
Figura 3.2.	Esquema del sistema de deposición.	65
Figura 3.3.	Ensanchamiento del pico de difracción por la presencia de microtensiones.	74

Figura 3.4.	Esquema de microscopio de fuerza atómica.	76
Figura 3.5.	La fuerza en función de la distancia de separación punta- muestra.	77
Figura 3.6.	Modos contacto y no contacto en AFM.	79
Figura 3.7.	Fenómenos producidos cuando un haz incide sobre una superficie	80
Figura 3.8.	Interferómetro de Michelson	84
Figura 4.1.	Difractograma XRD del sustrato de silicio.	90
Figura 4.2.	Imagen AFM del sustrato de silicio	92
Figura 4.3.	Espectro de transmitancia FTIR del sustrato de KCl.	93
Figura 4.4.	Difractograma del sustrato de Ti	95
Figura 4.5.	Espectro OES de emisión de un plasma producido por una descarga de arco a una presión de 1.7 mbar.	97
Figura 4.6.	Espectro OES de emisión de un plasma producido por una descarga de arco a una presión de 0.5 mbar.	101
Figura 4.7.	Variación del tamaño del grano con respecto al número de descargas de TiN y Ti/TiN	105
Figura 4.8.	Variación de la rugosidad con respecto al número de descargas de TiN y Ti/TiN sobre sustratos de silicio.	106
Figura 4.9.	Variación de la rugosidad con respecto al número de descargas de TiN sobre sustratos de acero.	107
Figura 4.10.	Imágenes AFM de los recubrimientos de TiN sobre silicio, (b) sobre acero	107
Figura 4.11.	Difractogramas XRD de los recubrimientos de TiN sobre sustrato de silicio	108
Figura 4.12.	Difractogramas XRD de los recubrimientos de TiN sobre sustrato de acero, en ambos casos se vario el número de descargas.	109
Figura 4.13.	Coefficiente de textura cristalográfica orientación preferencial (200) contra número de descargas.	110
Figura 4.14.	Difractograma XRD de los recubrimientos de Ti/TiN variando el numero de descargas.	111
Figura 4.15.	Variación del parámetro de red con respecto al número de descargas para TiN silicio, TiN acero y Ti/TiN.	112

Figura 4.16.	Espectro angosto de la superficie de una película de TiN sin <i>etching</i>	114
Figura 4.17.	Espectro angosto de la superficie de una película de TiN con <i>etching</i>	115
Figura 4.18.	Espectros FTIR por transmitancia de las películas de DLC sobre KCl.	117
Figura 4.19.	Método de la línea base en FTIR	118
Figura 4.20.	Aplicación del método de la línea base a los espectros FTIR.	119
Figura 4.21.	Espectros de C 1s de películas crecidas de DLC 2 mbar	121
Figura 4.22.	Espectros de C 1s de películas crecidas de DLC 5 mbar	121
Figura 4.23.	Imagen AFM problemas de adherencia de las películas de DLC	123
Figura 4.24.	Imagen AFM película DLC(a) y TiN/DLC (b), con relación $H_2:Ar = 1:3$	124
Figura 4.25.	Imagen AFM película DLC(a) y TiN/DLC (b), con relación $H_2:Ar = 1:1$	124
Figura 4.26.	Imagen AFM película DLC(a) y TiN/DLC (b), con relación $H_2:Ar = 3:1$	124
Figura 4.27.	Variación del factor de rugosidad con respecto a la concentración de H_2	125
Figura 4.28.	Variación del tamaño del grano con respecto a la concentración de H_2	125
Figura 4.29.	Imágenes LFM y topográfica de la bicapa TiN/DLC.	126
Figura 4.30.	Imagen AFM de la bicapa TiN/DLC	127
Figura 4.31.	Micrografía SEM y análisis EDS del sustrato de silicio	128
Figura 4.32.	Micrografía SEM y análisis EDS de TiN	128
Figura 4.33.	Micrografía SEM y análisis EDS de TiN/DLC	129
Figura 4.34.	Espectro ancho del recubrimiento de TiN/DLC	129
Figura 4.35.	Pico C1s a 284.48 eV de la bicapa TiN/DLC	130

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1.	Propiedades de los nitruros de titanio.	54
Tabla 2.2.	Las primeras tres formas moleculares (teoría de Sigdwick y Powell)	56
Tabla 2.3.	Comparación de algunas propiedades del diamante, el grafito y del carbón amorfo hidrogenado y no hidrogenado.	60
Tabla 3.1.	Condiciones experimentales para crecimiento de monocapas.	69
Tabla 4.1.	Propiedades del material silicio	91
Tabla 4.2.	Propiedades físicas del titanio.	94
Tabla 4.3.	Propiedades atómicas del Carbón	96
Tabla 4.4.	Análisis de las líneas y bandas espectrales	98
Tabla 4.5.	Parámetros para el cálculo de la temperatura electrónica para el plasma utilizado en la producción de TiN.	100
Tabla 4.6.	Parámetros para el calculo de la densidad electrónica del plasma	100
Tabla 4.7.	Especies presentes en el plasma utilizados en la producción de DLC	101
Tabla 4.8.	Datos utilizados en el cálculo de T_e	102
Tabla 4.9.	Parámetros para el cálculo de la densidad electrónica n_e	103
Tabla 4.10.	Imágenes AFM de los recubrimientos variando el número de descargas.	104
Tabla 4.11.	Resultados obtenidos del coeficiente de textura cristalográfica orientación	109
Tabla 4.12.	Resultados del tamaño del cristalito y de las microtensiones de la red.	113
Tabla 4.13.	Energías de enlace y concentraciones de los elementos Característicos en las películas de nitruro de titanio	116
Tabla 4.14.	Resultados de las concentraciones de enlaces sp^2 y sp^3 por método de la línea base	120
Tabla 4.15.	Energía de enlace y concentraciones de las contribuciones en los picos C1s	122

RESUMEN

El objeto de este trabajo es la producción de recubrimientos duros de TiN/DLC en forma de multicapas con películas delgadas de nitruro de titanio (TiN) y carbono amorfo (DLC) depositados sobre sustrato de silicio orientado (100), usando la técnica PAPVD, por arco pulsado. Los objetivos se centran en el estudio de las propiedades estructurales que muestran estos materiales al estar depositados en películas delgadas alternas, usando para la primera capa un blanco de titanio en una atmósfera de nitrógeno y para la segunda capa un blanco de Carbón (HOPG) en una atmósfera controlada de hidrógeno – Argón.

Las monocapas de TiN se analizaron estructuralmente a través de técnicas de Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y morfológicamente con Microscopía de Barrido por Sonda (SPM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), también se les realizó análisis químico elemental por medio de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS). Por otro lado, las monocapas de DLC se analizaron por la técnica de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) para identificar las bandas de absorción características y determinar las concentraciones de enlaces sp^2 y sp^3 , con XPS se obtuvo la energía de enlace característico para el pico C1s y se calculó las concentraciones de enlaces sp^2 y sp^3 , además, se determinaron las propiedades morfológicas y se realizó un análisis cualitativo del coeficiente de fricción con SPM.

Los resultados sugieren la presencia de las películas (TiN, DLC) y de las películas en disposición multicapa (TiN/DLC). Dada la alta concentración de enlaces sp^3 en la película de DLC, este se acerca a las propiedades características del diamante, no obstante las dificultades para conseguir una buena adherencia ocasionadas por la rigidez de las mismas. La película de DLC en el análisis cualitativo del coeficiente de fricción presentó un coeficiente más bajo que la película de TiN.

ABSTRACT

The aim of this work consists in the production and characterization of TiN/DLC hard coatings in multilayers with thin films of titanium nitride (TiN) and Amorphous carbon (DLC) deposited on silicon oriented substrates (100), by using the pulsed arc PAPVD technique. The main purpose of this work is to study the structural properties shown by these materials when they are grown as alternated thin films. In order to produce the first layer, a target of Ti in a nitrogen atmosphere is employed and for the second, a target of carbon (HOPG) in a controlled atmosphere of hydrogen argon was used.

The monolayers of TiN were analyzed structurally by means of the X ray diffraction (XRD) techniques, X Photoelectron Spectroscopy (XPS) and morphologically with Scanning Probe Microscopy (SPM) and Scanning Probe Microscopy (SPM). Also Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) for chemical elemental analysis. On the other hand, the DLC monolayers were analyzed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) in order to identify the absorption bands that characterize and determine the sp^2 and sp^3 bonding concentration. XPS the characteristic binding energy for the C1s peaks was obtained, and the concentration of sp^2 and sp^3 bonding was calculated. Moreover, the morphological properties were studied and it was realized qualitative analysis of friction coefficient by using SPM.

The results suggest the presence of films in monolayers (TiN and DLC) and in multilayers (TiN/DLC). Due to the high concentration of sp^3 in the film of DLC, the material produced is closer to diamond properties, although the difficulties for getting good adherence caused by the toughness of them. DLC film showed a lower friction coefficient than TiN.

INTRODUCCIÓN

Durante las décadas de los años setenta se dedicaron grandes esfuerzos al desarrollo de nuevas técnicas de recubrimiento de películas delgadas. El objetivo era conseguir la mayor dureza superficial posible. La relación entre la dureza y la resistencia al desgaste enfocaron las investigaciones en la obtención de compuestos cerámicos. A principios de los años ochenta estas técnicas se diversificaron desarrollando nuevos compuestos.

La aplicación de recubrimientos sobre un sustrato permite jugar, con un material compuesto, con las propiedades de la capa y del material base. Generalmente las propiedades relacionadas con el desgaste se atribuyen al recubrimiento, las propiedades mecánicas las aporta el sustrato. La idea no es nueva. Los tratamientos termoquímicos convencionales como cementación, nitruración y otros, ya vienen consiguiendo estos propósitos a base de difundir en el sustrato elementos como C, N o B. En el caso de los recubrimientos, el compuesto de la capa y el material del sustrato suelen ser de muy distinta naturaleza.

Estudios más exhaustivos de los mecanismos de desgaste han generado el desarrollo de capas que posean buen comportamiento tribológico (bajos coeficientes de fricción). La obtención de propiedades combinadas como dureza, coeficiente de fricción y tenacidad son las bases de las investigaciones que se están llevando a cabo en la actualidad. A estas propiedades se suman, además, la necesidad de mejorar las propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas y resistencia a la corrosión. Las técnicas de crecimiento de películas se especializan, por tanto, cada vez más ampliando continuamente su número de aplicaciones; muchas de ellas se están desarrollando con tecnologías asistidas por plasma como en el caso de PAPVD (deposición física de vapor asistida por plasma)^[1] y PACVD (deposición química de vapor asistida por plasma)^[2].

Por muchos años, el nitruro de titanio (TiN) fue el material más estudiado como recubrimiento, debido a su amplio uso por su excelente resistencia al desgaste, estabilidad química y resistencia a la corrosión por ácidos fuertes. Comercialmente se utiliza en herramientas de corte y maquinado. En la búsqueda de mejores propiedades han surgido nuevos materiales para aplicaciones tribológicas, tales como el TiCN, carbón amorfo (DLC) y el TiAlN.

El interés por recubrimientos de carbón tipo diamante DLC (*Diamond Like Carbon*) ha incrementado en los últimos años debido a sus propiedades tales como bajos coeficientes de fricción estático y dinámico, alta resistencia al desgaste y dureza, transparencia óptica, alta resistividad eléctrica y conductividad térmica y excelente biocompatibilidad [3, 4, 5]. Sin embargo, el problema de baja adhesión resultante de los altos niveles de tensiones internas de la película sobre algunos sustratos especialmente metálicos restringió su uso práctico. Una forma de resolver el problema de la adherencia es producir recubrimientos funcionales en vez de películas homogéneas de una sola fase [6]. Por recubrimientos funcionales se entiende aquellos a los que se les realizan una o más capas intermedias entre el sustrato y el recubrimiento superficial para mejorar la afinidad entre ellas, tratando básicamente de hacer más compatibles los enlaces químicos y los coeficientes de expansión térmica de los materiales de cada una de las capas.

Muchos de los problemas de producir recubrimientos en monocapas son debidos a que la mayoría de las propiedades como la adherencia, la dureza, el coeficiente de fricción, etc. No pueden ser alcanzadas simultáneamente. Por ejemplo, un aumento en la dureza y la resistencia mecánica en la interfase sustrato-capa está comúnmente relacionado con una disminución en la tenacidad y la adherencia. Por consiguiente, la mayor parte de los recubrimientos comerciales de alta calidad tiene estructura multicapa; este concepto implica el uso de varias capas de materiales mutuamente solubles a fin de promover el desarrollo de interfaces altamente adherentes entre ellos. El material de la primera capa, en contacto con el sustrato, tiene por función principal promover una buena adherencia (usualmente TiN o TiC), en tanto que los materiales de las capas siguientes se eligen para conseguir capas de alta dureza y resistencia al desgaste (TiC o TiCN) y/o bajo coeficiente

de fricción y estabilidad química (DLC). Muchos investigadores reportan que los recubrimientos metal carbón tienen un coeficiente de fricción menor que los recubrimientos metálicos puros, además muestran que los recubrimientos en multicapas de TiN/TiCN/C son mas duros que el nitruro de titanio solo en factor de 1.5 y su resistencia es de 3 a 9 veces superior. Se conoce que capas de DLC sobre TiN tienen coeficiente de fricción mas bajo que el TiN solo ^[7]. En esta instancia, se utiliza una combinación relativamente limitada de materiales de recubrimientos en multicapas y es usual que cuenten con 2-8 capas alternadas y a veces más, con un espesor total del orden de 3-15 μm . El uso de recubrimientos en multicapas permite extender la vida de la herramienta y aumentar su velocidad de corte y de avance con respecto a recubrimientos monocapas de modo que aportan una ventaja económica importante en procesos de producción continua. El desarrollo de recubrimientos multicapas para herramientas de corte constituye una de las tendencias más importantes ^[8].

En este trabajo de maestría se detalla el proceso para la producción y caracterización de recubrimientos en multicapas de TiN/DLC, el trabajo se desarrolla en cuatro capítulos. En el primer capítulo se dan ideas generales sobre el plasma y su presencia en los procesos de deposición, haciendo énfasis en la técnica de evaporación física de vapor asistida por plasma (PAPVD) por arco pulsado. En el segundo capítulo se da una base teórica sobre la nucleación, crecimiento, estructura y propiedades de los recubrimientos, citando también las principales características de los materiales utilizados en el crecimiento. El capítulo tercero describe los procedimientos experimentales para la obtención y caracterización de los recubrimientos. Finalmente en el cuarto capítulo se analizan los resultados obtenidos con base en análisis de Difracción de rayos X (XRD) en la determinación de la estructura cristalina y por medio del análisis de los difractogramas se calcula las microtensiones de la red y el tamaño del cristalito para los recubrimientos de TiN; Microscopia de barrido por sonda (SPM) para el análisis la morfología y estructura de los recubrimientos de TiN, DLC y TiN/DLC; Microscopia de barrido electrónico (SEM) para obtener micrografías; Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDS) para realizar un análisis químico elemental de los recubrimientos; Espectroscopia óptica de emisión (OES) que caracteriza el plasma con la finalidad de obtener datos de las especies químicas y

determinar la temperatura y la densidad electrónica del plasma; Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) calcular la concentración de enlaces sp^2 y sp^3 en los recubrimientos de DLC y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) para valorar la composición elemental.

Referencias

¹ V.N.Zhitomirsky, I. Grimberg, L.Rapoport, N.A. Travitzky, R.L.Boltzmann, S.Goldsmith and B.Z. Weiss, Surface and Coating Tecnology, Volúmenes 120-121 (1999).

² P. Hardt, M. Eckel, M. Schmidt, H. Wulff, Surface and Coating Tecnology, Volúmenes 120-121 (1999).

³ R. Jethananandani, JOM,49,12(1997).

⁴ S. J. Bull, P. R. Chalker, JOM,47,16(1995).

⁵ J. Takadoun, H. H. Bennani, M. Allouard, Surface and Coating Tecnology, 88, 232 (1996)

⁶ D.P. Monaghan, D. G. Teer, K. C. Laing, Surface and Coating Tecnology, 59, 21 (1993)

⁷ A. Stanishevsky, R. Lappalainenb, Surface and Coating Tecnology, 123 (2000) 101-105.

⁸ D.S. Rickerby, A.M. Jones, B.A. Bellamy. Surface and Coating Tecnology, 37 (1989) 4375.

CAPITULO 1

1. PLASMA

El plasma ha sido denominado el cuarto estado de la materia porque en general, equivale a un estado de mayor energía. Una sustancia suficientemente fría se presenta en estado sólido, es decir, tiene una forma específica e internamente se caracteriza por el hecho de que los átomos que la constituyen se encuentran mas o menos firmemente unidos. Al calentar la sustancia la unión entre los átomos se hace más débil debido a la agitación térmica y la sustancia pasa a otro estado que conocemos como líquido, en el que ya no tiene una forma específica pero ocupa un volumen definido. Al seguir calentando la sustancia sus átomos pueden llegar a liberarse completamente de los enlaces mutuos y entonces pasa a un estado de gas, pasando a tener la forma y el volumen del recipiente que la contiene. Si esta sustancia se calienta aún más se produce un nuevo cambio, ahora en el interior de los átomos, cuyos electrones comienzan a desprenderse de ellos, esto es, se ionizan y se forma un plasma. En este estado sus átomos y moléculas se mueven con mayor rapidez y al chocar unos con otros en gran agitación originando el desprendimiento de algunos de sus electrones orbitales, obteniéndose masivamente especies ionizadas y algunos electrones libres. Por encima de los 10 000 grados Kelvin (°K), cualquier sustancia ya es un plasma ^[1].

Sin embargo, es importante destacar que el estado de plasma no implica necesariamente altas temperaturas; la ionización de un material puede producirse por diversos medios. Se pueden producir plasmas por descargas eléctricas. Por ejemplo si a un gas ordinario se le aplica un campo eléctrico muy intenso pueden desprenderse algunos de los electrones orbitales, quedando estos átomos y moléculas ionizadas. Los electrones libres serán acelerados por el campo eléctrico y chocarán con otros átomos, desprendiendo mas de sus

electrones, y así el proceso continúa como una avalancha. Los plasmas generados por descargas eléctricas se producen en forma natural con los relámpagos o en forma artificial en las lámparas fluorescentes y los tubos de neón, por ejemplo.

Otra forma de obtener un plasma es por medio de la absorción de fotones. Los fotones, también desprenden electrones de los átomos cuando chocan con ellos (fotoionización). La mayor parte del plasma que llena el espacio en el universo ha sido producido de este modo por la luz ultravioleta de las estrellas. Así pues, cualquier sustancia puede encontrarse en estado de plasma siempre que se den las condiciones para que toda ella o sólo una parte se encuentre ionizada ^[2].

Una de las principales características de la materia en estado de plasma es su capacidad de responder colectivamente a perturbaciones internas y externas. Este comportamiento fue descrito por primera vez por John Willian Strutt Rayleigh. Los movimientos colectivos del plasma son consecuencia del gran alcance de las fuerzas electrostáticas que experimentan entre sí las partículas cargadas que lo componen. Puesto que en el plasma existe muy poca restricción al movimiento de las cargas, tiende a mantener un estado de neutralidad eléctrica aun en regiones muy pequeñas. Cualquier acumulación de carga de un solo signo en cierta región del plasma producirá una fuerza atractiva para las cargas opuestas lo suficientemente grande como para recuperar el equilibrio de la carga eléctrica casi instantáneamente. De esta manera, si el plasma no es forzado por campos eléctricos o magnéticos muy intensos a mantener acumulaciones locales de carga, permanecerá en un estado de cuasineutralidad, esto es, un estado en el que la concentración de cargas positivas será prácticamente igual a la concentración de cargas negativas, aun en pequeñas regiones del espacio ^[3].

1.1 LONGITUD DE DEBYE

Aunque el alcance de la fuerza eléctrica entre dos cargas en el espacio vacío es infinito, en el interior del plasma éste se reduce debido a la presencia de las demás cargas de signo

contrario que rodean cualquier carga. Imaginemos un ion positivo en un plasma, debido a la fuerza de Coulomb, toda una nube de electrones negativos será atraída hacia ese ion. Estos electrones formarán alrededor del ion una coraza de carga contraria que impedirá que la carga de este ion sea sentida por cargas más lejanas. Lo mismo ocurrirá con los electrones y de esta manera se genera un efecto de apantallamiento, que reduce a una limitada distancia el alcance real de la atracción o repulsión de cada carga hacia sus vecinas. Esta distancia, que podríamos definir como el radio de la esfera real (esfera de Debye) de influencia de cada carga dentro del plasma se conoce como la longitud de Debye y está dada por la ecuación 1.1 ^[41]:

$$\lambda_D = \left(\frac{kT}{8\pi n e^2} \right)^{1/2} = 4.9 \left(\frac{T}{n} \right)^{1/2} \quad (1.1)$$

donde k es la constante de Boltzmann ($k = 1.38 \times 10^{-23}$ Joules/°K), T es la temperatura absoluta del plasma en grados Kelvin (°K), n es el número de cargas (positivas o negativas) por centímetro cúbico y e ($e = 1.6 \times 10^{-19}$ Coulombs) es la carga del electrón.

De esta manera, la longitud de Debye crece al aumentar la temperatura (en los gases más calientes las partículas se mueven más rápidamente y entonces el apantallamiento es menos efectivo) y disminuye al aumentar la densidad de las cargas (cuando hay una gran densidad de cargas el apantallamiento es mayor). Es importante hacer notar que es precisamente la temperatura (el movimiento agitado de los elementos del plasma) la que impide que las cargas se recombinen para formar átomos o moléculas neutras.

Como cada partícula tiene su propia esfera de Debye, es de esperar que estas esferas se traslapen y de esta manera el plasma va a responder colectivamente. Como ya mencionamos, la longitud de Debye aumenta al disminuir la densidad. Sin embargo, si la densidad de carga en un gas ionizado es tan baja que no hay suficientes cargas en las dimensiones del plasma como para garantizar un comportamiento colectivo, este gas ionizado no será un plasma. Es fácil ver que en este caso tampoco podrá obtenerse la

condición de cuasineutralidad. De hecho, para que un plasma exista es necesario que las dimensiones del espacio ocupado por este sean mucho mayores que la longitud de Debye.

1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS PLASMAS

La teoría cinética de los gases establece una relación directa entre la energía cinética traslacional media de una molécula de gas y su temperatura. Puede presentarse también energías adicionales relacionadas con la rotación y la vibración de las moléculas. Todas las moléculas de un gas no tienen la misma velocidad, ellas siguen una distribución Maxwelliana de velocidades y de acuerdo a estudios precedentes se ha observado que esta distribución puede aplicarse a las partículas presentes en el plasma. En consecuencia, dentro de un plasma se pueden tener diferentes temperaturas ^[5].

La energía cinética traslacional media es directamente proporcional a la temperatura de acuerdo a la ecuación 1.2, no depende de la presión, ni del volumen o del tipo de molécula.

$$E_c = \frac{3}{2} kT_e \quad (1.2)$$

Así, para un plasma compuesto por varias clases de iones a densidades de n_{i1} , n_{i2} , n_{i3} , ... y densidad electrónica de n_e la relación expresada en la ecuación 1.3

$$n_e = n_{i1} + n_{i2} + n_{i3} + \dots \quad (1.3)$$

debe satisfacerse para el plasma en conjunto. Con esto se demuestra la neutralidad eléctrica del plasma.

Los diferentes tipos y aplicaciones del plasmas pueden clasificarse usando los dos parámetros básicos, la densidad y la temperatura electrónica, figura 1.1^[10].

Plasmas fríos. La temperatura determina la diferencia entre los plasmas utilizados en aplicaciones industriales, estos son los plasmas fríos y térmicos. Los plasma fríos pueden ser obtenidos por una descarga glow de corriente directa o pueden también ser generados por una descarga a baja presión de alta frecuencia o microondas. En estos plasmas el grado de ionización es aproximadamente de 10^{-4} , el gas consiste principalmente de moléculas y átomos neutros pero excitadas. Una característica de estos plasmas es que no existe equilibrio entre la temperatura electrónica y la temperatura del gas de fondo. De esta manera, este tipo de plasmas son llamados *plasmas de no equilibrio*. Su temperatura electrónica puede variar entre 1 y 10 eV y la densidad entre 10^9 y 10^{12} cm^{-3} . en estos tipos de plasmas se incluyen el espacio interestelar e interplanetario, la ionosfera y algunos plasmas de vapores alcalinos.

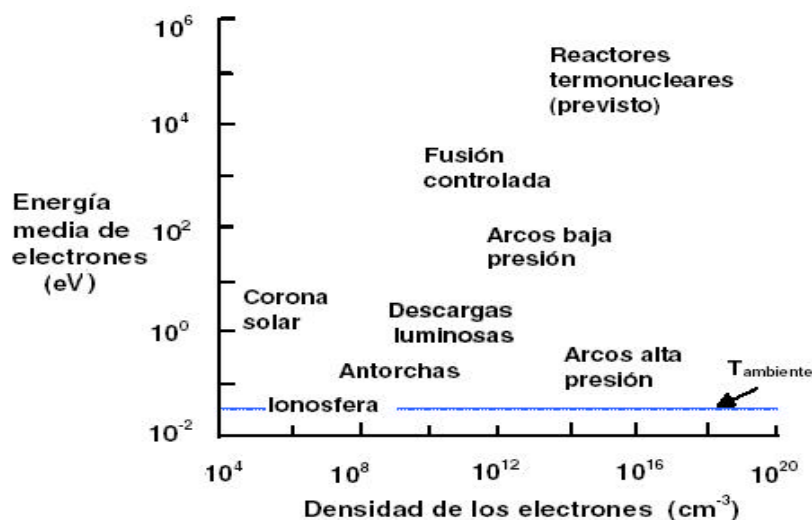


Figura 1.1. Clasificación de los plasmas según la temperatura (eV) y la densidad electrónica (cm^{-3}).

Plasmas térmicos. Cuando la corriente se incrementa bajo condiciones de una presión fija en una descarga glow, el voltaje a través de la descarga cae, el plasma se confina y la densidad de la corriente durante la descarga incrementa. Esta es la transición del estado plasma de una descarga glow a una descarga de arco. En una descarga de arco, la temperatura del cátodo es del orden de 400°K y se emiten electrones térmicos. Frecuentemente la luz emitida por el plasma contiene líneas originadas por el material del cátodo. En los plasmas generados por una descarga de arco, la distribución de energía de los electrones (T_e) y la del gas de fondo (T_g) son aproximadamente iguales, debido a que la

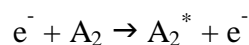
frecuencia de las colisiones entre los electrones y las moléculas del gas es alta, entonces se puede decir que el plasma se encuentra en *equilibrio termodinámico*. Este equilibrio también se alcanza dentro de cada estado de energía de las moléculas del gas. Un plasma compuesto por partículas de un gas a altas temperaturas es llamado plasma térmico^[1].

1.3 PROCESOS ELEMENTALES EN EL PLASMA

La transición de un gas al estado plasma va acompañada por diversos procesos de interacción entre las partículas que lo forman. Dichos procesos se producen como resultado de los choques de las partículas entre si o cuando se someten a los efectos de la radiación. En física del plasma toda interacción entre partículas se interpreta como un choque. Estos choques pueden ser elásticos o inelásticos. Los choques son elásticos si las propiedades de las partículas que chocan quedan invariantes después de la interacción. Esto se produce cuando las distancias recorridas son grandes y entre las partículas la interacción es débil.

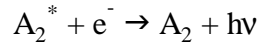
Las interacciones de las partículas del plasma que conducen a cambios de las propiedades de una o mas de ellas reciben el nombre de choques inelásticos. En los choques inelásticos de los electrones con partículas neutras se produce una interacción de tipo electromagnético, cambiando el estado energético del átomo o molécula. Todas estas reacciones contribuyen a la excitación de especies del plasma y contribuyen a la activación de reacciones de deposición o de ataque por plasma. Algunas reacciones típicas son las siguientes ^[6]:

- Excitación de átomos o moléculas (estados excitados de rotación, vibración o electrónico):

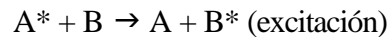


- Ionización: $e^{-} + A_2 \rightarrow A_2^{+} + 2e^{-}$

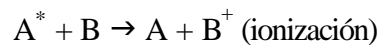
- Recombinación radiactiva: En el proceso de des-excitación las especies pueden emitir radiación (se utiliza a veces como medio de detección):



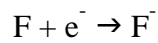
- Procesos de excitación “Penning”: Especies en estado excitado con energía muy alta pueden a su vez excitar o ionizar otras especies, por ejemplo:



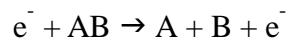
ó



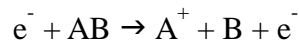
- Captura de electrones: Supone una pérdida total de la energía del e^- que es capturado cuando el átomo tiene una afinidad electrónica elevada (plasmas electronegativos):



- Disociación de moléculas: Puede ser de varios tipos, por ejemplo:



y también



1.4 GENERACIÓN DE PLASMAS EN EL LABORATORIO

Los plasmas fríos son generados por ciertos tipos de descargas eléctricas en gases a baja presión. Como cada descarga eléctrica tiene sus propias características, el tipo de descarga tiene que escogerse apropiadamente para el propósito de la aplicación.

Las técnicas de deposición de recubrimientos que usan plasma fríos son la Deposición Física de Vapor (PVD), Deposición Química de Vapor (CVD) y la Modificación Superficial. Todas estas técnicas asistidas por plasma pasaron a denominarse procesos: PAPVD (*Plasma Assisted Physical Vapour Deposition*) y PACVD (*Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*^[7]). La función más importante del plasma es producir las especies químicamente activas que luego reaccionan siguiendo las vías convencionales.

1.4.1 PACVD (*Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*)

Consiste en la formación de una película sólida sobre alguna superficie a partir de reacciones químicas de especies. Partiendo de la ecuación $AB_{(g)} + CD_{(g)} = AC_{(g)} + DB_{(g)}$, las reacciones químicas producen sólidos por reacciones térmicas de los gases a altas temperaturas. La descarga glow es la más usada para los procesos PACVD. La densidad de estos plasmas se halla en el rango de 10^8 y 10^{12} cm^{-3} y la energía de los electrones va de 1 a 20 eV, y es de 30 a 1000 veces más alta que la energía media de las moléculas del gas (10^{-3} a 10^{-2} eV), por tanto en las descargas *glow* el plasma no se encuentra en equilibrio térmico y el grado de ionización es típicamente bajo. Al iniciar el proceso, se transfiere la energía del campo eléctrico al gas mediante el aumento de energía cinética de unos pocos electrones, la cual se dispersa poco en el medio a través de colisiones. En un corto tiempo, los electrones adquieren energía suficiente en las colisiones para ionizar, excitar o disociar moléculas del gas y de este modo, producir electrones secundarios que se comportarán del mismo modo, hasta desencadenar un proceso de avalancha. La descarga comienza y un gran número de electrones se pierde en las paredes de la cámara, en los electrodos y por reacciones de recombinación. Se producen nuevos electrones tanto por los procesos de emisión secundaria como por el impacto de los iones en los electrodos. En un proceso estable, el número de electrones producidos y perdidos es el mismo.

La estabilidad del plasma depende fundamentalmente de la presión del sistema^[8, 9,10]. Si la presión es menor que 0.13 mbar, el camino libre medio de los electrones y de las moléculas

del gas es grande y disminuye la posibilidad de colisionar para ionizar, excitar o recombinar y habrá una baja velocidad de deposición del recubrimiento. A una presión mayor que 6.65 mbar, las frecuentes colisiones producen descargas localizadas y el recubrimiento presenta in-homogeneidades en su espesor y composición.

1.4.2 PAPVD (*Plasma Assisted Physical Vapour Deposition*)

Utiliza medios físicos para obtener directamente las especies de un material denominado blanco, evaporándolas y depositándolas sobre el sustrato. Gracias a la incorporación del plasma en los procesos PVD, esta técnica es más eficiente debido fundamentalmente a la condición de no equilibrio del plasma, que permite generar especies reactivas a temperaturas bajas que aumentan la velocidad de deposición por la presencia de iones que pueden ser acelerados eléctricamente hacia el sustrato^[11].

En la actualidad, las técnicas de deposición por PVD como evaporación y *sputtering* son las más usadas y además se han creado sistemas con múltiples combinaciones entre ellas.

1.4.2.1 Procesos de *sputtering*

Consiste en el bombardeo del material a evaporar con iones energéticos y no reactivos (generalmente de argón), que permiten arrancar mecánica y directamente los átomos que luego son transportados y depositados en el sustrato. Las especies arrancadas son generalmente neutras. La velocidad del proceso depende de factores como: energía y masa de los iones incidentes, número atómico y temperatura del blanco, ángulo de incidencia de los iones, tipo de blanco (aleación, compuesto, cristalino) ^[12] etc. Este proceso, además de ser la base de muchas técnicas de deposición, se utiliza ampliamente en la limpieza previa de sustratos.

1.4.2.2 Procesos de evaporación

Se puede lograr la evaporación de un material sólido suministrándole energía por calentamiento resistivo o eléctrico, por bombardeo con un haz de electrones o fotones, etc. El vapor metálico obtenido por este proceso se deposita al condensarse sobre un sustrato. Las especies evaporadas consisten en átomos neutros o *clusters* poliatómicos^[13]. En el caso de las aleaciones y compuestos, la evaporación está acompañada generalmente por disociación y descomposición debido a las diferencias en las presiones de vapor de los componentes o de su inestabilidad térmica.

Debido a que los recubrimientos en este trabajo se obtienen por descarga de arco, a continuación se enfatiza en esta técnica.

1.5 EVAPORACIÓN POR DESCARGA DE ARCO

1.5.1 EVAPORADORES CATÓDICOS

Las altas energías de las descargas eléctricas por arco son capaces de fundir y evaporar pequeñas cantidades de material en la superficie del cátodo^[14]. La evaporación basada en las descargas por arco catódico como medio de deposición de películas delgadas, ha recibido una considerable atención en los últimos años. Su ventaja, es el alto porcentaje de presencia de iones en el flujo emitido (10 a 100%) y la alta energía cinética (40 a 100 eV)^[15].

Después del régimen anormal en la descarga *glow* el voltaje es suficientemente alto para acelerar fuertemente los iones y partículas neutras rápidas, aumentando el calentamiento del cátodo del mismo modo que se incrementa la emisión de electrones por efecto térmico. La corriente de la descarga aumenta abruptamente y el voltaje cae en el régimen de arco (ver figura 1.2). Con la elevada potencia del arco se generan densidades muy altas de

corrientes, localizadas en sitios puntuales conocidos como *spots* que se mueven en la superficie del cátodo^[16].

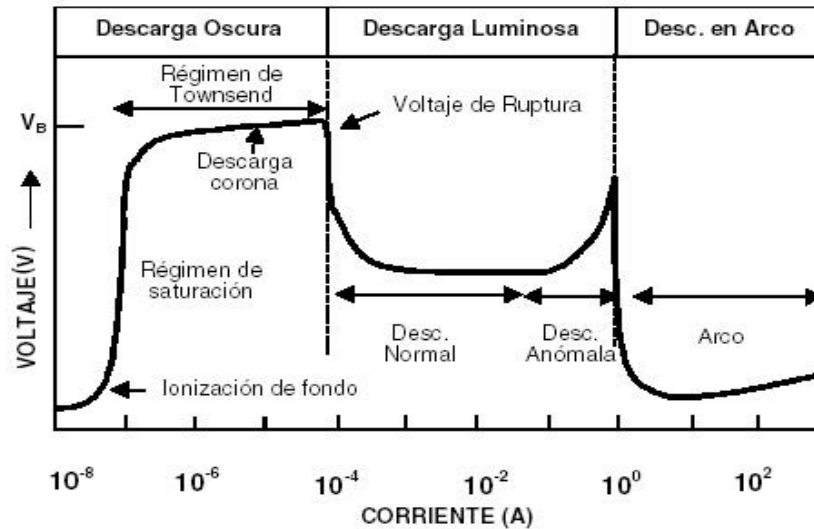


Figura 1.2 Relación voltaje corriente en la descarga eléctrica.

El *spot* es un sitio activo del cátodo, donde el metal es evaporado, ionizado y emitido como un chorro de plasma con eyección de iones, vapor metálico y macropartículas en estado líquido entre los electrodos. Un *spot* puede tener de 1 – 10 μm de diámetro y una velocidad de desplazamiento sobre la superficie del cátodo que varía entre 1 y 100 m/s^[16].

1.5.2 FÍSICA DEL ARCO EN VACÍO

Los tipos de descargas eléctricas se caracterizan por la forma como los electrodos reinyectan los electrones perdidos. Dependiendo de este factor, las descargas eléctricas se clasifican en descargas glow y descargas de arco.

En las descargas *glow* se producen emisiones secundarias de electrones. El mecanismo de emisión secundaria no es condición suficiente para provocar un aumento de la corriente. Los iones son acelerados sobre la superficie del cátodo con probabilidad de que eyecten un electrón desde allí. Aún se tiene una baja corriente y bajo número de electrones para mantener la descarga. Los iones frenan bruscamente en el cátodo y por aumento de

potencial comienzan a calentarlo con lo que se produce una emisión termoiónica donde más electrones quedan disponibles para mantener la descarga. El calentamiento del cátodo es uniforme y se llega a la emisión difusa. Si el arco opera en vacío o a presión muy baja, la emisión termoiónica no es suficiente pues no hay iones del gas de fondo (gas de trabajo), entonces la emisión se produce por localización de densidades de corriente muy altas y así se producen los spots.

La principal característica de un plasma producido por una descarga de arco es la presencia de iones múltiplemente ionizados cuya energía cinética depende del material de cátodo y de la carga iónica. Esta energía cinética alcanza un valor promedio en el rango de $(1,5 - 2,5)V_A$ donde V_A es el voltaje de arco. Se ha encontrado que la corriente iónica es proporcional a la corriente total de tal forma que $I_{ionica}/I_{Total} \approx 0,08 - 0,1$ ^[17] y que el flujo de estos iones depende del ángulo formado entre el eje de la descarga y la dirección normal al plano del cátodo^[18, 19].

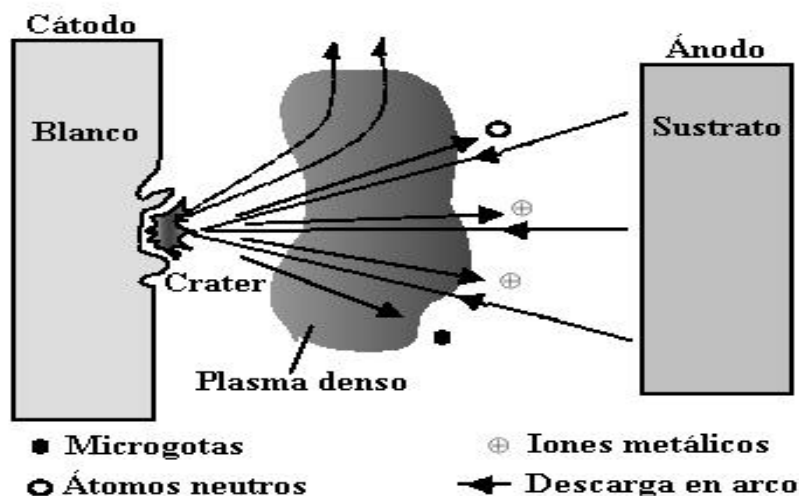


Figura 1.3. Dirección de desplazamiento de las especies en la evaporación por descarga de arco.

La figura 1.3 permite observar el mecanismo de emisión de *spots*, donde los iones son acelerados y gran parte de ellos regresan hacia el cátodo para mantener los sitios activos. Gracias a su gran energía cinética una fracción de estos iones se dirigen hacia el ánodo generando una corriente iónica considerable (aproximadamente el 10% de la corriente

total) la cual es aprovechada para producir el recubrimiento. En la figura 1.4 se presenta un cráter típico del proceso de emisión de spots en un blanco de titanio.

Los procesos de arco catódico son ampliamente usados en la industria para la deposición de recubrimientos duros de nitruros, carburos y óxidos de metal así como para recubrimientos de DLC.

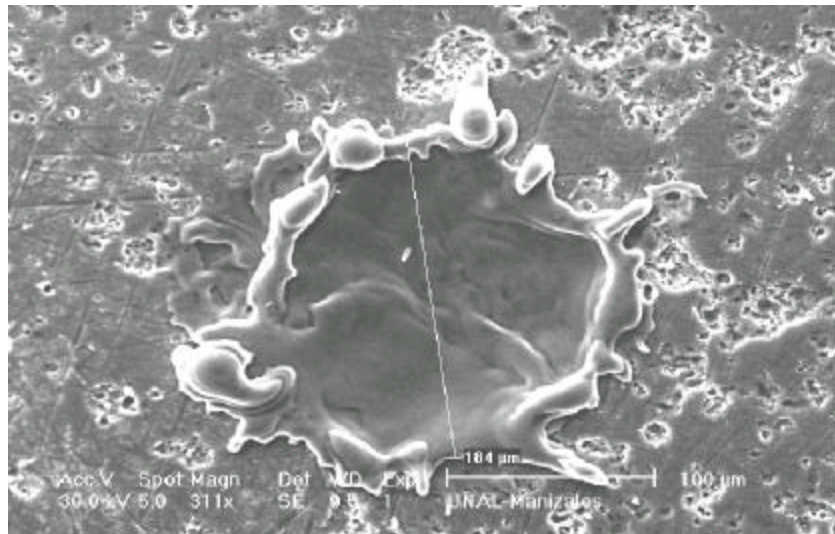


Figura 1.4. Cráter en un blanco de titanio.

1.5.3 MECANISMOS PARA LA EVAPORACIÓN

La teoría de evaporación en vacío involucra consideraciones termodinámicas como las transiciones de fase y aspectos cinéticos de crecimiento de películas delgadas.

La transición de sólidos o líquidos al estado gaseoso está basada en la termodinámica y depende de las tasas de evaporación, reacciones en el blanco y además de la presencia de impurezas en el vapor, cambio de composición durante la evaporación de aleaciones y estabilidad de los compuestos. Un tratamiento termodinámico y cinético sobre la evaporación fue hecho por Glang^[20].

El modelo de Hertz – Knudsen para la evaporación postula que el numero de átomos que abandona una superficie (A_e) durante la evaporación $dN_e/A_e dt$, coincide con el numero de choques en la superficie necesarios para mantener la presión de vapor, por tanto

$$\frac{dN_e}{A_e dt} = a_v (2pmk_B T)^{-1/2} (p^* - p) \quad (1.4)$$

Donde a_n es el coeficiente de evaporación, p^* es la presión de vapor en equilibrio de la superficie evaporante, p es la presión hidrostática que actúa sobre la superficie, m es el peso molecular, k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. a_n depende de la limpieza de la superficie y puede estar en un rango cercano a cero para superficies sucias y hasta uno para superficies limpias.

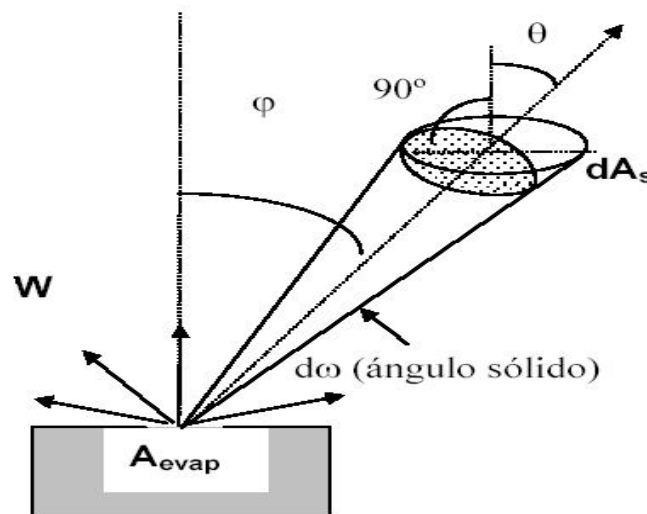


Figura 1.5. Efecto de la direccionalidad.

La direccionalidad de las moléculas evaporadas desde una fuente de evaporación está dada por una ley de coseno. Tanto Holland como Gland^[21] han discutido a fondo la distribución teórica de vapor originado en un punto, una pequeña superficie y desde fuentes en forma de anillo y cilíndricas. Para el caso ideal de la deposición desde una fuente puntual limpia y uniforme sobre un receptor plano, el numero de partículas evaporadas en un tiempo dt , dN_e , desde una superficie A_e , dentro de un ángulo sólido $d\omega$, en la dirección \mathbf{j} sigue la ley del

coseno, $dN_e(\mathbf{j}) = V_e A_e dt \cos \mathbf{j} d\mathbf{w}/\mathbf{p}$. Si la superficie del sustrato forma un ángulo \mathbf{q} con la dirección considerada, $dA_s = r^2 d\mathbf{w} \cos \mathbf{q}$, entonces el número de átomos que alcanza el sustrato satisface la ecuación $dN_d(\mathbf{j}) = V_e A_e dt dA_s \cos \mathbf{j} \cos \mathbf{q}/\mathbf{p} r^2$. Por tanto la velocidad de deposición, $V_d(\mathbf{j}) = dN_d(\mathbf{j})/dA_s dt = V_e A_e \cos \mathbf{j} \cos \mathbf{q}/\mathbf{p} r^2$ (figura 1.5).

Los problemas de uniformidad se presentan cuando se evapora sobre sustratos planos, la velocidad de crecimiento a una distancia l del centro es dada por la proporción, $V_d(\mathbf{j}) \propto A_s/\mathbf{p} h^2 (1 + (l/h)^2)^2$, con $\cos \mathbf{j} = \cos \mathbf{q} = h/r$ y $r^2 = h^2 + l^2$ (figura 1.6), donde h es la distancia entre la superficie evaporada y la superficie del sustrato. Para $l/h = 0.2$, la disminución de la velocidad es aproximadamente el 10% [21].

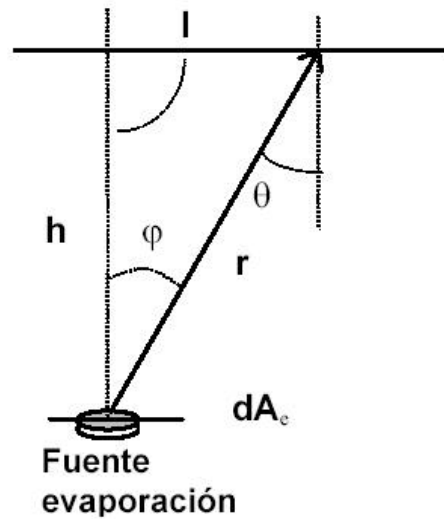


Figura 1.6. Problemas de uniformidad cuando se evapora sobre sustratos planos.

Referencias

- ¹ M. Konuma, Film Deposition by Plasma Techniques, Spring Verlag, Berlin. 1992.
- ² M. Uman, Introduction to Plasma Physics, MacGraw Hill, New York. 1964.
- ³ W, Hayt, Teoría Electromagnética, MacGraw Hill, México. 1991.
- ⁴ S. Ichimaru, Plasma Physics and Introduction to Statistical Physics of Charge Particles, The Benjamin Cummins, California. 1981.
- ⁵ K. Kano, M. Suzuki And H. Akatsuka, Plasma Sources Sciences and Technology. 2000.
- ⁶ V. Milantiev, Física del Plasma , MIR, Moscú. 1987.
- ⁷ M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg. Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, J. Wiley & Sons, New York. 1994.
- ⁸ V.S. Nguyen, Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition. Thin Film Processes and Techniques. Cap 4. Noyes Publiccations, USA. 1988.
- ⁹ H.O. Pierson, Handbook of Quimical Vapor Deposition. Principles, Technology and Applications. Noyes Publiccations, USA. 1982.
- ¹⁰ Y. Ishii, H. Ichimura, TiN Films by Plasma CVD, Reports in Central Research Laboratory, Sumitomo Metal Minig Co. Ltd. 1996.
- ¹¹ S. Schiller, V.Kirchhoff, K. Goedicke, N. Schiller, Pulsed Plasma – A New era PVD technique. R&D Chaner Publications. 1997.
- ¹² J.A. Thornton, Deposition Technologies for Films and Coatings, Cap 5. Noyes Publications, Park Ridge, 1982.

-
- ¹³ R.F. Bunshah. Deposition Technologies for Films and Coatings, Cap 4. Noyes Publications, Park Ridge, 1982.
- ¹⁴ P.J. Martin, Vacuum Arc Science and Technology, Handbook. Cap 6. Noyes Publications, USA. 1995.
- ¹⁵ H. Kelly, A. Márquez, F. Minotti And C. Ferro Montán. The Plasma State in the Surroundings of a Multi-cathode-Spot Vacuum Arc. Journal Applied of Physics. Vol 31. 1737-1741 1978.
- ¹⁶ B. Jüttner, V.F. Puchkarev, E. Hantzche And I. Beilis. Vacuum Arc Science and Technology, Handbook, Cap 3. Noyes Publications, USA. 1995.
- ¹⁷ C.W. Kimblin, Journal Applied of Physics. Vol 44 3074-3081 1973.
- ¹⁸ J. Kutzner And H.C Miller. Journal Applications Physics 25 686-693 1992.
- ¹⁹ D.T. Tuma, C.L. Chen. Journal Applications Physics. Vol 49 3821-3831 1978.
- ²⁰ R.Gland, Thin Film Technology, Handbook. Mac Graw-Hill, New York, 1970.
- ²¹ L. Holland, Journal Vacuum Science and Technology. Vol 11 145-148 1978

CAPITULO 2

2.1 MECANISMOS DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS EN PROCESOS PVD

El crecimiento de películas delgadas presenta un mecanismo muy complejo, en el cual suceden una serie de etapas a nivel microscópico como son la llegada de átomos a la superficie, adsorción y posterior difusión superficial, nucleación, formación de nuevas capas, etc. Cada una de estas etapas, depende individualmente de la etapa previa y al mismo tiempo depende también de los parámetros del proceso de deposición como la velocidad de depósito, presión de los gases, temperatura, naturaleza del material depositado, etc. El conjunto de todas estas etapas determinan el modo de crecimiento y finalmente la morfología y las propiedades fisicoquímicas de la capa depositada. El conocimiento de las variables que afectan la morfología de las películas permite modificar los procesos y obtener películas con propiedades mejoradas ^[1,2,3]. Las etapas del crecimiento (figura 2.1) presentes en los procesos de deposiciones físicas en fase de vapor son : Transporte de masa (A) a la superficie, Adsorción de A sobre la superficie, Difusión superficial de A sobre la superficie y Nucleación y crecimiento de la película.

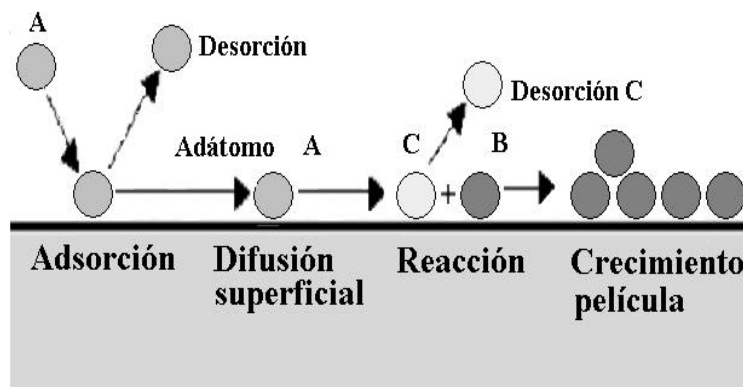


Figura 2.1. Etapas de crecimiento a partir de la fase de vapor.

2.1.1 TRANSPORTE DE MASA A LA SUPERFICIE

Según la hidrodinámica, el rozamiento de un fluido viscoso con la superficie del sustrato da lugar a una capa límite de menor velocidad, con presión y temperatura diferentes al resto de la capa. Situación que se puede presentar cuando se agrega un gas reactivo como el nitrógeno (para la deposición de nitruros) o un gas inerte como el argón, que provoque múltiples colisiones de las especies durante el camino blanco-sustrato. La velocidad de transferencia de masa a través de la capa límite esta dada por la relación $V_m = k_m (P_g - P_s)$, donde P_g y P_s son las presiones del gas y de la capa limite cerca al sustrato respectivamente, $k_m = D_g / kT\mathbf{d}$, donde D_g es el coeficiente de difusión. El valor del espesor de la capa limite, \mathbf{d} , aumenta ligeramente al disminuir la presión del gas, P_g [4,5].

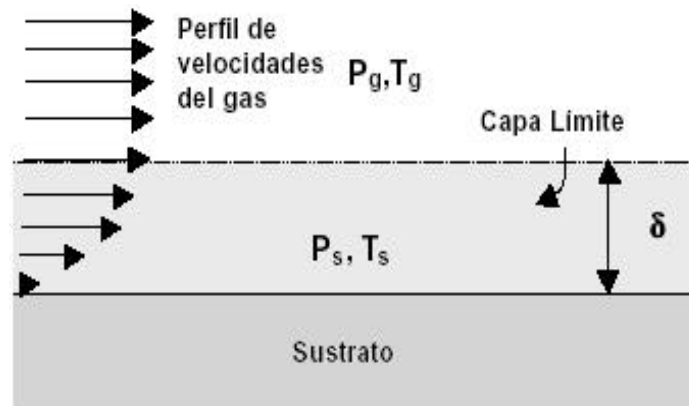


Figura 2.2. Interacción de un fluido viscoso con el sustrato.

2.1.2 ADSORCIÓN SOBRE LA SUPERFICIE DEL SUSTRATO

En el modelo de adsorción, los átomos o moléculas llegan a la superficie con una cierta energía, interaccionan con la superficie y pierden energía hasta alcanzar el equilibrio térmico con ella, quedando adsorbidos. Sin embargo, cuando la interacción no existe o es pequeña, los átomos no se adsorben (colisión elástica). Posteriormente las moléculas

inicialmente adsorbidas se difunden en la superficie saltando entre posiciones de energía mínima (aunque eventualmente también pueden ser desorbidas) [6].

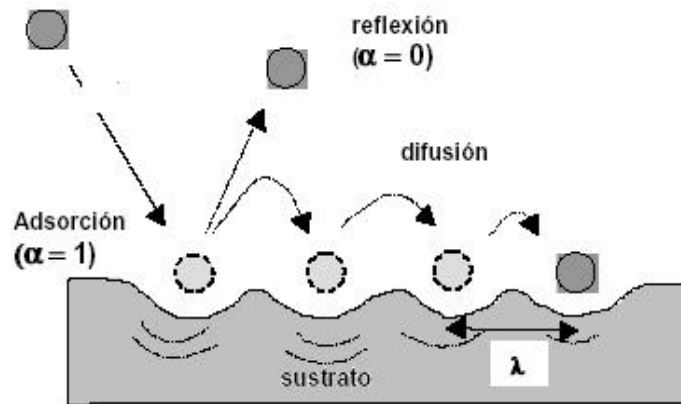


Figura 2.3. Adsorción sobre la superficie del sustrato.

El coeficiente de acomodación, \mathbf{a} , mide la interacción (intercambio de energía) de la partícula incidente con la superficie. Se pueden presentar dos casos extremos:

- $\mathbf{a} = 0$ \Rightarrow No existe interacción (reflexión especular).
implica desorción (caso de gases inertes y de haces moleculares de H_2).
- $\mathbf{a} = 1$ \Rightarrow Interacción inelástica, con pérdida de toda energía (molécula adsorbida).

El cálculo del coeficiente de acomodación, \mathbf{a} , basado en la interacción energética molécula-superficie es complicada por el elevado número de variables que intervienen (polarizabilidad de la molécula, potencial de superficie, estados excitados, etc.). En primera aproximación se puede expresar el coeficiente de acomodación comola ecuación 2.1:

$$\mathbf{a} \gg (T_i - T_e)/(T_i - T_s) \tag{2.1}$$

donde, T_i es la temperatura equivalente de los átomos incidentes, T_e se refiere a la temperatura de los átomos reflejados y T_s es la temperatura del sustrato

Esta expresión representa de alguna forma la relación entre la energía disipada en el sustrato cuando se produce la reflexión directa de la partícula (evaporación) y la que queda en el sustrato después de adsorción (expresadas en ambos casos en forma de temperatura equivalente).

La velocidad de adsorción v_a (es decir, el número de átomos adsorbidos por unidad de tiempo y de superficie), está dada por la ecuación 2.2 del tipo:

$$v_a = (N_s - N_a)/N_s \cdot \mathbf{a} \cdot v_m \quad (2.2)$$

donde v_m es el flujo de átomos incidente, es decir, número de átomos que alcanza la superficie por unidad de tiempo y de área, N_s las posiciones de la superficie por unidad de área, N_a las posiciones ocupadas y $(N_s - N_a)$ las posiciones libres

En cuanto a la desorción de la superficie sin presentar difusión, un átomo o molécula adsorbido en una posición fija sobre la superficie, a temperatura T , vibra con una frecuencia \mathbf{n}_o (frecuencia de la red). Eventualmente, los átomos con mayor energía de vibración pueden acabar desorbiéndose de la superficie. Si la energía de adsorción es E_{ads} el número de átomos que escapan por unidad de tiempo (frecuencia de desorción) será (ecuación 2.3)^[7]:

$$\mathbf{n}_{des} = \mathbf{n}_o \exp(-E_{ads}/kT) \quad (2.3)$$

y el tiempo medio de residencia de los átomos, \mathbf{t}_r , sobre la superficie (antes de la desorción), esta dada por la ecuación 2.4:

$$\mathbf{t}_r = 1/\mathbf{n}_{des} = \mathbf{t}_o \exp(E_{ads}/kT) \quad (2.4)$$

siendo $\mathbf{t}_o = 1/\mathbf{n}_o$ el periodo de oscilación de los átomos en la superficie ($\mathbf{t}_o \approx 10^{-13}$ s, a temperatura ambiente)^[8].

Cuanto más alta es E_{ads} menor es la frecuencia de desorción y el tiempo medio de residencia es mayor. La energía de adsorción depende de muchos factores, relacionados sobre todo con el tipo de enlace entre la molécula y el sustrato y/o otras moléculas (cuando se absorbe sobre capas ya formadas).

Suponiendo una cinética de primer orden (en la que no hay disociación), se define la velocidad de desorción, v_{des} , como el número de moléculas que escapan por unidad de tiempo (y de superficie), la cual está dada por la ecuación 2.5:

$$v_{des} = n_{des} \cdot N_a = N_a \cdot n_o \exp(-E_{ads}/kT) \quad (2.5)$$

El proceso de condensación de un gas ocurre cuando el flujo de átomos incidente sobre la superficie, v_m , es pequeño. En estas circunstancias, las velocidades de adsorción y desorción pueden ser iguales, alcanzando así un estado estacionario, en el cual la densidad de adatomos por unidad de superficie, N_a , se puede expresar por la ecuación 2.6:

$$N_a = v_m \cdot t_r \quad (2.6)$$

2.1.3 DIFUSIÓN SUPERFICIAL

En los procesos de difusión, durante el tiempo de residencia, t_r , las moléculas adsorbidas se mueven sobre la superficie, saltando de una posición a otra, con una frecuencia de salto, n_{dif} , dada por la ecuación (2.7):

$$n_{dif} = n_o \cdot \exp(-E_{dif}/kT) \quad (2.7)$$

siendo E_{dif} la energía de activación para la difusión (con $E_{dif} < E_{ads}$).

Así mismo, el coeficiente de difusión, D_{dif} , para este proceso de salto individual entre dos posiciones vecinas, se da según la ecuación 2.8 [6]:

$$D_{dif} = \mathbf{l}^2 \cdot \mathbf{n}_{dif} = \mathbf{l}^2 \cdot \mathbf{n}_o \exp(-E_{dif}/kT) \quad (2.8)$$

Con \mathbf{l} = distancia de salto aproximadamente igual al parámetro de la red.

Durante el tiempo total de difusión, \mathbf{t}_{dif} , los átomos o moléculas recorren una cierta distancia y pueden encontrar una posición donde la energía de enlace es más elevada que en otras posiciones. La partícula quedaría entonces enlazada con la superficie, iniciando un sitio de nucleación. Estas posiciones de mayor energía de enlace suelen ser escalones, defectos, etc. en la superficie.

Sin embargo, en el proceso de difusión existe también la posibilidad de desorción. La probabilidad de que la molécula sea adsorbida definitivamente o desorbida depende de la distancia media L_o entre las posiciones de fuerte adsorción y del tiempo de residencia, \mathbf{t}_r . Si este tiempo es menor que el tiempo de desorción la molécula quedará ya fija en esa posición. En caso contrario, se desorbe.

Las posiciones de energía de adsorción máxima están distribuidas estadísticamente sobre la superficie a diferentes distancias y también con diferentes valores de energía. Los átomos que llegan a la superficie con energías altas (de forma que no se termalicen con la superficie) pueden difundirse a distancias mucho mayores y llegar a posiciones que pueden corresponder a un mayor ordenamiento cristalino (escalones y entrantes en terrazas). Por el contrario, cuando la energía de llegada de los átomos es pequeña su longitud de difusión es menor y las posiciones de adsorción que se alcanzan son de menor energía de enlace. Estas posiciones corresponden a enlaces con menor orden estructural (materiales amorfos). La posibilidad de adsorción - desorción después de la difusión viene determinada por el coeficiente S dado por la ecuación 2.9[9]:

$$S = \tau_r / \tau_{dif} \begin{cases} \geq 1 \rightarrow \text{Adsorción} \\ < 1 \rightarrow \text{Desorción} \end{cases} \quad (2.9)$$

De la relación de Einstein: $\tau_{dif} = L_o^2 / D_{dif}$ ^[10], por tanto:

$$S = (I/L_o)^2 \exp(E_{ads} - E_{dif})/kT \quad (2.10)$$

Lógicamente, la probabilidad de los procesos de adsorción a difusión (y posible desorción) depende del balance de las energías E_{ads} y E_{dif} , (normalmente $E_{ads} > E_{dif}$) y para un valor dado de estas energías, depende de la temperatura, de forma que temperaturas bajas favorecen la adsorción, mientras que temperaturas altas llevan a la desorción de los átomos del gas o vapor ^[11].

Un parámetro importante para medir la probabilidad de que un átomo quede incorporado a la superficie durante el proceso de adsorción-difusión es el coeficiente de captura, S , definido por la relación entre el número de átomos incorporados y el número de átomos que llegan.

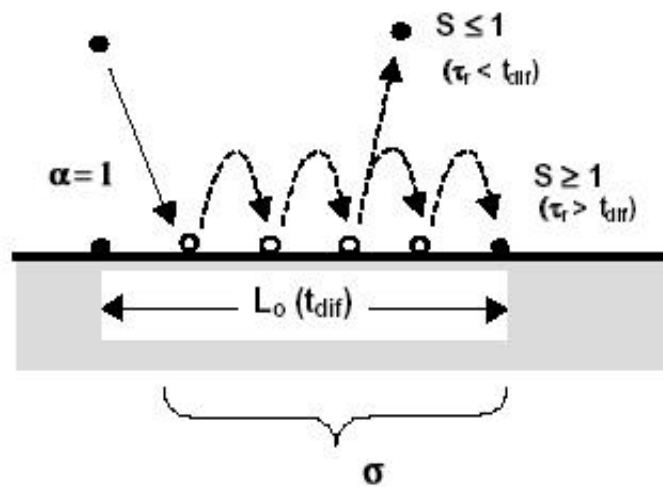


Figura 2.4. Procesos de acomodación, difusión, desorción y captura de átomos en las primeras etapas del crecimiento de capas.

Los valores de \mathbf{a} y S no son idénticos, \mathbf{a} se refiere a la interacción de las moléculas a su llegada al sustrato, mientras que S describe la interacción energética durante la residencia. Finalmente, el valor de \mathbf{s} se refiere al conjunto de todo el proceso y por ello depende de ambos factores, \mathbf{a} y S (figura 2.4).

Según sean los parámetros de llegada de los átomos y los procesos de adsorción y difusión, se pueden presentar los siguientes casos ^[6]:

- Valores de $\mathbf{s} \gg 1$ requieren $\mathbf{a} \gg 1$ y $S \approx 1$ (t_r alto), lo cual implica a su vez: Alta energía de llegada de los átomos y energía de adsorción sobre la superficie elevada. En estas condiciones, los átomos quedan fijos en posiciones próximas a las de llegada (sobre todo a temperaturas bajas). Las películas formadas son poco densas y además ocurren efectos de sombreado. Al contrario, cuando $\mathbf{s} \rightarrow 0$, muchos de los átomos son re-emitidos y pueden regresar a la superficie en otras posiciones, permitiendo obtener películas mas densas y homogéneas (recubrimientos uniformes).
- Si el flujo de llegada de átomos, v_m , es alto, de forma que: $v_m > n_{dif} N_a$, los átomos quedan atrapados antes de que puedan difundirse o desorberse. Las ecuaciones anteriores no son válidas. Se puede considerar que el coeficiente de captura es alto (próximo a la unidad si $\mathbf{a} \gg 1$) y al estar la difusión impedida, los átomos quedan fijados donde llegan.

En el caso de materiales con enlace fuerte (y dirigido) entre los átomos, la capa depositada es amorfa (p.e. C, Si, etc.). Al contrario, materiales con enlace más débil y poco dirigido (p.e. metales) dan lugar a películas policristalinas.

- Si $v_m < v_{des}$ no puede haber crecimiento de película, aunque se puede formar una monocapa si $E_{ads} > E_{enl}$ (con E_{enl} la energía de enlace entre los átomos que forman la capa) ^[10].

- El caso más frecuente es $v_m > v_{des}$. Para T altas, predomina la difusión. Si además $E_{ads} > E_{ent}$, se formará una monocapa (modelo de Frank van der Merwe) ^[6].
- Por el contrario, cuando $E_{ads} < E_{ent}$ los átomos que llegan tienden a condensarse para formar pequeños núcleos (modelo de Volmer-Weber). Este suele ser el caso de muchos metales evaporados sobre materiales aislantes ^[6].

2.1.4 NUCLEACIÓN Y PRIMEROS ESTADIOS DEL CRECIMIENTO DE LA PELÍCULA

En las consideraciones anteriores se presentaron las condiciones que dan lugar a la formación de capas. Los modelos de Volmer-Weber, cuando el crecimiento se inicia en forma de islas que coalescen para acabar formando una capa (caso a figura 2.5) y de Frank van der Merwe, cuando el crecimiento se hace en forma más homogénea sobre la superficie, iniciándose con la formación de una monocapa, para seguir después capa a capa (caso b figura 2.5).

Existe además el caso intermedio, en el cual primero se forma una o varias monocapas y después se continúa en forma de islas sobre las primeras monocapas (modelo de Stranski-Krastanov). (caso c figura 2.5)

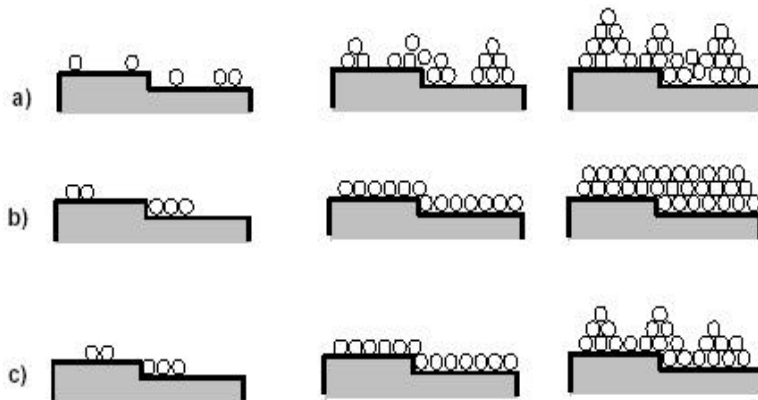


Figura 2.5. Modelos de crecimiento de capas

2.1.4.1 Mecanismo de crecimiento de capas en forma de islas^[6]

El mecanismo de Volmer-Weber es el más frecuente en los procesos de deposición de capas. Ocurre cuando la capa y el sustrato están formados por materiales disimilares o bien tienen una estructura cristalina diferente. El crecimiento de las islas prevalece cuando los átomos de la película interactúan más entre ellos que con el sustrato, de acuerdo con la relación entre la energía de adsorción, E_{ads} y la energía de enlace, E_{ent} :

$$E_{ads}/E_{ent} \begin{cases} < 1 \rightarrow \text{Núcleos} \\ > 1 \rightarrow \text{Monocapas} \end{cases}$$

Se pueden distinguir varias etapas de evolución de la película durante el crecimiento:

- Nucleación: A partir de los átomos que llegan a la superficie se forman agregados de átomos en posiciones donde la energía de enlace con el sustrato es más elevada (dislocaciones, bordes, etc.).
- Crecimiento del núcleo: Bien sea por adsorción de los núcleos pequeños por los más grandes o bien por coalescencia (fusión de dos núcleos). El primer caso está determinado por las diferencias de presión de vapor entre núcleos pequeños y grandes, mientras que el segundo está determinado por la reducción en energía superficial del núcleo.
- Contacto entre los núcleos y llenado de las vías: A medida que crecen los núcleos llega un momento que entran en contacto formando un entramado con espacios vacíos entre ellos. Estos canales vacíos se van llenando ya que constituyen posiciones de energía de enlace más elevada para los adátomos.

2.1.4.2 Crecimiento de capas continuas, influencia de las variables del proceso^[6]

Una vez que las islas coalescen (según el mecanismo de crecimiento de Volmer-Weber), los nuevos átomos que van llegando se incorporan a la microestructura mediante procesos de difusión superficial y de adsorción, igual que ocurre en las etapas iniciales. Pero también se pueden presentar nuevos procesos, como es la difusión a través de las juntas de granos o bien hacia el interior con objeto de llenar los poros y las vías que se han formado. Estos dos últimos procesos generalmente aparecen a temperaturas mas altas. Cada uno de estos procesos tiene una dependencia exponencial con la temperatura, determinada por su energía de activación del proceso. Para un gran número de materiales, las energías de activación se comparan según la secuencia presentada en la ecuación 2.11:

$$E_{dif\ sup} < E_{ads} < E_{dif\ granos} < E_{dif\ int} \quad (2.11)$$

Según se ha demostrado empíricamente, todas estas energías se escalan proporcionalmente a la temperatura de fusión, T_f , del material que forma la capa. Por tanto los materiales con T_f alto son los que tienen energías mas elevadas. Por otro lado, según sea la temperatura T del proceso, dominará uno o otro de los mecanismos de difusión.

A partir de la observación del crecimiento de capas, Movchan y Demchisin desarrollaron un modelo de microestructura para las capas obtenidas por evaporación a diferentes valores de la relación T/T_f (modelo MD) ^[12]. Encontrado de esta manera que la morfología y estructura de las capas y por tanto sus propiedades, dependen en última instancia de la relación T/T_f durante el proceso de deposición. Basado en el modelo desarrollado por Movchan y Demchisin, Thornton propuso un modelo de zonas a diferentes presiones de la descarga y diferentes temperaturas del sustrato (modelo TDM, figura 2.6) ^[13].

Zona I ($0 < T/T_f < 0.1$). Esta zona está caracterizada por una baja movilidad de los adátomos que al ser poco energéticos quedan atrapados en el sitio donde llegan. No se difunden ni desorben. Ocurre por esto una alta nucleación ya que los fenómenos de

coalescencia y crecimiento de granos están inhibidos. La estructura resultante presenta efectos de sombreado y vías intermedias, con columnas alargadas que apuntan en la dirección de llegada de los átomos (figura 2.6). La película que se obtiene es porosa y de pobres propiedades mecánicas.

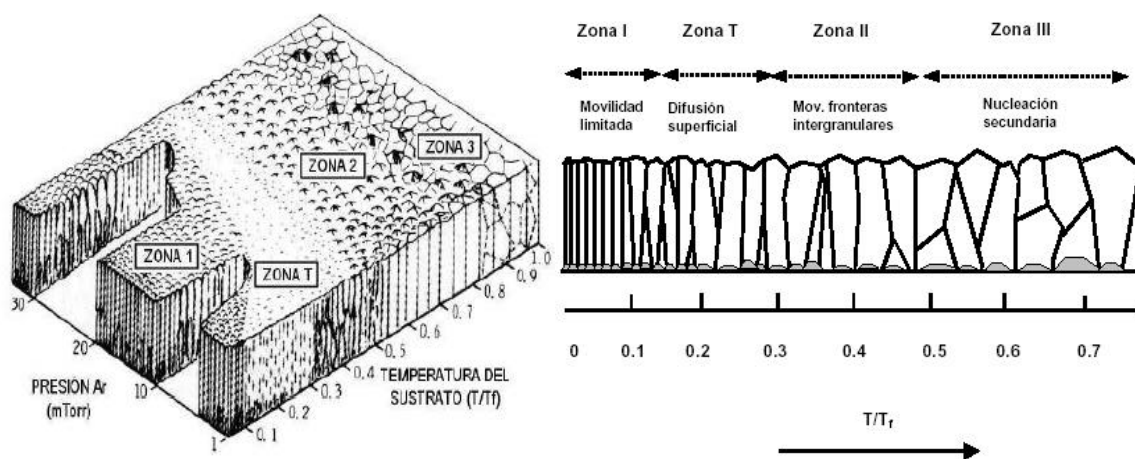


Figura 2.6. Morfoloía según el modelo TDM

Zona T ($0.1 < T / T_f < 0.3$) La formación de la película comienza por el desarrollo de granos muy pequeños reflejando la densidad inicial de núcleos debido a la inmovilidad en las fronteras de grano. Cuando la capa se hace continua hay movilidad de átomos hacia posiciones vecinas, de tal modo que los cristales con energía superficial más baja incorporan más material y crecen sobre los cristales vecinos. El crecimiento competitivo de los cristales hace que en las proximidades del sustrato las columnas tengan forma de V alargándose a medida que el espesor se hace mayor (figura 2.6). El resultado es una red densa de cristales tipo columnar con buenas propiedades mecánicas y eléctricas.

Zona II ($0.3 < T / T_f < 0.5$). El crecimiento está determinado completamente por la migración a lo largo de las fronteras inter granulares, es cristalino a partir de los granos formados inicialmente en la superficie. Por el fenómeno de coalescencia entre núcleos hay un mayor tamaño de granos. La estructura es columnar densa de granos microcristalinos cuyo diámetro aumenta en la medida en que aumenta la temperatura (figura 2.6). La película con esta microestructura presenta buenas propiedades mecánicas.

Zona III ($0.5 < T/T_f < 1$). El proceso está dominado por fenómenos de difusión interna y de recristalización ocasionados por la segregación de impurezas hacia la superficie de los granos. Las impurezas detienen el crecimiento de los cristales y dan lugar a nucleaciones secundarias (figura 2.6). La morfología de los granos evoluciona desde la columnar (a temperaturas bajas) hasta granos de tipo equiaxial (crecimiento igual en todas las direcciones), acercándose a lo que ocurre en el material en bloque.

En los modelos de microestructura considerados, la temperatura del sustrato tiene la mayor influencia en el crecimiento. Sin embargo, para procesos asistidos por plasma donde es posible reducir considerablemente esta temperatura, los fenómenos de difusión se facilitan gracias al suministro de especies activadas (átomos en estado excitado, iones) que requieren de una menor energía para la formación de los arreglos atómicos. La energía con que éstas especies llegan al sustrato tienen un efecto importante en la formación de la película. En especial, en la evaporación por arco catódico se logran especies muy energéticas que al incidir sobre el sustrato facilitan la formación de un recubrimiento con propiedades mecánicas importantes, no obstante la presencia de micropartículas provenientes del material catódico^[14].

2.2 RECUBRIMIENTOS DUROS

La superficie de un recubrimiento juega un papel importante en el campo de las aplicaciones técnicas, donde los materiales interactúan con sus ambientes. No solamente la corrosión, con sus diversos aspectos de fricción y desgaste, también los efectos químicos y físicos como la catálisis y la biocompatibilidad son puntos que se deben considerar.

En el caso de las propiedades mecánicas y funcionales de muchos componentes, los requisitos específicos de las propiedades de la superficie (por ejemplo dureza, resistencia a la corrosión, fricción) y de las propiedades en volumen (como es la capacidad mecánica de carga productiva, etc) no pueden ser reunidos a través de un solo material. La respuesta a

este dilema es la optimización separada de la superficie y del volumen del sustrato, es decir la superficie es modificada o recientemente generada por la deposición de un nuevo material.

Para la modificación de superficies, existen una gama completa de diferentes métodos disponibles en la actualidad, partiendo desde el convencional galvanizado a las innovadoras deposiciones químicas y físicas en fase de vapor (PAPVD, PVD, Sputtering reactivo, PACVD, CVD).

Los fabricantes de mecánica de precisión necesitan incrementar la resistencia al desgaste y las propiedades lubricantes de la superficie, aun cuando usen material en volumen mas ligero, barato y fácil de maquinar. Los recubrimientos en multicapas y monocapas han mostrado indicios de que ellas pueden cumplir con estos requerimientos. Sin embargo, la composición real de cada capa y del recubrimiento total debe desarrollarse con respecto ala aplicación final del sistema. Los recubrimientos finales deben ser comercialmente factible y con costos competitivos. Las aplicaciones industriales inmediatas son : mecanismos que funcionan por periodos muy largos sin necesidad de mantenimiento y relubricación, modificación de metales ligeros para incrementar su resistencia al desgaste, baja fricción y el uso de recubrimientos resistentes para componentes de acero que se exponen a altas temperaturas, recubrimientos que reducen o eliminan la cantidad de lubricante empleado y los recubrimientos para prevenir la adherencia de productos que reaccionan con la herramienta (polvo).

Una de las áreas mas importante en la investigación de nuevos materiales es la producción de recubrimientos duros sobre herramientas. Los recubrimientos duros que son producidos por técnicas asistidas por plasma se utilizan ampliamente para mejorar las propiedades superficiales y elevar la vida útil de materiales metálicos.

Los recubrimientos cerámicos se pueden clasificar en tres grupos según la unión química. recubrimientos duros metálicos, recubrimientos duros covalentes, los recubrimientos iónicos ^[15].

La microestructura del recubrimiento esta determinado por los fenómenos de nucleación y crecimiento. La nucleación depende de las interacciones átomo – sustrato y la movilidad superficial de los mismos. Mientras que el crecimiento esta influenciado por la movilidad superficial de los átomos depositados, arreglos atómicos y reagrupamiento de la estructura.

En las técnicas PVD asistidos por plasma existen un número de variables del proceso que se pueden manejar y que tienen incidencia sobre la estructura del recubrimiento. La temperatura del sustrato junto con la temperatura de fusión del material del recubrimiento, determinan los procesos de difusión tanto en la superficie del sustrato como en el sólido de material depositado ^[16].

La calidad de la adherencia esta estrictamente relacionado con el tipo de interfase producido entre le recubrimiento y el sustrato. La interfase se puede presentar en cuatro formas diferentes ^[15]:

La interfase abrupta se presenta cuando no existe afinidad química, ni efectos de difusividad entre los átomos o moléculas del sustrato y el recubrimiento. Esta interfase es limitada a una región delgada donde domina las fuerzas de uniones débiles de tipo Van Der Waals que promueven muy poca adherencia.

Las interfases compuestas se forman cuando existen reacciones químicas entre los átomos del sustrato y el recubrimiento, de esta manera se forma una interfase de dimensiones atómicas de espesor. Estas interfases son frágiles, debido a las tensiones internas generadas por los cambios volumétricos que acompañan las reacciones químicas.

La interfase de difusión se forma cuando los materiales del sistema tienen una alta solubilidad. Esta interfase se caracteriza por una combinación de propiedades entre ambos materiales y tienen alta adherencia.

Por último si hay alta rugosidad superficial en el sustrato se forma una interfase de trabajo mecánico entre el recubrimiento y el sustrato. En esta interfase la adherencia esta

determinada por las propiedades mecánicas del sustrato, el recubrimiento y la geometría interfacial.

2.2.1 RECUBRIMIENTO DE NITRURO DE TITANIO - TiN.

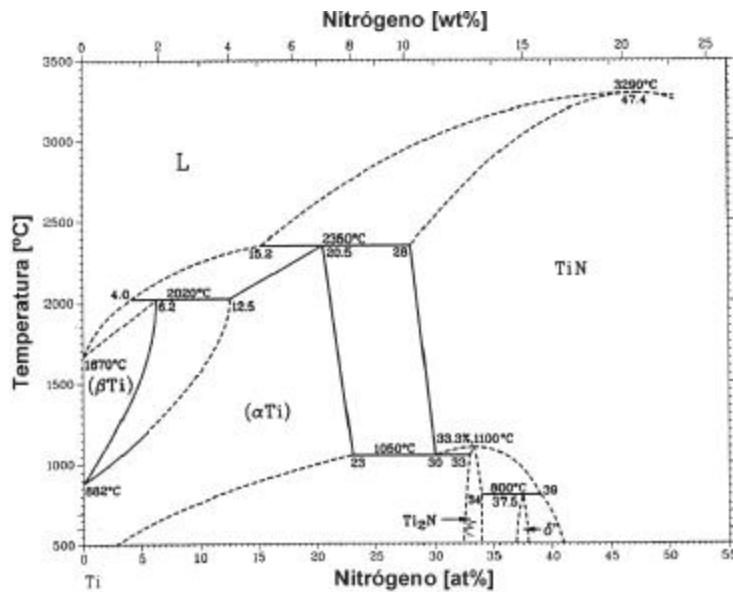


Figura 2.7. Diagrama de fases del sistema binario titanio-nitrógeno.

Cuando se emplea nitrógeno como elemento de aporte como aleante o para la formación de compuestos, se produce un incremento de dureza superficial. Este incremento se debe a la formación de una capa de nitruros de titanio. En el caso de realizar los tratamientos a temperaturas inferiores a 1.050° C, para contenidos de nitrógeno situados entre 35% hasta valores superiores al 54% se forman nitruros δ (TiN), y para contenidos de nitrógeno situados en un estrecho rango alrededor del 33% se forman nitruros ϵ (Ti₂N), tal y como puede observarse en el diagrama de fases binario del Ti-N en la figura 2.7 ^[17].

La microestructura de estos nitruros difiere de la del titanio. El nitruro δ (TiN) tiene una microestructura cúbica centrada en las caras - FCC, mientras que el nitruro ϵ (Ti₂N) presenta

una microestructura tetragonal centrada en el cuerpo - BCC (los parámetros se presentan en la tabla 2.1) y de acuerdo a su combinación única de enlaces covalentes, iónico y metálico, sus propiedades son el resultado de las que presentan los cerámicos (dureza) y las aleaciones metálicas (ductilidad y buena conducción eléctrica) ^[18,19,20].

Tabla 2.1. Propiedades de los nitruros de titanio

	Composición (at.% N)	Microestructura	Parámetros de red		Dureza (HV)
TiN	35 – 54	Fcc	0.4241	-	3000 - 3200
Ti ₂ N	33	tetragonal	0.4943	0.3036	2000 - 2500

Estos nitruros presentan una dureza muy elevada, de 2.000–2.500 HV para el nitruro ϵ y de 3.000-3.200 HV en el caso del TiN ^[21]. En forma resumida, los recubrimientos de nitruro de titanio presentan las siguientes propiedades:

- Se pueden producir a bajas temperaturas, lo cual evita deformaciones y cambios dimensionales en el sustrato.
- Mejoran la dureza superficial, la adhesión y resistencia al desgaste
- Presentan bajo coeficiente de fricción
- Retienen la dureza a elevadas temperaturas
- Preservan las propiedades del sustrato.
- Son químicamente estable e inerte.
- Presentan un buen acabado superficial y tienen una tonalidad de color dorado, para fines decorativos
- Tienen buena biocompatibilidad

Dados estos buenos resultados, la mayoría de tratamientos superficiales del titanio y sus aleaciones se basan en el uso del nitrógeno como aleante de aporte.

La adherencia de los recubrimientos de TiN se mejora con el manejo adecuado de las variables que controlan el proceso de deposición, esto es, la distancia interelectrónica, la presión del gas (presión de trabajo) y voltaje de la descarga. En la práctica hay procedimientos que permiten aumentar significativamente la adherencia de estos recubrimientos.

- o La limpieza superficial del sustrato es un factor fundamental en la calidad del recubrimiento y su adherencia.

- o La deposición de una intercapa de titanio metálico (Ti) entre el sustrato y el TiN. El aumento de la adherencia resulta al mejorar las propiedades de la interfase. El Ti depositado sobre el sustrato reacciona químicamente con los óxidos y el carbono de la superficie dando lugar a la formación de una película relativamente dura que impide el desplazamiento de dislocaciones y bloquea las microgrietas que son las responsables de la fractura de los recubrimientos. Por efectos mecánicos que resulta de la capacidad del recubrimiento metálico de Ti en deformarse y disminuir los esfuerzos residuales a nivel de la interfase, con lo que se consigue evitar la propagación de fisuras.


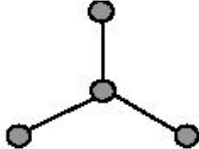
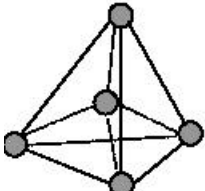
2.2.2 RECUBRIMIENTO DE CARBÓN AMORFO – DLC

En los últimos años, los recubrimientos y películas de Diamond Like Carbon (DLC) han tenido un marcado interés, en cuanto a sus propiedades como la alta resistencia eléctrica, alta dureza, resistencia a la corrosión y al desgaste ^[22].

Como el carbón es el átomo central en las películas de DLC, es necesario entender la estructura del carbón, sus formas alotrópicas y cómo ellos forman sus enlaces. Las dos formas alotrópicas cristalinas básicas del carbón son el grafito y el diamante, así como el DLC que se discutirán en esta sección del capítulo. Las diferencias entre las estructuras de los enlaces de estas sustancias son las que dan lugar a sus propiedades únicas ^[23].

La forma de las moléculas depende de la localización de los electrones en los orbitales alrededor del átomo central. En 1940, Sidgwick y Powell ^[24] señalaron que la forma de una molécula se relaciona con el número de pares de electrones en la capa exterior del átomo. Los electrones ocupan los orbitales en pares y mientras que los orbitales estén ocupados rechazan a otros electrones orientándolos en el espacio tan lejos como sea posible. Las primeras tres formas moleculares enunciadas por la teoría de Sidgwick y Powell se muestran en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Las primeras tres formas moleculares (teoría de Sidgwick y Powell)

Número de par de electrones en la capa exterior	Descripción	Forma de la molécula	Ángulo de enlace
2	Lineal		180°
4	Plano triangular		120°
6	Tetraedral		109° 28'

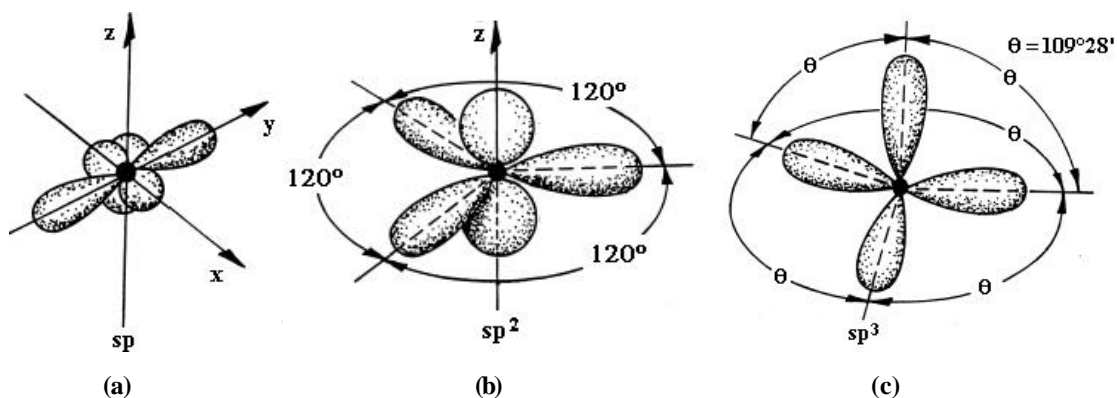


Figura 2.8. Esquema de las posibles hibridaciones del carbono, (a) sp , (b) sp^2 y (c) sp^3 .

Muchos átomos no usan los orbitales atómicos s y p en sus enlaces. Los átomos de carbono pueden presentar enlaces formados por hibridación de sus orbitales, los cuales son el

resultado de la mezcla de dos o más orbitales atómicos. Se observa que un átomo de carbono aislado ($1s^2 2s^2 2p^2$) solamente tiene dos electrones desapareados disponibles para el enlace en el orbital $2p$ de su estado base. Sin embargo, cuando este átomo de carbono se combina con otro o con una molécula, adquiere la energía necesaria para desaparecer los electrones $2s$. Así, el átomo de carbono resultante tendrá cuatro electrones de valencia desapareados, de los cuales uno puede estar en la capa $2s$ y los otros tres en la capa $2p$ ^[25]. Los orbitales de los átomos del carbono pueden presentar hibridaciones como enlaces sp^2 o sp^3 , como se muestra en la figura 8.

El diamante es una de las sustancias conocidas de mayor dureza ^[26] y sus átomos se unen en una coordinación cuádruple de enlaces tetrahedrales (hibridaciones sp^3 , cuatro enlaces σ por cada átomo) con longitudes de enlace cortos, lo cual produce una estructura macromolecular muy fuerte ^[27] (figura 9).

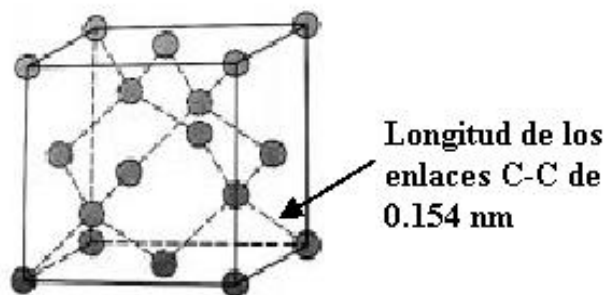


Figura 2.9. Estructura molecular del diamante.

Las propiedades físicas del diamante lo hacen un material muy útil. Es aproximadamente 10 veces más duro que el silicón, ya que su dureza está entre 90-100 GPa. Tiene elevada resistencia eléctrica de aproximadamente $10^{16} \Omega \text{ cm}$ a temperatura ambiente. Estas características se deben a los fuertes enlaces interatómicos. El diamante presenta una alta conductividad térmica y es ópticamente transparente en la región del visible y el infrarrojo del espectro electromagnético.

Las películas delgadas de diamante son usadas en aplicaciones tribológicas en recubrimientos de cojinetes, válvulas y partes de motores usadas en ambientes ásperos, como en combustión interna, motores jet y sistemas de propulsión espacial.

La estructura del grafito consta de capas planas en arreglos hexagonales de átomos de carbón (hibridaciones sp^2 , tres enlaces σ mas un π por átomo de carbón). Dentro de las capas, cada átomo esta enlazado a tres átomos vecinos coplanares por un fuerte enlace covalente. Los cuatros electrones enlazados participan en un débil enlace de Van der Waals entre las capas (figura 2.10).

Además de tener una alta conductividad térmica y eléctrica, el grafito tiene propiedades como buena estabilidad química a elevadas temperaturas y ambientes de no oxidación. Los débiles enlaces de Van der Waals entre las capas permiten a los planos deslizarse unos sobre otros, lo cual origina una excelente propiedad de lubricación. Además, el grafito es mas estable que el diamante a temperatura ambiente y tiene una alta resistencia a choques térmicos y bajo coeficiente de expansión térmica.

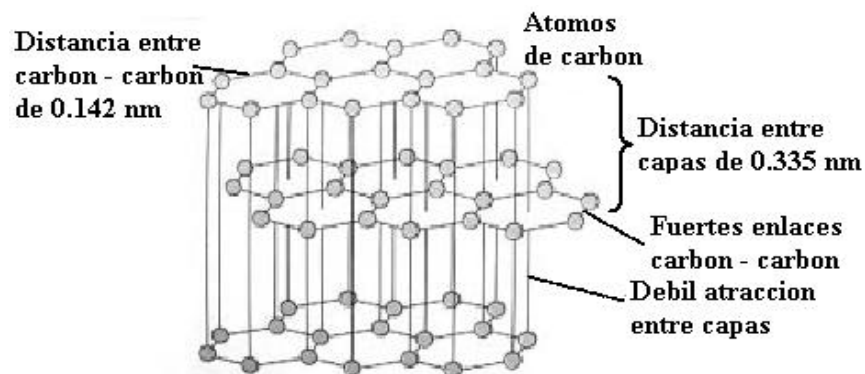


Figura 2.10. Estructura molecular del grafito

La excelente propiedad térmica del grafito hace que se pueda usar en áreas como elementos de calentamiento en hornos eléctricos, como electrodos para la soldadura por arco y crisoles usados en la metalurgia ^[28]. También, sus propiedades eléctricas hacen que sea útil en contactos eléctricos como electrodos de baterías y escobillas de los motores.

Recientes investigaciones han llevado al descubrimiento de nuevas clases de carbón; Diamon Like Carbón. El DLC es un material amorfo metaestable que puede tener muchas propiedades similares a las del diamante como son su extremada dureza, alta transparencia óptica, alta resistencia eléctrica, además de ser químicamente inerte [29,30,31].

Mientras el diamante es un cristal con enlaces completos sp^3 carbón – carbón, el DLC es amorfo y su característica Diamond-like varia dependiendo de la relación de enlaces sp^2 (enlaces característicos del grafito) y sp^3 (enlaces característicos del diamante).

Básicamente, los recubrimientos de DLC se dividen en dos grupos. Un gran grupo son los recubrimientos de carbón amorfo hidrogenado, a-C:H. El hidrógeno en los recubrimientos puede diferir considerablemente dependiendo del método de deposición. Otro grupo son los recubrimientos de carbón amorfo, a-C, en estos recubrimientos generalmente el hidrógeno es tratado como impureza. Los recubrimientos que presentan un alto contenido de enlaces sp^3 son referenciados como recubrimientos de diamante amorfo, porque su estructura es localmente tetraédrica, *diamond like*, aunque esta estructura es desordenada a largo alcance (ta-C:H y ta-C). Así, el DLC puede tomar varios tipos de estructuras del diamante en el rango de microcristalinos a nanocristalinos, dependiendo de la variación de las cantidades de sitios de carbón sp^2 a sp^3 .

Dependiendo de las concentraciones de hidrógeno y de los enlaces sp^2 y sp^3 , y de su forma estructural, las propiedades del DLC pueden diferir considerablemente. En la tabla 2.3 se presenta algunas propiedades del carbón amorfo comparadas con las propiedades del diamante y el grafito.

De acuerdo a los valores de la tabla 2.1, la proporción de estados de hibridación sp^3 es una medida característica de una película de DLC [32,33]. Sin embargo, el incremento de la dureza asociado con el alto contenido de enlaces sp^3 en la película, se debe a grandes tensiones térmicas dentro de la película, el cual puede resultar en fallas de adhesión cuando la película supera cierto valor de espesor crítico. De acuerdo a Hou et al [34], las tensiones

térmicas pueden ser mejoradas depositando una intercapa metálica o un óxido metálico en gradiente entre la película de DLC y el sustrato.

Tabla 2.3. Comparación de algunas propiedades del diamante, el grafito y del carbón amorfo hidrogenado y no hidrogenado.

	Diamante	Grafito	a-C:H ta-C:H	a-C ta-C
Constante de red	a = 3.567	a = 2.46 c = 6.71	Amorfo	Amorfo
Tipo de enlace	sp ³	sp ²	40 - 80% sp ³	≈10-50% sp ³ (a-C) ≈50-95% sp ³ (ta-C)
Concentración de H ₂ (at.%)	0	0	≈ 10 - 60	. 1
Dureza (Gpa)	100	< 1	5-20	20-80

En las películas de DLC obtenidas con concentraciones entre un 20% y un 60% de átomos de hidrógeno con el fin de saturar el balance de enlaces de átomos de carbón, la característica sp³ se debe a los enlaces C-H en lugar de enlaces C-C^[24].

Referencias

- ¹ Hirt, J.P. and Moazed, K.L., Thin Films Physics 4. Academic Press New York (1967).
- ² Wagner, R.S. and Voorloeve, R.J.H., J. Appl Phys 43 (1971) 3948.
- ³ J.M. Albella, Mecanismos de nucleación y crecimiento de capas delgadas, Programa de Preparación y caracterización de recubrimientos y laminas delgadas, CSIC España 2002.
- ⁴ Bunshah, R.F. Evaporation (Deposition Technologies for Films and Coatings), ed. G.E. MacGuire, Noyes (1982).
- ⁵ Anderson, J.C. Nucleation and growth (The use thin films in physical investigations), Academic Press New York (1966).
- ⁶ Kittel, C. Introduction to solid states physics, Wiley, New York (1967).
- ⁷ Ohring, M. Film formation and structure surface physics (The material science of thin films), Academic Press, New York (1992).
- ⁸ Sandejas, J.S. and Hudson J.B. In fundamentals of gas – surface interactions, Academic Press, New York (1967).
- ⁹ Brakely, J.M. Introduction to the properties of cristal surfaces, Pergamon Press, Oxford (1973).
- ¹⁰ McCarrol, B. and Ehrlich, G. Condensation and evaporation of solids, Gordon and Breach, New York (1964).
- ¹¹ Van Hove, J. M. and Cohen P.I. Journal crystal growth (1987).
- ¹² Movchan, B.A. and Demchisin, A.V. Phys. Met. Matellogr. (1969).
- ¹³ Thorton, J.A. Ann. Rev. Meter. Sci. (1977)239.

-
- ¹⁴ F. J. Martín. Vacuum Arc Deposition of Thin Film, Handbook. Noyes Publications, 1995.
- ¹⁵ H. Holleck, Basic principles of specific applications of ceramic materials as protective layer. Surface and coatings technology, 43(1990)245.
- ¹⁶ D.M. Mattox, Adhesion and surface preparation, cap 3 en Deposition technologies of films and coatings R.F. Bunshah et al, Noyes publications, Park Ridge, NJ (1982).
- ¹⁷ Wriedt H.A., Murray J.L., The N-Ti system, Bulletin of AlloyPhase Diagrams, **8**, pp. 378-388 (1987).
- ¹⁸ B.K. Tay, X. Shi, et al, Surface and coatings technology 111 (1999)229-233
- ¹⁹ Y.S. Yang, S.C. Lee, et al, Surfaces and coatings technology 141 (2001)78-87
- ²⁰ T. Mori, S. Fukuda, Y. Takemura, Surfaces and coatings technology 140 (2001)122-127.
- ²¹ Sohn Y., Bars J.P., Etchessahar E., Harmelin M., Debuigne J., Metallurgy of the Ti-N system: heat treatment of titanium mono-nitride, Proceedings of the 6th World Conference on Titanium, Cannes, Francia, pp. 1989-1996 (1993).
- ²² J. C. Angus, P. Koidl and S. Domitz, Plasma Deposited Thin Films (CRC Press, 1986).
- ²³ H. Marsh, Introduction to Carbon Science (Butterworths, London, 1989).
- ²⁴ J.D.Lee, A New Concise Inorganic Chemistry (Van Nostrand Reinhold International, 1989)
- ²⁵ Peter R. S. Murray, Principles of Organic Chemistry (Heinemann Educational Books, London, 1977).
- ²⁶ E. N. Ramsden, A level Chemistry (Stanley Thornes Ltd, 1987).

-
- ²⁷ Fulin Xiong, Y. Y. Wang, and R. P. H. Chang, American Phys. Soc. Vol. **48**, 8016 (1993).
- ²⁸ William D. Callister, Jr., Materials Science and Engineering (John Wiley & Sons, 1997).
- ²⁹ M. F. Yan, R. L. Burns, H. M. O'Bryan, P. K. Gallagher, R. C. Sherwood, and S. Jin, Appl. Phys. Lett. Vol. **51**, 532 (1987).
- ³⁰ R. L. Burns, and R. A. Laudise, Appl. Phys. Lett. Vol. **51**, 1373 (1987).
- ³¹ L. Ganapathi, S. Giles, and R. Rao, Appl. Phys. Lett. Vol. **63**, 993 (1993).
- ³² J. Fink, Th. Muller-Heinzerling, J. Pflugler, B. Scheerer, B. Dichler, and P. Koidl, Phys. Rev. B. Vol. **30**, 4713 (1984).
- ³³ F. W. Smith, J. Appl. Phys. Vol. **55**, 764 (1984).
- ³⁴ Q. R. Hou, J. Gao, Appl. Phys. A. Vol. **67**, 417 (1998).

CAPITULO 3

3.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1.1. EQUIPO PARA LA PRODUCCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS



Figura 3.1. Fotografía del equipo utilizado en la deposición de recubrimientos duros por PAPVD.

El sistema utilizado para producir los recubrimientos de nitruro de titanio – TiN, de carbón amorfo - DLC y de TiN/DLC sobre sustrato de silicio orientado (100), se basa en la técnica de Deposición Física de Vapor Asistida por Plasma (PAPVD), en la que el plasma se genera por medio de una descarga de arco. Este sistema está compuesto por un equipo de vacío compuesto por una bomba mecánica y una turbomolecular, con las que se obtienen presiones del orden de 10^{-5} mbar, un circuito eléctrico RLC, que permite la producción de las descargas pulsadas con corrientes entre 100 y 170 A y con tiempos de aproximadamente

30 mseg ^[1]. Dentro de la cámara de reacción existe un arreglo conformado por un ánodo donde se encuentra la muestra a recubrir y un cátodo que contiene el material a evaporar. El recubrimiento se obtiene dentro de la cámara de reacción, a partir de la evaporación de un material en estado sólido que luego es transportado y condensado sobre el sustrato. La evaporación se consigue por medio de una descarga de arco en un ambiente gaseoso entre los electrodos, donde los electrones se generan desde el cátodo y el arco se mantiene gracias al bombardeo iónico.

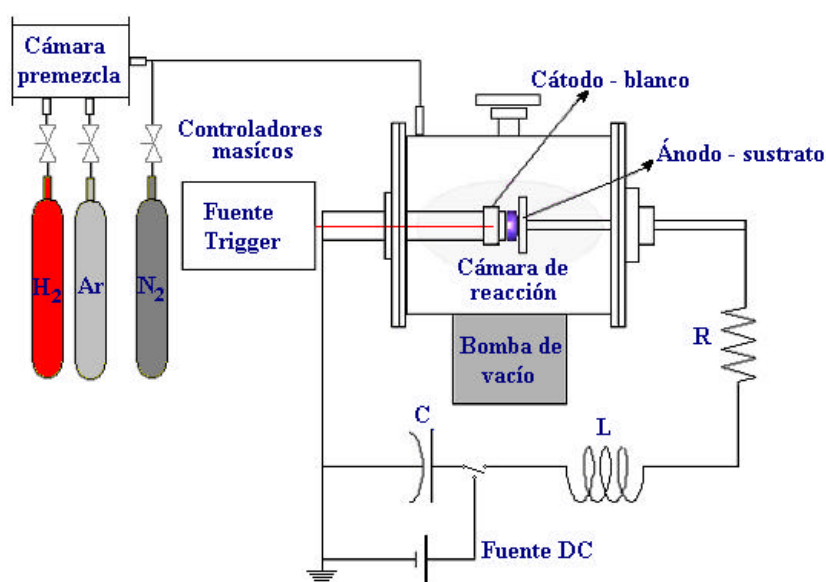


Figura 3.2. Esquema del sistema de deposición.

Los componentes del sistema de deposición de recubrimientos son (figura 3.2):

Sistema de vacío. Para alcanzar el vacío requerido se utilizan una bomba mecánica que lleva al sistema a un valor inicial de presión del orden de 10^{-2} mbar, seguida de una bomba turbo-molecular para lograr niveles de vacío del orden de 10^{-5} mbar. Estos valores de presión son medidos por medio de sensores pirani y de cátodo frío respectivamente.

Cámara de reacción. Formado por una cámara cilíndrica de acero inoxidable 304 de aproximadamente 20 cm de diámetro y 30 cm de largo. Dentro de la cámara de reacción se

encuentran los dos electrodos enfrentados, de manera tal que se encuentren dispuestos para la descarga eléctrica.

Circuito RLC. Compuesto por un banco de 15 condensadores electrolíticos, cada uno de 3600 μF a 450 Voltios, conectados en paralelo de tal forma que la capacitancia total es de 54 μF ; éstos van en serie a un inductor de 2.3 mH y una resistencia de 0.46 Ω para formar un circuito críticamente amortiguado que es alimentado por medio de una fuente de corriente continua.

Electrodos. La disposición de los electrodos es uno en frente del otro. Uno de los electrodos es el cátodo, donde se coloca el material a evaporar (blanco) el cual tiene forma cilíndrica con un diámetro de 3.0 cm y el otro es el ánodo, en el cual se coloca el sustrato sobre un porta- sustrato cilíndrico de 3.0 cm de diámetro.

Fuente para cargar el banco de condensadores. Se tiene una fuente que recibe 110 VAC y puede entregar al banco de condensadores hasta 630 VDC. Esta fuente esta compuesta por una etapa de alimentación a 110 VAC, transformación de voltaje de 110VAC a 440 VAC, utilizando un transformador de 2 kW, luego la señal es rectificadora y filtrada para proceder a cargar el banco de condensadores en un tiempo aproximado de 120 segundos.

Fuente Trigger. Formado por un transformador, una etapa de rectificación y filtrado que cargan un banco de condensadores, la cual se encarga de iniciar la chispa, con una tensión cercana a 24000 voltios, para romper la rigidez dieléctrica del medio y facilitar el inicio de la descarga de arco.

Fuente DC. Esta fuente se encarga de producir una descarga glow de corriente continua (glow), con un voltaje de 1000 VDC y aproximadamente 100 mA. Utilizada para producir la descarga glow (ataque de iones de argón) para limpieza y calentamiento previo del sustrato y el blanco.

Medidores de presión. El sistema para la medida de presión utiliza dos tipos de sensores: sensor pirani que registra presiones hasta del orden de 10^{-3} mbar y un sensor de cátodo frío que registra presiones hasta del orden de 10^{-6} mbar.

Controladores de flujo másico. Se cuenta con controladores de flujo másico marca Omega serie 1400 con un rango de 0 a 100 ccpm, incluye un control automático de válvulas (normalmente cerrado) y acepta de 0 a 5 VDC (o un potenciómetro de 5 K Ω a 100 K Ω) de entrada para el *set point* del índice de flujo. El uso de estos flujómetros es para regular la entrada de los gases de argón – hidrógeno y así, controlar las mezclas de ellos. De acuerdo con las concentraciones de hidrógeno (y de enlaces sp^2 y sp^3) se pueden obtener diferentes tipos de carbón amorfo.

Cámara de premezcla. Formado por una cámara cilíndrica de acero inoxidable 304 de aproximadamente 20 cm de diámetro y 30 cm de largo. En ella se realiza la mezcla de los gases hidrógeno – argón y además, sirve como almacenamiento de esta para alimentar la cámara de reacción durante el proceso de deposición de la película.

3.1.2. PREPARACIÓN DEL SUSTRATO

Los sustratos se cortan de unas obleas de silicio orientado en piezas de área aproximada de 4 cm² (Rugosidad_{rms} \cong 1.28 Å). Con el fin de garantizar una buena adherencia del recubrimiento con el sustrato se realizó una limpieza rutinaria, que consiste en un tratamiento ultrasónico en ambiente de laboratorio y en una limpieza por bombardeo iónico dentro de la cámara de vacío. La primera parte de la limpieza de los sustratos se realizó con ultrasonido introduciendo el sustrato en un recipiente con acetona durante 5 minutos. Posteriormente, colocando el sustrato en la cámara de vacío, se inyectó argón hasta una presión de 2 nbar y se le aplicó una descarga glow de corriente continua de 1000 V a 50 mA. El bombardeo de los iones de argón sobre el sustrato permite que se desprenda el material más débilmente adherido, además de incrementar la temperatura del mismo.

3.1.3. PROCESO DE DEPOSICIÓN

Previo a la deposición de las películas delgadas se realiza un prevacío del orden de 10^{-5} mbar, con el fin de evacuar impurezas y residuos gaseosos, luego se llena la cámara con el gas de trabajo (nitrógeno o mezcla hidrógeno – argón) hasta una presión del orden de 10^1 mbar, este proceso se repite varias veces con el fin de obtener una alta pureza en la atmósfera de trabajo.

En los recubrimientos de TiN se realizó una inspección óptica de las películas obtenidas, encontrándose que el color de la superficie varía de acuerdo con los valores de la presión del gas de trabajo (nitrógeno) durante el proceso de crecimiento, de tal forma que para presiones mayores a 2.5 mbar tiende hacia el violeta, de 1.1 a 1.9 mbar el color es dorado brillante y para presiones menores de 0.7 mbar su color se torna azul. A nivel macroscópico, las películas de TiN a una presión de 1.7 mbar son homogéneas en toda la superficie, brillantes y de color dorado, típico de estos materiales cuando se crecen bajo las condiciones adecuadas.

Para las películas de carbón amorfo (DLC), su calidad (adherencia, homogeneidad y color) está relacionada directamente tanto con la presión del gas de trabajo, la concentración de los componentes de la mezcla hidrógeno – argón y como con la energía del proceso (voltaje de la descarga). Se encontró que la adherencia se favorecía cuando se utilizaba una relación 1:1 en la concentración y una presión del gas de trabajo de 0.5 mbar; en todos los casos, un bajo voltaje de la descarga (< 100 V) dificultó la formación del arco y por consiguiente la película o no se produce o es demasiado delgada. Por el contrario, para altos voltajes de la descarga (> 160 V) se obtienen películas adherentes de un color negro intenso lo cual sugiere que el crecimiento básicamente era de grafito. Para voltajes de la descarga de alrededor de 140 V se obtuvieron las películas de DLC de mejor calidad: homogéneas, relativamente adherentes y presentaron los enlaces característicos para este tipo de recubrimientos (enlaces sp^2 y sp^3), lo cual concuerda con las características reportadas por otros investigadores [2].

Establecidas las condiciones apropiadas de presión, voltaje, distancia interelectródica (ver tabla 3.1) para crecer las monocapas de TiN y DLC, se realiza el número deseado de descargas de arco pulsado, los cuales tienen una duración aproximada de 30 ms, con intervalos entre estas de aproximadamente 120 segundos (tiempo necesario para la carga del banco de condensadores).

Tabla 3.1 Condiciones experimentales para crecimiento de monocapas.

Monocapa de Nitruro de titanio (TiN)	Monocapa de Carbón amorfo – DLC
Material del blanco (cátodo): Titanio	Material del blanco (cátodo): HOPG (carbón pirolítico altamente orientado)
Sustrato (ánodo) : Silicio	Sustrato (ánodo) : Silicio
Atmósfera de trabajo: Nitrógeno	Atmósfera de trabajo: Mezcla controlada de hidrógeno y argón
Presión de trabajo: 1.7 mbar	Presión de trabajo: 0.5 mbar
Distancia interelectródica: 5 mm	Distancia interelectródica: 6 mm
Voltaje de la descarga: 300 V	Voltaje de la descarga: 140 V

Para realizar las bicapas TiN/DLC se procede de la misma manera que para obtener capas individuales, con la diferencia de que se requiere abrir la cámara de reacción para hacer el cambio respectivo de cátodo (blanco de titanio por el blanco de HOPG). Antes de esta segunda monocapa se realiza un prevacío de por lo menos tres horas con el fin de evacuar de la cámara al máximo el aire (o el contenido de nitrógeno); se realizan cinco purgas entre aproximadamente 10^{-5} y 10^1 mbar con la mezcla controlada de gases hidrógeno – argón para asegurar alta pureza en la atmósfera de trabajo.

3.2 TÉCNICAS PARA EL DIAGNOSTICO DEL PLASMA Y PARA CARACTERIZAR LOS RECUBRIMIENTOS

3.2.1 TÉCNICA PARA EL DIAGNOSTICO DEL PLASMA

3.2.1.1 Espectroscopia Óptica de Emisión (OES).

Por medio de espectroscopia óptica de emisión se analiza la radiación emitida por un plasma. Normalmente en este método óptico de análisis, se excitan los electrones de valencia de los elementos y la radiación emitida forma espectros de líneas agudas y bien definidas. Todas estas líneas corresponden a las regiones del ultravioleta, visible o infrarrojo próximo del espectro. La identificación de la longitud de onda de estas líneas permiten el análisis cualitativo de las especies; luego se utiliza técnicas espectroscópicas para el análisis cuantitativo. La espectroscopia óptica de emisión (OES) es una de las técnicas mas utilizada para el diagnostico del plasma. Las condiciones bajo las cuales se genera un plasma producido por distintos tipos de descargas se caracterizan por las especies de partículas, sus densidades y sus energías o temperaturas. Estos parámetros son fuertemente dependientes del tipo de descarga, potencia, clase de gas y presión del mismo. Este diagnóstico es de gran utilidad en los procesos de deposición de recubrimientos y películas delgadas asistidos por plasma que requieren reproducibilidad ^[3].

En este trabajo se utiliza la técnica OES para caracterizar el plasma generado por una descarga de arco en los procesos de producción de los recubrimientos y obtener datos sobre el estado de las especies químicas y los procesos de excitación que se presentan, calculando además, parámetros del plasma como la temperatura y la densidad electrónica en función de la presión. La obtención de los espectros se hace utilizando un espectrógrafo ORIEL modelo 77480 de ¼ de metro. Se utiliza una rejilla de difracción de 2400 líneas/mm y se toman los espectros con una ranura de entrada de 25 micras. Para la obtención de los datos

se cuenta con una cámara CCD compuesta de 1024 x 256 fotodiodos, que permite detectar radiaciones con longitudes de onda en un rango promedio de 50 nm (teniendo en cuenta que el rango es mayor para el UV y menor para el IR). Con este arreglo espectrográfico se pueden tomar espectros que van desde los 200 nm hasta los 1000 nm.

Cálculo de la temperatura y densidad electrónica

Para calcular la temperatura de excitación se utiliza el método de relación línea – línea. Para esto se debe considerar un plasma con una distribución de temperatura de Maxwell – Boltzmann. En proceso de emisión espontánea, la intensidad de una línea generada por una transición entre los niveles m y n esta dada por la ecuación 3.1:

$$I_{mn} = g_m A_{mn} h \nu_{mn} e^{-E_m/kT} \quad (3.1)$$

Donde I_m es la intensidad de la línea, g_n es el peso estadístico, E_n es la energía del nivel superior, h es la constante de Planck, ν_{mn} es la frecuencia de la transición y T es la temperatura de excitación electrónica.

Para dos líneas espectrales se tiene según la ecuación 3.2 lo siguiente:

$$\frac{I_{mn}}{I_{pn}} = \frac{g_m A_{mn} I_{pn}}{g_p A_{pn} I_{mn}} e^{-(E_m - E_p)/kT} \quad (3.2)$$

Tomando logaritmo natural a ambos lados de la ecuación, se tiene que,

$$\ln \left(\frac{I_{mn} g_p A_{pn} I_{mn}}{I_{pn} g_m A_{mn} I_{pn}} \right) = - \frac{E_m - E_p}{kT} \quad (3.3)$$

Al graficar $\text{Ln}\left(\frac{I_{mn} g_p A_{pn} \mathbf{I}_m}{I_{pn} g_m A_{mn} \mathbf{I}_p}\right)$ adimensional contra $E_m - E_p$ se obtiene la curva de una línea recta cuya pendiente es $-1/kT$. De esta manera es posible obtener la temperatura. Cuando la presión disminuye la temperatura obtenida se aproxima a la temperatura electrónica si los procesos de excitación y desexcitación se deben principalmente a la colisión electrónica ^[4].

Al utilizar la ecuación anterior se deben tener en cuenta ciertos parámetros para la escoger las líneas espectrales, a fin de lograr que el error relativo (dT/T) sea lo más pequeño posible y de esta manera obtener resultados precisos y confiables.

El error relativo en el cálculo de la temperatura se puede relacionar con el error relativo de la intensidad, por la ecuación 3.4.

$$\frac{dT}{T^2} = \frac{k}{(E_m - E_p) \text{Ln}\left(\frac{g_m A_{mn} \mathbf{I}_{pn}}{g_p A_{pn} \mathbf{I}_{mn}}\right)} \frac{dI_{rel}}{I_{rel}} \quad (3.4)$$

Con esta se pueden obtener criterios para escoger adecuadamente las líneas que permitan minimizar el error en el calculo.

- La diferencia entre $E_m - E_p$ debe ser grande.
- La relación $\left(\frac{g_m A_{mn} \mathbf{I}_{pn}}{g_p A_{pn} \mathbf{I}_{mn}}\right)$ debe ser grande.
- Los valores de las longitudes de onda no deben ser muy lejanos.
- El producto entre la constante de fuerza del oscilador f por el peso estadístico g debe ser similar para todas las líneas.

Utilizando los resultados de la temperatura de excitación, se puede calcular la temperatura electrónica por medio de la relación de las intensidades línea-continuo como lo expresa la ecuación 3.5^[5].

$$\frac{I_l}{\epsilon_c}(I) = 2.0052 \times 10^{-5} \frac{A_{21}g_2}{U_i} \frac{I}{T_e} \exp\left(\frac{E_i - \Delta E_i}{kT_e}\right) \exp\left(-\frac{E_2}{kT_{exc}}\right) \left[x \left(1 - \exp\left(\frac{-hc}{kT_e}\right)\right) + G \exp\left(\frac{-hn}{kT_e}\right) \right] \quad (3.5)$$

Donde : I_l representa la intensidad calculada que se obtiene integrando el perfil espectral, ϵ_c es la intensidad del continuo exactamente debajo de la línea sin realizar integración, esta relación se obtiene en función de la longitud de onda, los cuales son medidos en el experimento y las otras constantes presentes en la ecuación se indican en la tabla de parámetros para el elemento en estudio de acuerdo a bases de datos ^[6,7].

La densidad electrónica se determina utilizando la relación entre dos líneas de diferente grado de ionización (ecuación 3.6)^[3], las constantes presentes en la ecuación se obtienen de igual manera que para determinar la temperatura electrónica.

$$n_e = \frac{2g_p A_{qp} I_{rs} I_{rs}}{g_r A_{rs} I_{qp} I_{qp}} \left(\frac{2p m_e k T_e}{h} \right) \exp\left(\frac{E_r - E_\infty - E_q}{k T_e}\right) \quad (3.6)$$

3.2.2 TÉCNICAS PARA CARACTERIZAR LOS RECUBRIMIENTOS.

3.2.2.1 Difracción de Rayos X (XRD).

Es una técnica no destructiva, que permite obtener de los materiales cristalinos información importante como: fases presentes, proporción relativa entre ellas, orientaciones cristalinas preferenciales (textura cristalográfica), tensiones residuales, y microdeformaciones. Su principio de operación es la ley de Bragg, la cual postula que cuando un haz de rayos X difunde en un arreglo cristalino puede ser difractado si se cumple que $\lambda = 2d \sin \theta$, donde λ

es la longitud de onda de la radiación X utilizada, d es la distancia interplanar y θ es el ángulo de difracción definido en el plano formado por el haz incidente. De esta prueba se obtienen espectros de difracción intensidad contra 2θ , donde la intensidad de los picos de difracción depende (para una estructura cristalina hexagonal, cúbica, etc) del plano difractante y la fracción de volumen de los granos en condición de difractar. Cada uno de los parámetros posición del pico, intensidad, forma son usados para obtener las características del material cristalino analizado.

Todo material policristalino está compuesto por granos caracterizados por la orientación de la red respecto a un sistema de coordenadas fijo a la muestra. Estas orientaciones pueden estar distribuidas en forma aleatoria o en algunas orientaciones preferenciales (textura cristalográfica) en la que hay algún plano que se alinea preferentemente con alguna dirección de la muestra^[8]. En un difractograma se puede obtener información sobre la textura, ya que la intensidad de los picos refleja la fracción de volumen del material con los distintos planos que aparecen paralelos a la superficie de la muestra^[9].

Las tensiones asociadas a defectos y discontinuidades tales como bordes de grano, dislocaciones, fallas de apilamiento pueden ser responsables de las microtensiones. su existencia se refleja en el ensanchamiento de los picos de difracción (por variación del espaciado interplanar d) como se ilustra en la figura 3.3.

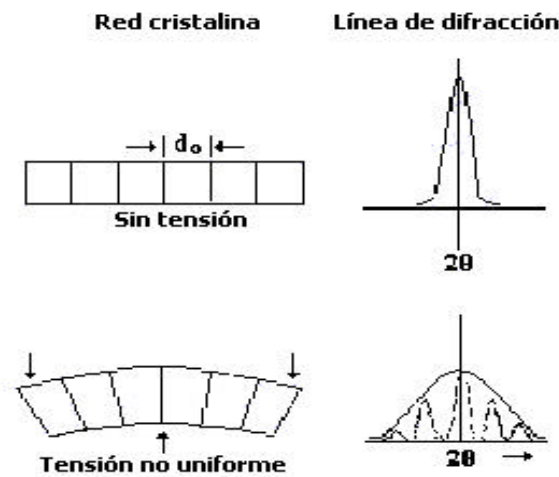


Figura 3.3. Ensanchamiento del pico de difracción por la presencia de microtensiones^[10].

Cualitativamente se puede tener una idea de dichos defectos a través de la medida del ancho a la altura media de los picos de difracción. A menor ancho, menor serán también las microdeformaciones de la red en el material^[7].

El valor obtenido del ancho a la altura media de los picos de difracción (FWHM: Full Width Half-Maximum) está afectado por dos factores: el tamaño de grano y las microtensiones de la red existentes.

En materiales deformados plásticamente, el aumento de la densidad de dislocaciones produce dos efectos: disminución del tamaño del cristalito y variaciones del espaciado interplanar de un cristalito a otro (microtensiones de la red) ^[11]. Ambos, el tamaño del cristalito y las microtensiones de la red producen un ensanchamiento de los picos de difracción y el ensanchamiento debido a cada una de estas causas produce una relación diferente respecto al ángulo de difracción \mathbf{q} . El tamaño del cristalito se relaciona con $1/\cos\mathbf{q}$ mientras que las microtensiones de la red son función de la $\tan\mathbf{q}$. Finalmente, el equipo también contribuye al ensanchamiento del pico de difracción, el cual puede describirse en la ecuación 3.7:

$$\mathbf{b}_i^2 = \left(\frac{0.9\mathbf{l}}{D\cos\mathbf{q}} \right)^2 + (4\mathbf{e}\tan\mathbf{q})^2 + \mathbf{b}_0^2 \quad (3.7)$$

Donde, \mathbf{b}_0 es el ensanchamiento instrumental, el cual se determinó utilizando una muestra estándar de cuarzo y su correspondiente ajuste con parámetros fundamentales, según los programas del difractómetro de rayos X. El valor encontrado para \mathbf{b}_0 fue de 0.03514° , \mathbf{e} es la microtensión de la red y D es el tamaño del cristalito.

Para el análisis de estructura de las películas se utilizó un difractómetro de rayos X BRUKER D8 AXS, geometría de haces paralelos, monocromador de grafito a un ángulo $2\mathbf{q} = 26.37^\circ$. Los espectros fueron tomados haciendo barridos con paso de 0.02° . Se tomaron espectros tanto en modo acoplado en un rango $10^\circ < 2\mathbf{q} < 120^\circ$ como a incidencia rasante en un rango $15^\circ < 2\mathbf{q} < 75^\circ$ (a ángulos de 1° a 5° respecto a la superficie de la

muestra) con el objeto de atenuar la intensidad de los picos de difracción provenientes del sustrato. El equipo Utilizó la línea K_{α} del cobre ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$). Las fases se identificaron comparando los difractogramas de las películas con el espectro patrón, según la base de datos PDF2 para el material en bloque y libre de tensiones. Los parámetros de red se calcularon tomando como base un difractograma con ajuste tipo Pawley^[12].

3.2.2.2 Microscopía de Barrido por Sonda (SPM).

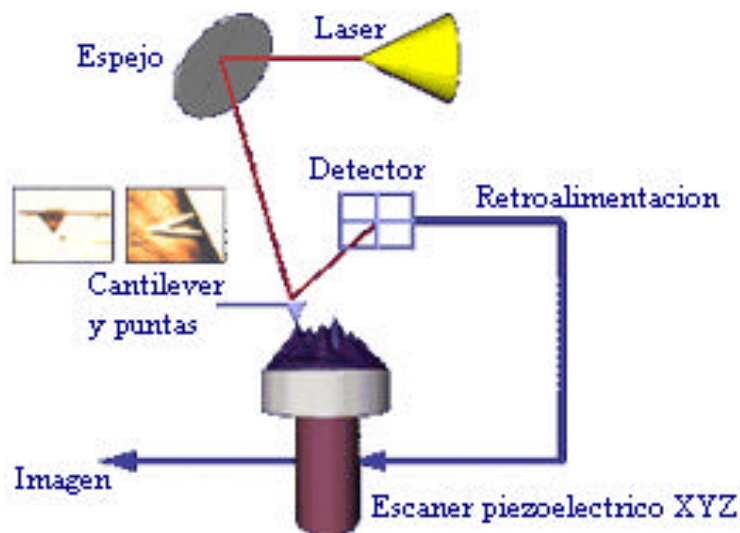


Figura 3.4. Esquema de microscopio de fuerza atómica.

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) es un instrumento mecano-óptico que detecta fuerzas a nivel atómico (del orden de los nanoNewton) a través de la medición óptica del movimiento sobre la superficie de un cantilever muy sensible terminado en una punta con un cristal de forma piramidal, usualmente duro. La fuerza atómica, evidente cuando el cantilever está muy próximo a la superficie de la muestra, se detecta a través de la torsión de este. La dirección del haz del láser reflejado por la parte posterior del cantilever cambia con la torsión del mismo. La longitud del cantilever es de 200 μm y tiene una punta muy aguda de cristal en el extremo. En el barrido, la muestra puede desplazarse en las tres

direcciones, mientras el cantilever traza la superficie de la muestra en detalle. Todos los movimientos son controlados por una computadora. El esquema se muestra en la figura 3.4.

La resolución del instrumento es de menos de 1nm y la pantalla de visualización permite distinguir detalles en la superficie de la muestra con una amplificación de varios millones.

El cantilever se flexiona por la contribución de varias fuerzas, pero la más comúnmente asociada en este tipo de microscopio es la fuerza interatómica de Van der Waals producida entre los átomos de la punta y los de la muestra. En la figura 3.5 se esquematiza esta fuerza en función de la distancia de separación entre ellos. Se aprecian dos regímenes de distancia: a) el régimen de contacto que permite acercar la punta a unos pocos ángstrom de la superficie de tal modo que la fuerza interatómica es repulsiva b) el régimen de no contacto donde la punta se mantiene a una distancia entre 10 y 100 Å de la superficie de la muestra provocando así una fuerza de tipo atractivo.

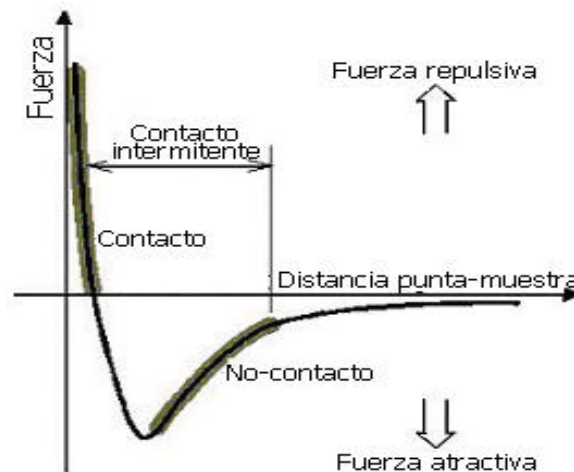


Figura 3.5. La fuerza en función de la distancia de separación punta- muestra.

En el modo de contacto AFM (modo repulsivo), la punta hace un “contacto físico” suave con la superficie. Las fuerzas que surgen por este acercamiento provocan la curvatura del cantilever para tratar de acomodarse a los cambios de topografía. De acuerdo con la figura 3.3, en el lado derecho de la curva los átomos están separados por una distancia considerable dando lugar a una interacción débil de atracción (nube electrónica de un lado con los núcleos del otro) la cual aumenta a medida que la distancia disminuye. Cuando la

distancia ha disminuido suficientemente, los electrones (punta-muestra) empiezan a repelerse electrostáticamente y la fuerza atractiva comienza a ser despreciable. La fuerza llega a cero cuando la distancia entre los átomos alcanzan un par de ángstrom (distancia cercana a la longitud de un enlace químico). Cuando la fuerza total de Van der Waals es positiva, se entra al modo de contacto donde, la pendiente de la curva es muy empinada, esta fuerza logra equilibrar algunas fuerzas que unen los átomos al mismo tiempo que sus electrones están siendo repelidos electrostáticamente entre sí. En AFM, esto significa que cuando se coloca la punta cerca de la muestra, el cantilever se curva, pero si se acercan demasiado, puede dañarse la punta.

Además de las fuerzas de Van der Waals, influyen también las fuerzas capilar, proveniente de la humedad de la muestra siempre presente en el ambiente y la del cantilever mismo. Mientras la punta está en contacto con la muestra, la fuerza capilar podría ser constante, en cambio la fuerza ejercida por el cantilever es variable. Estas dos fuerzas pueden ser equilibradas por la de Van der Waals en el modo repulsivo. La magnitud de la fuerza total ejercida sobre la muestra en el rango más típico de operación está entre 10^{-7} y 10^{-6} N.

Para la reconstrucción de la topografía, los datos se obtienen operando bien sea con altura constante o con fuerza constante. Para altura constante, se fija una altura del escáner para cada barrido registrando el cambio en la fuerza que causa la deformación. Para fuerza constante, se coloca la deflexión del cantilever en un valor constante y se registra desplazamiento del escáner en el eje z (hacia arriba y hacia abajo). El Modo de contacto intermitente es usado para evitar la draga de la muestra que resulta en modo de contacto.

En el modo contacto el barrido provee retroalimentación, en tanto que la repulsión entre el cantilever y la muestra permanece constante. De la intensidad de la retro-alimentación se mide la altura. Este es el modo más común de barrido (figura 3.6).

El modo de no contacto el barrido provee retroalimentación y la atracción entre la muestra y el cantilever (que vibra cerca del punto de resonancia) permanece constante. De la

intensidad de la retro-alimentación se mide la altura. La resolución es un poco menor debido a la distancia entre el cantilever y la muestra (figura 3.6).

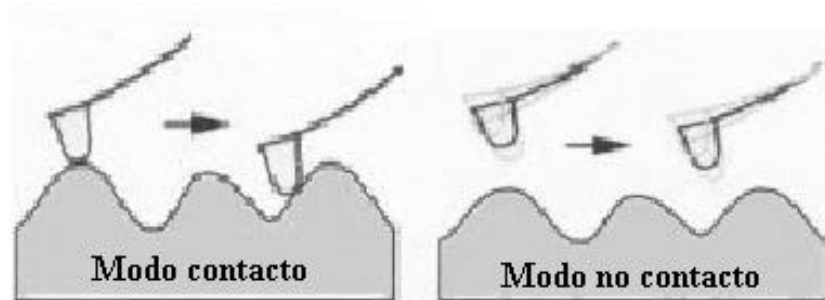


Figura 3.6. Modos contacto y no contacto en AFM.

Cuando se trabaja en el modo de no contacto (modo atractivo), no existe contacto físico entre la muestra y la punta, la fuerza entre ellas es muy baja, generalmente del orden de 10^{-12} N. Esta pequeña fuerza es ventajosa para estudiar superficies suaves o elásticas.

Las mediciones morfológicas y topográficas se hicieron utilizando un microscopio de barrido por sonda (SPM), marca Autoprobe Park Scientific Instruments. Las películas de DLC se caracterizaron en el modo C-AFM y en el modo LFM, utilizando una sonda de Nitruro de Silicio cuyo radio de curvatura es de 10nm, donde las condiciones de barrido fueron para ambos modos, una fuerza de contacto promedio de 6nN y una velocidad de barrido de 1Hz; se tomaron imágenes que variaban desde 5μ hasta 1μ en área, detallando rugosidad rms, tamaño de grano y espesores aproximados, en el modo C-AFM y para una análisis cualitativo del coeficiente de fricción de las capas de TiN/DLC, en el modo LFM.

3.2.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscopy SEM) es un instrumento que permite analizar toda clase de superficies. La imagen se obtiene mediante un sistema óptico electrónico. Se hace incidir sobre la superficie de la muestra un haz de electrones de alta energía (20-30 keV) y se origina entonces un conjunto de señales que

pueden ser detectadas independientemente, convertidos a pulsos electrónicos y luego amplificados convenientemente.

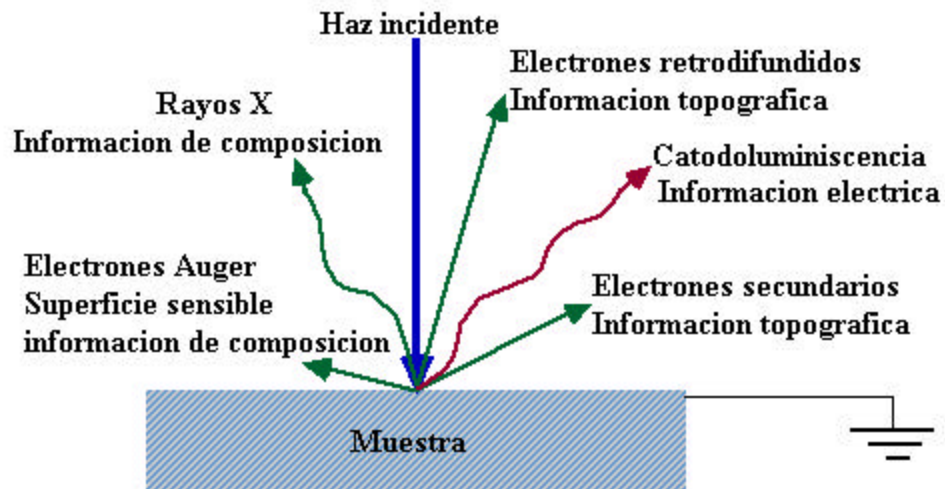


Figura 3.7 Fenómenos producidos cuando un haz incide sobre una superficie.

Como resultado del haz incidente de los electrones en la superficie se pueden producir fenómenos como la transmisión, la difracción, emisión de electrones secundarios, electrones Auger, retrodifundidos, emisión de rayos X característicos o el fenómeno de catodoluminiscencia (ver figura 3.7). Por esta razón este microscopio puede ser usado en varios modos.

En el modo más utilizado, el emisivo, la señal que se detecta corresponde a los electrones secundarios emitidos por la superficie de la muestra, de tal forma que aquellos caracterizados por una alta emisión secundaria son traducidos como puntos brillantes. La variación de la intensidad sobre la pantalla da la sensación de relieve correspondiente a la topografía de la superficie analizada. Pueden también generarse imágenes de perfiles de la muestra preparándola previamente a través de un corte.

La microscopía electrónica de barrido se ha extendido al análisis de toda clase de superficies por la facilidad en la interpretación de las imágenes especialmente en el modo emisivo (con electrones secundarios) al igual que la alta resolución que puede lograrse.

Con el microanálisis también puede obtenerse información sobre la composición química de un material a partir de los rayos X emitidos en toda clase de muestras en $1 \mu\text{m}^3$. En esta técnica (Energy Dispersive Spectroscopy EDS) se mide directamente la energía de los rayos X resultantes de la interacción de los electrones de alta energía incidentes con los átomos de la muestra en el volumen referido. A través del conocimiento de la energía de los fotones emitidos se identifican las especies químicas (elementos) en la región enfocada. Se dispone de un detector de forma que cada fotón de rayo X que incide sobre él libera su energía a través de la ionización de los átomos que lo constituyen (Si). Los electrones producidos dan origen a un pulso de tensión cuya intensidad es proporcional a la energía de la radiación que se está detectando. La altura relativa de los picos es una primera estimación de la concentración de los elementos dentro del volumen estudiado. Se obtiene así una información rápida de la composición química en la zona seleccionada a partir de la imagen SEM^[13,14].

3.2.2.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La técnica XPS se basa en la medición de las energías cinéticas de electrones provenientes de átomos ubicados en la superficie de las muestras que han sido eyectados de los mismos por acción de una haz de rayos X. Para ello se utiliza un espectrómetro de electrones, también designado en forma genérica analizador, que consta de varias etapas: una fuente de rayos X, un analizador que separa los electrones emitidos por la muestra según sus energías, un detector que realiza las cuentas y una etapa de almacenamiento de datos, que normalmente se realiza con una computadora.

Se trata de una técnica de análisis superficial ya que los electrones que dan origen a los picos provienen de las primeras capas atómicas de la superficie. La penetración de los rayos X en la muestra es de algunos micrones y produce la excitación de átomos ubicados en todo este recorrido. Los electrones emitidos por fotoexcitación sufren en su trayectoria hacia la superficie colisiones con otros electrones del sólido que les producen pérdidas de energía.

La alta probabilidad de estas colisiones inelásticas es la que determina que XPS sea una técnica específica para el análisis de superficies. Solo los emitidos por las últimas capas de la muestra alcanzan a salir con su energía intacta y dan lugar a los picos netos.

Esta técnica, además de brindar información inmediata sobre la estructura electrónica de los átomos de la superficie, permite conocer el estado de combinación química de los mismos.

La muestra a analizar es expuesta a un flujo de fotones cuasi-monoenergéticos de rayos X, de energía conocida $h\nu$. Estos fotones son absorbidos por la muestra, perdiendo su energía en el proceso de fotoemisión, parte es gastada en arrancar los electrones de los distintos orbitales atómicos, superando la energía de enlace que los une al núcleo, E_{enl} y el resto es cedida a los mismos como energía cinética, E_k .

La muestra debe estar conectada eléctricamente al espectrómetro a fin de mantenerlas a un potencial fijo conocido durante la fotoemisión. En una conexión muestra – espectrómetro se igualan los niveles de Fermi (no necesariamente los niveles de vacío). Se establece así un potencial de contacto entre los dos metales que producirá una aceleración o retardo del electrón al entrar en el espectrómetro. Por lo tanto, un electrón que sale de la muestra con una energía cinética E'_k , al entrar al espectrómetro tiene una energía (ecuación 3.8)^[15]:

$$E_k = E'_k + \phi_m - \phi_{esp} \quad (3.8)$$

Que es la medida por el equipo, donde ϕ_m es la función trabajo de la muestra y ϕ_{esp} es la función trabajo del espectrómetro.

Tomando como referencia el nivel de Fermi, no es necesario conocer la función de trabajo de la muestra para determinar E_{enl} . La función trabajo de un sólido se define como la diferencia entre el nivel vacío y el nivel de Fermi, entonces se puede utilizar la ecuación 3.9^[12]:

$$E_k = h\nu - E_{enl} - \phi_{esp} \quad (3.9)$$

En este trabajo se utilizó un espectrómetro fotoelectrónico de rayos X (XPS), marca Termo VG Scientific ESCALAB 250, con una fuente de rayos X de AL, un analizador de energía hemiesférico entre -10 eV y 1200 eV, un cañón de iones de Argón y 2 cañones de electrones para compensación de cargas; donde, inicialmente se tomó un espectro ancho entre -10 eV y 1200 eV con 0.5 eV por paso de adquisición y 150 eV de energía de paso al analizador. En este espectro se evidencia la presencia del pico de C1s y otro de O1s, por lo que se procedió a realizar un ataque con cañón de iones de Ar a 3 kV y 1μ A durante 4 minutos; posteriormente se tomó un espectro ancho con las mismas especificaciones; se detectó una disminución sensible de O1s y se mantuvo la señal de C1s. Luego se tomó un espectro estrecho para el C1s entre $262,2$ eV y $302,2$ eV con un paso de adquisición de $0,03$ eV, 150 eV de energía de paso al analizador y 60 barridos. De igual manera se realizaron la obtención de los espectros para las películas de TiN y TiN/DLC.

3.2.2.5 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja - IR, es un tipo de espectroscopía vibracional, es decir, una técnica espectroscópica donde se analizan las vibraciones moleculares. A cualquier temperatura por encima del cero absoluto, todos los pequeños osciladores armónicos simples que constituyen una molécula se encuentran en constante vibración. Debido a la casualidad de que la luz infrarroja está en el mismo rango de frecuencia que la molécula en vibración. De modo que al irradiar una molécula en vibración con luz infrarroja, absorberá aquellas frecuencias de la luz que sean exactamente iguales a las frecuencias de los distintos osciladores armónicos que constituyen dicha molécula. Cuando la luz es absorbida, los pequeños osciladores de la molécula seguirán vibrando a la misma frecuencia, pero dado que han absorbido la energía de la luz, tendrán una amplitud de vibración más grande. Esas vibraciones son básicamente de dos tipos: las de estiramiento, que se hacen a expensas de la longitud del enlace (esto es, la distancia que separa los átomos unidos) y las de torsión, que tienen lugar por rotación a lo largo del eje de los enlaces. La luz que no fue absorbida por ninguno de los osciladores de la molécula, es

transmitida desde la muestra a un detector y la computadora se encarga de analizarla y determinar las frecuencias que fueron absorbidas.

La espectroscopia infrarroja mide la absorción de radiación electromagnética con longitud de onda entre $0,1$ y $7,5 \cdot 10^{-5}$ cm que es superior a la visible por el ojo humano e inferior a la de las microondas y las ondas de radio. Este procedimiento da también mucha información sobre la estructura química de un compuesto y es sumamente útil para identificar compuestos orgánicos.

El método de los espectrómetros dispersivos es una solución para los detectores de infrarrojo, que no son capaces de seguir las frecuencias ópticas. Imaginemos que se pudiera construir un transductor que transformase las frecuencias ópticas en frecuencias de audio, donde los detectores y la electrónica son capaces de seguir tanto las variaciones de intensidad como las de frecuencia. Este transductor sería el fundamento de un espectrómetro mucho más sensible, preciso y fiable. Esta idea constituye la base de la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (Fourier Transform InfraRed Spectroscopy-FTIR).

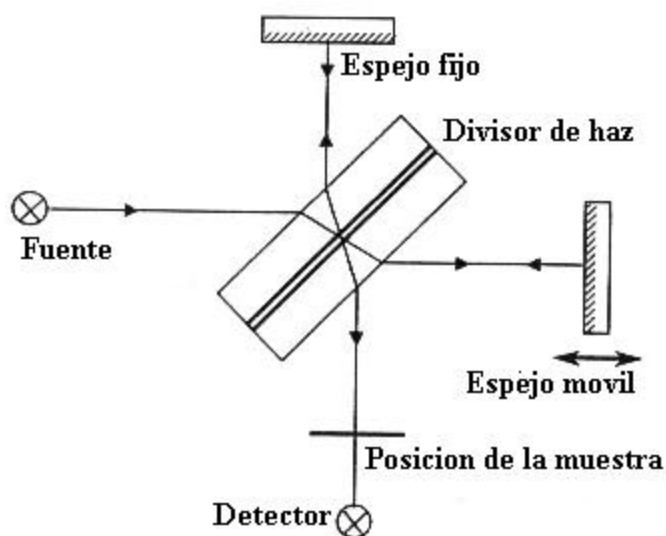


Figura 3.8. Interferómetro de Michelson

El interferómetro de Michelson constituye el corazón de los espectrómetros FTIR (figura 3.8), y sustituye a la red de difracción como elemento seleccionador de frecuencias. Un interferómetro de Michelson está constituido por un divisor de haz, un espejo fijo y un espejo móvil.

El divisor de haz (normalmente se trata de una película delgada de germanio) genera dos ondas en fase viajando en direcciones diferentes, hacia los espejos. Una vez reflejados en éstos, las dos ondas se recombinan nuevamente en el divisor de haz, produciéndose una interferencia entre ambas. Una vez recombinadas, el detector registrará una intensidad que dependerá de la diferencia de camino impuesta por la posición de los espejos.

La señal que recibe el detector en el interferómetro de Michelson corresponde a la transformada de Fourier de la distribución espectral de la fuente infrarroja en estudio. Esta señal recibe el nombre de interferograma.

Una vez que se conoce el interferograma por medida directa, se obtiene la distribución espectral de irradiancia de la fuente infrarroja sin más que calcular la transformada de Fourier inversa.

Con esta técnica se obtiene una resolución muy alta limitada solamente por el ancho de la ventana de entrada ($X\omega$) y por la región de la longitud de onda, analizada según la ecuación 3.10:

$$R \equiv \frac{I}{\Delta I} \approx \frac{X\omega}{l} \quad (3.10)$$

En un interferómetro de Michelson, la distribución de densidades de la salida (patrón de interferencia), esta dada por la ecuación 3.11:

$$I = 2I_0(1 + \cos kx) \quad (3.11)$$

Donde k es el número de onda. Una vez que, desde el punto de vista espectroscópico se halla un intervalo continuo de valores de k en la fuente, un patrón de interferencia puede ser interpretado por unidades de k , resultando una longitud de onda integrada sobre todos los valores de onda esta dada por la ecuación 3.12.

$$I = \int_0^{\infty} I(k) dk = 2 \int_0^{\infty} I_0(k) dk + 2 \int_0^{\infty} I_0 \cos(kx) dk \quad (3.12)$$

El primer término se comporta como termino de referencia y el segundo es un término de interferencia. Las fluctuaciones en intensidad en torno al termino de referencia comprenden una distribución espectral en función de la diferencia de caminos (interferograma) dada por la ecuación 3.13:

$$I(x) = \int_0^{\infty} I(k) \cos(kx) dk \quad (3.13)$$

Que es la transformada de Fourier del espectrograma, expresada por la ecuación 3.14:

$$I(k) = \frac{2}{P_0} \int_0^{\infty} I(x) \cos(kx) dx \quad (3.14)$$

Lo importante para la aplicación de la técnica es que variando continuamente la posición de un espejo móvil del interferómetro, se obtiene el espectrograma con la transformada de Fourier del Interferograma. En consecuencia, la detección del interferograma $I(x)$ como función de la diferencia del camino óptico, en un punto del eje del sistema óptico, permite calcular la distribución de intensidad espectral $I(k)$ como función del número de onda ^[16].

Para hacer un análisis cualitativo de las vibraciones simétricas y asimétricas de los enlaces sp^2 y sp^3 del CH_2 de la capa de DLC se utilizó la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), marca Perkin Elmer Spectrum BX II, con ángulo de

incidencia variable y lentes-portamuestras (kr5-45, ZeSe, Si), en el modo de transmitancia, para lo cual, se hizo necesario depositar las películas de DLC sobre pastillas transparentes al infrarrojo de KCl de 2mm de espesor y 13mm de diámetro. Los espectros se tomaron en un rango de 3200 a 2600 cm^{-1} , con una energía de la fuente de 13000 - 14000 U.E. La resolución para adquirir el espectro es de 4 cm^{-1} , con 30 muestreos. Se normalizó el espectro, se corrigió las líneas base y se filtró el ruido.

Referencias

- ¹ E. Restrepo, B. Segura, et al, Revista de la sociedad colombiana de física 34 (2002)142-146.
- ² [http://www.cityu.edu.hk/acarl/what is DLC](http://www.cityu.edu.hk/acarl/what%20is%20DLC)
- ³ O. Auciello, D. Flamm, Plasma diagnostics, vol 2, surface analysis and interactions, Academic Press, New York (1989).
- ⁴ J. Y. Ayala, Tesis de maestria en física, Universidad industrial de Santander, Bucaramanga (1977)56.
- ⁵ A. Sola, M.D. Calzada and A. Gamero, J. Phys.D: Appl. 28 (1995) 1099.
- ⁶ Nist Atomic Spectroscopy Data, <http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/Display>.
- ⁷ R.W.B. Pearse, A.G. Gaydon, The identification of Molecular Spectra, Chapman and Hall, (London 1976).
- ⁸ W. F. Smith, Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales. Ed Mc Graw-Hill, segunda edición. 1993.
- ⁹ N. Mingolo, N. Ortiz. Caracterización de recubrimientos y superficies por difracción de rayos X. Cuarto curso Latinoamericano de procesamiento de Materiales por Plasma. Buenos Aires, Agosto de 2001.
- ¹⁰ J. D. Winefordner. Chemical Analysis. Introduction to X-Ray Powder Diffractometry. Vol 138. Ed John Wiley & Sons, Inc. EE UU. 1996.
- ¹¹ A. Bonfiglioli, R. Acuña, M. Ipohorski, *Elementos de difracción de Rayos X*, Universidad Nacional de General San Martín - Argentina.

¹² G.S Pawley, Unit-cell refinement from Power Diffraction Scan .Journal Applied Crystallography , Vol 14 357 361 1981

¹³ M.. Ipohorski Técnicas de Microscopía Electrónica. Cuarto curso Latinoamericano de procesamiento de Materiales por Plasma. Buenos Aires, Agosto de 2001.

¹⁴ R. NIX. An introduction to Surface Chemistry. Queen Mary. University of London. 1999.

¹⁵ C. Oviedo, Técnicas de análisis de superficies, Universidad Nacional de General San Martín - Argentina.

¹⁶ E. Olsen, Espectrometría infrarroja, Métodos ópticos de análisis. Reverte, Bogota (1986)

CAPITULO 4

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 CARACTERIZACIÓN SUSTRATO Y BLANCO

4.1.1 SUSTRATOS

4.1.1.1 Sustrato de silicio – Si

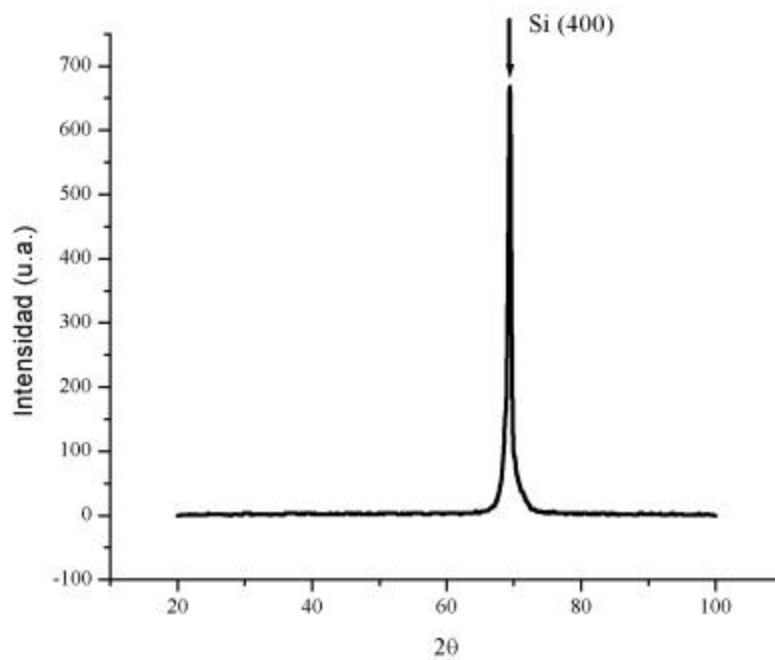


Figura 4.1. Difractograma XRD del sustrato de silicio.

El silicio utilizado como sustrato para la deposición de recubrimientos de TiN, DLC y TiN/DLC por la técnica PAPVD por arco pulsado es un silicio monocristalino con orientación (100), pureza de 99.999% y tipo N, el suministro de silicio viene en obleas de 100 mm de diámetro y un espesor de 0.750 mm, para el uso como sustrato se parten en cuasicuadrados de 4 cm². en la tabla 4.1 se presentan otras propiedades del silicio ^[1].

En la figura 4.1 se muestra un difractograma XRD del sustrato de silicio utilizado, en el cual se puede observar la orientación y su fase. Su estructura cristalina es cúbica de cara centrada.

Tabla. 4.1. Propiedades del material silicio

Propiedades Atómicas	
Número Atómico	14
Estructura Cristalina	Cúbica, Diamante
Estructura Electrónica	Ne 3s ² 3p ²
Función de Trabajo Foto-eléctrico (eV)	4,2
Peso Atómico (amu)	28,0855
Propiedades Eléctricas	
Resistividad Eléctrica (μOhmcm)	23 x 10 ¹⁰ a 20C
Propiedades Mecánicas	
Estado del Material	Policristalino
Dureza – Mohs	7,0
Módulo Volumétrico (GPa)	100
Módulo de Tracción (GPa)	113
Relación de Poisson	0,42
Propiedades Físicas	
Densidad (g cm ⁻³)	2,34 a 20C
Punto de Ebullición (C)	2355
Punto de Fusión (C)	1410
Propiedades Térmicas	
Coefficiente de Expansión Térmica (x10 ⁻⁶ K ⁻¹)	4,7-7,6 a 0-100C
Conductividad Térmica (W m ⁻¹ K ⁻¹)	80-150 a 0-100C

El análisis morfológico se realizó por medio de microscopía de fuerza atómica - AFM (figura 4.2). Una estimación de la rugosidad se realizó a través del factor R_{rms} (rugosidad

raíz cuadrática media) y su valor promedio fue de 1.28 Å, lo cual indica que la superficie es suave y homogénea.

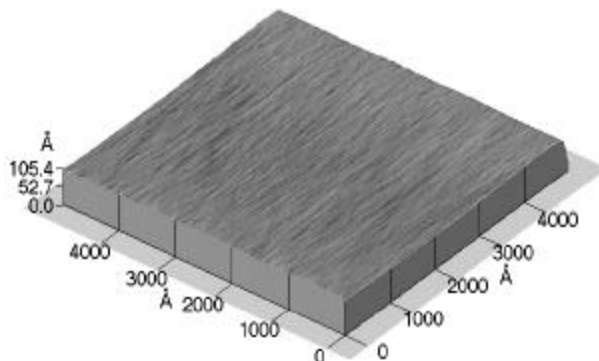


Figura 4.2. Imagen AFM del sustrato de silicio

4.1.1.2 Sustrato de cloruro de potasio – KCl

Estos sustratos se utilizaron básicamente para crecer monocapas de DLC y para posteriormente ser analizadas por transmitancia FTIR. Los sustratos de KCl son transparentes al infrarrojo ^[2] lo que favorece en gran medida el análisis de las muestras crecidas. La preparación del sustrato de KCl implica una mezcla de muestra finamente dividida con polvo de KCl y la compresión del polvo en un molde para formar una pastilla transparente. El KCl comprimido es transparente hasta aproximadamente 25 μm y de hecho transparente en las regiones del visible y del ultravioleta. Una desventaja de la utilización de estas pastillas es la dificultad de obtener espectros reproducibles. Una pastilla correctamente comprimida puede permanecer transparente durante mucho tiempo si se guarda en atmósfera seca. La falta de reproducibilidad se debe principalmente al problema de la obtención de un tamaño de partícula uniforme en la pulverización, también puede contribuir las variaciones de presión y reacciones ocasionales entre la muestra y el KCl ^[2]. Las Propiedades físicas del KCl son su color blanco (o amarillo) y apariencia sólida cristalina.

En la figura 4.3 se presenta un espectro característico de una pastilla de KCl utilizada como sustrato en este trabajo, obtenida por transmitancia FTIR.

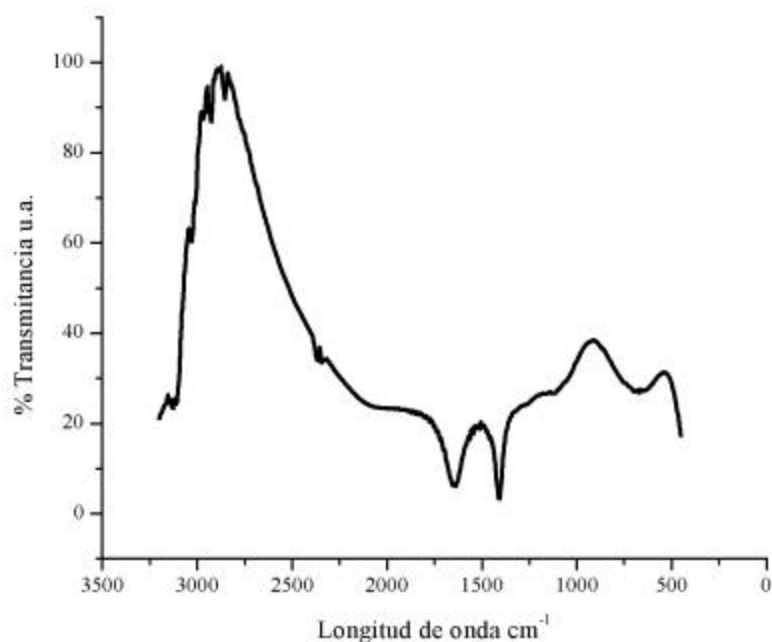


Figura 4.3. Espectro de transmitancia FTIR del sustrato de KCl.

4.1.2 BLANCO (TARGET)

4.1.2.1 Blanco de Titanio – Ti

El titanio es un elemento de transición, como el hierro, el níquel o el cobalto, cuya estructura electrónica presenta una capa *d* incompleta. Dicha estructura electrónica permite que el titanio forme soluciones sólidas con muchos elementos sustitucionales, con un factor de tamaño atómico de hasta un 20%. Desde un primer momento, ha sido clasificado como metal ligero, a pesar de que su densidad de $4,51 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ es casi el doble de la densidad del aluminio, debido a su excelente relación entre resistencia mecánica / densidad. La tabla 4.2 se presenta un resumen de sus propiedades físicas [3].

Tabla 4.2 Propiedades físicas del titanio.

Número atómico	22
Peso atómico	47,88 g· mol ⁻¹
Primer potencial de ionización	6,83 eV
Valencia	2, 3, 4
Punto de fusión	1.670°C ± 5°C
Punto de ebullición	3.260°C
Estructura cristalina	α (HCP) para T < 882°C β (BCC) para T > 882°C
Parámetros de red cristalina	α : a= 0,295 nm; c= 0,468 nm β : a= 0,332 nm (a 900°C)
Temperatura de transición α - β	882° ± 2°C
Densidad	fase α (20°C): 4,51 g· cm ⁻³ fase β (885°C): 4,35 g· cm ⁻³
Capacidad calorífica	523 J/kg· °C
Conductividad térmica	17 W/m· °C
Coefficiente de expansión térmica (a 20°C)	8,41 x 10 ⁻⁶ /°C
Conductividad eléctrica (relativa al cobre)	0,031
Resistividad eléctrica	0,0026 W· m

El titanio metálico puro es un metal blanco y lustroso. Presenta una excelente resistencia a la corrosión, ya que soporta el ataque de los ácidos inorgánicos, de la mayoría de orgánicos y del cloro húmedo. Sin embargo, reacciona muy rápidamente con el oxígeno, el nitrógeno, el hidrógeno y el carbono. Dicha reactividad depende fuertemente de la temperatura. A altas temperaturas, la reactividad del titanio aumenta exponencialmente. Con grandes intervalos de tiempo y altas temperaturas (mayores de 700° C), los gases llegan a difundirse en la red cristalina del titanio ^[3]. Entre otras propiedades cabe destacar su alto punto de fusión, indicio de las posibilidades de uso de este metal en condiciones de trabajo a altas

temperaturas, como fuselajes de avión o alabes de turbinas de gas. También son destacables sus bajos coeficientes de conductividad y dilatación térmica.

En el difractograma de la figura 4.4 se obtuvo la fase presente en el blanco y sus orientaciones cristalográficas. Su estructura cristalina es hexagonal.

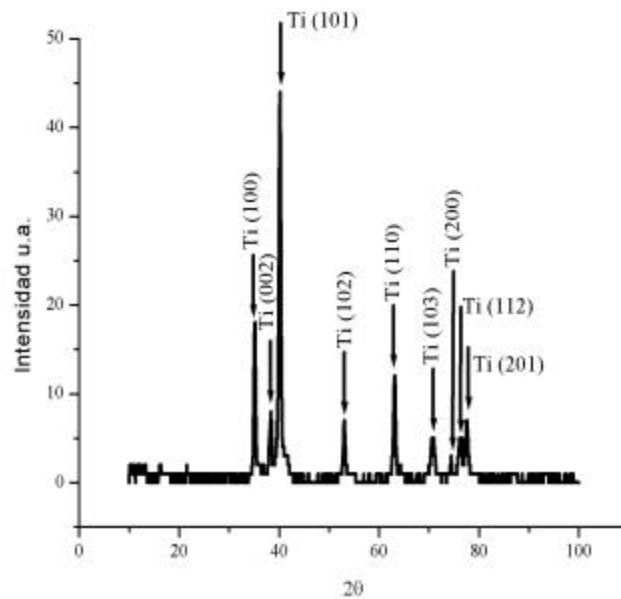


Figura 4.4. Difractograma del sustrato de Ti

4.1.2.2 Blanco de carbón – HOPG

El blanco utilizado para realizar los recubrimientos de carbón amorfo, es blanco de carbón pirolítico altamente orientado (HOPG) en hoja con ángulo de desviación del límite del grano con respecto al eje perpendicular de la estructura columnar de $3.5^\circ \pm 1.5^\circ$ y el tamaño del grano se encuentra en el rango de 30 a 40 nm.

Tabla 4.3. Propiedades atómicas del Carbón

Propiedades Atómicas					
Estructura Electrónica	He 2s ² 2p ²				
Estructura cristalina	Hexagonal/Diamante				
Función de Trabajo Foto-eléctrico (eV)	4,8				
Número Atómico	6				
Peso Atómico (amu)	12,011				
Propiedades Eléctricas					
Resistividad Eléctrica $\cong 0^{\circ}\text{C}$ (μOhmcm)	1375				
Propiedades Mecánicas					
Estado del Material	Grafito		Diamante		
Dureza - Mohs	0,5-1,0		10		
Propiedades Físicas					
Densidad $\cong 20^{\circ}\text{C}$ (g cm^{-3})	2,25				
Punto de Ebullición ($^{\circ}\text{C}$)	5000				
Punto de Fusión ($^{\circ}\text{C}$)	3650				
Propiedades Térmicas					
Calor Específico $\cong 25^{\circ}\text{C}$ ($\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$)	712				
Coefficiente de Expansión Térmica $\cong 0-100^{\circ}\text{C}$ ($\times 10^{-6}^{\circ}\text{K}^{-1}$)	0,6-4,3				
Conductividad Térmica, $\cong 0-100^{\circ}\text{C}$ ($\text{W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{K}^{-1}$)	80-240				
Propiedades del Carbón Hoja					
Propiedades	Material				
	Unidades	Pirolítico	Flexible	Rígido	Vidrioso
Conductividad Térmica	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	1,7-300	4-160	150	6,3
Densidad	g cm^{-3}	2,2	0,9-1,3	1,8	1,4
Dilatación Térmica	$\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	0,9-14	1-25	7	2,6
Resistencia a la flexión	MPa	80		90	260
Resistividad	μOhmcm	0,5-250	1000-50000	1200	400

4.2 DIAGNOSTICO DEL PLASMA

4.2.1 ANÁLISIS POR OES EN LA PRODUCCIÓN DE LA PELÍCULA DE TiN

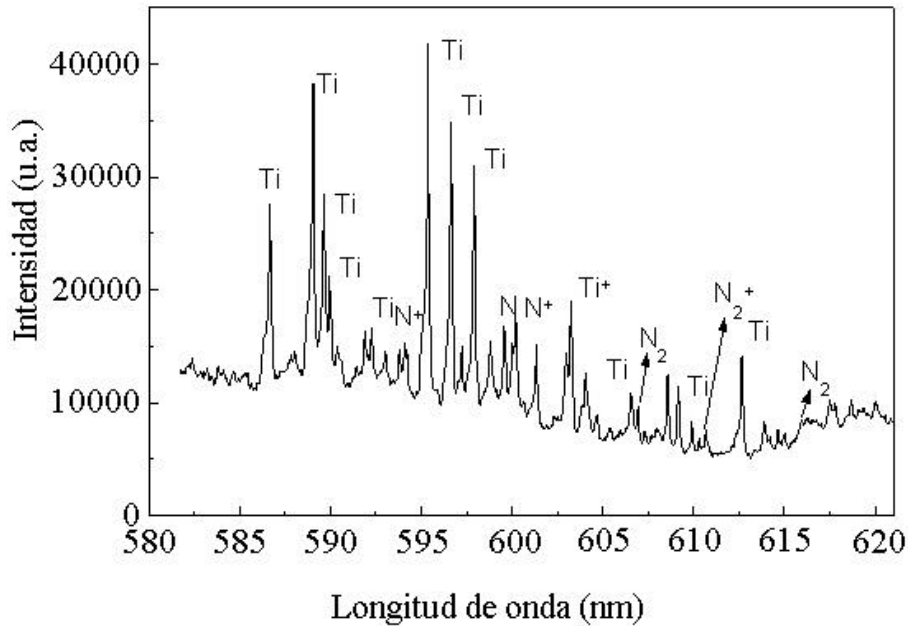


Figura 4.5. Espectro OES de emisión de un plasma producido por una descarga de arco a una presión de 1.7 mbar.

Se tomaron varios espectros en diferentes regiones entre 200 y 1000 nm a una presión de trabajo de 1.7 mbar, voltaje de la descarga de 300 V y una distancia interelectródica de 5 mm. El espectro se tomó 10 veces y se calculó un espectro promedio con el fin de obtener las especies presentes en el plasma de una descarga por arco y así, calcular algunos parámetros del plasma como la temperatura y la densidad electrónica.

En el espectro de emisión del plasma producido por una descarga de arco para crecer recubrimientos de TiN (figura 4.5), se identificaron líneas y bandas de transiciones para Ti, Ti⁺, N⁺ y N₂ como se muestra en la tabla 4.4. Este plasma se considera en Equilibrio Termodinámico Local (LTE), es decir, en cada punto la temperatura de los electrones es

muy cercana a la temperatura de los iones, característica de los plasmas de arco, donde las altas corrientes (mayores de 100 A) entregan altas energías al plasma tal que pueden disociar las moléculas que lo componen. Debido a la anterior condición podría pensarse que no existe la posibilidad de recombinación de moléculas dentro del plasma y que cualquier compuesto sólo se formaría en la superficie del sustrato ^[4].

Tabla 4.4. Análisis de las líneas y bandas espectrales

Especies	$\lambda(\text{nm})$	Especies	$\lambda(\text{nm})$
Ti	517.37	N ⁺	343.70
	520.89		337.10
Ti ⁺	498.13	N ₂	559.65
	376.10		606.80
N	492.80	N ₂ ⁺	427.80
	414.60		391.40

Se espera que la reacción entre el Ti y N suceda en la superficie del sustrato, ya que el plasma se encuentra a temperaturas demasiado altas (aproximadamente 1eV) para que se produzca la condensación. Por el contrario, el sustrato se encuentra a temperaturas alrededor de 200 °C ^[13]. Las especies energéticas de Ti y N llegan a la superficie del sustrato, encuentran una mayor estabilidad (de mínima energía) al formar la molécula y se recombinan.

En general, la disociación térmica no es posible en plasmas a baja presión. En las descargas eléctricas la presión del gas de fondo es menor a 200 Pa (2 mbar). Por cuanto las reacciones ocurren debido a las colisiones entre átomos, iones y electrones. A partir de las especies reportadas por el espectro de emisión se pueden definir algunas reacciones que ocurren en el plasma. Todas estas reacciones contribuyen a la excitación de las especies y a su activación para la condensación del material en el sustrato. Los plasmas generados por arco se utilizan para ionizar un medio y producir calentamiento en un material (blanco) hasta

evaporarlo localmente, de modo que se pueda depositar en forma de capa delgada. Las descargas eléctricas de bajo voltaje y alta intensidad de corriente, suelen ser de potencia elevada y permiten la producción de iones de alta energía por lo que la velocidad de deposición es muy alta. Los valores de referencia atómicos se tomaron de la base de datos de la *Nist (National Institute Standards Technology) Atomic Spectroscopy Data* ^[5], y los moleculares de la base de datos de la Pearse y Gaydon ^[6], se pudieron observar varios tipos de especies como Ti, TiI, N, NI y N₂.

Se caracterizó el plasma producido por descargas de arco, calculando su temperatura y densidad electrónica en función de la presión. Inicialmente se calculó la temperatura de excitación a partir de la pendiente en las graficas de Boltzmann que relacionan $\log(I_1\lambda/g_2A_{12})$ contra la energía del nivel inicial de la transición. El valor de la temperatura de excitación es de 1 eV, con un índice de correlación de 0.9. Utilizando el resultado de la temperatura de excitación se calculó la temperatura electrónica por la relación de las intensidades línea-continuo a partir de la ecuación 4.1^[7], el resultado obtenido de la temperatura electrónica fue de 1.08 eV.

$$\frac{I_l}{e_c} = 2.0052 \times 10^{-5} \frac{A_{21}g_2}{U_i} \frac{I}{T_e} \exp\left(\frac{E_i - \Delta E_i}{kT_e}\right) \exp\left(-\frac{E_2}{kT_{exc}}\right) \left/ \left[\mathbf{x} \left(1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda kT_e}\right)\right) + G \exp\left(-\frac{hn}{kT_e}\right) \right] \right. \quad (4.1)$$

donde : I_l representa la intensidad calculada que se obtiene integrando el perfil espectral, e_c es la intensidad del continuo exactamente debajo de la línea sin realizar integración, esta relación se obtiene en función de la longitud de onda y las otras constantes presentes en la ecuación se indican en la Tabla 4.5.

La densidad electrónica tuvo un resultado de $4.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, la cual se determinó utilizando la relación entre dos líneas de diferente grado de ionización, de acuerdo con la ecuación 4.2 ^[16] y las constantes se indican en la tabla 4.6.

$$n_e = \frac{2g_p A_{qp} I_{rs} I_{rs}}{g_r A_{rs} I_{qp} I_{qp}} \left(\frac{2p m_e k T_e}{h} \right) \text{Exp} \left(\frac{E_r - E_\infty - E_q}{k T_e} \right) \quad (4.2)$$

Tabla 4.5 Parámetros para el cálculo de la temperatura electrónica para el plasma utilizado en la producción de TiN.

Parámetro	Símbolo	Valor
Longitud de onda	λ	517.37 nm
Frecuencia	ν	$5.7985 \cdot 10^{14}$ Hz
Coefficiente de emisión espontánea de Einstein	A_{21}	$0.038 \cdot 10^6$ s ⁻¹
Peso estadístico del nivel 2	G_2	5.000
Función de partición	U_i	89.430
Energía de ionización	E_i	$1.094 \cdot 10^{-18}$
Energía del nivel 2	E_2	$3.841 \cdot 10^{-19}$ J
Energía mínima de ionización	ΔE_i	$3.381 \cdot 10^{-21}$
Factor de Gaunt free-bound	ξ	2.000
Factor de Gaunt free-free	G_{ff}	1.270
Intensidad de la línea	I	21.972
Valor del continuo	ϵ_c	6.500

Tabla 4.6. Parámetros para el calculo de la densidad electrónica del plasma

Constante	Valor	Significado
g_q	13	Peso estadístico nivel q
g_r	11	Peso estadístico nivel r
$A_{qp} (10^8)$	0.66	Constante de Einsten niveles qp
$A_{rs} (10^8)$	0.53	Constante de Einsten niveles rs
λ_{qp}	498.17	Longitud de onda línea atómica
λ_{rs}	475.8	Longitud de onda línea iónica
$E_r (10^{-19})$	7.77	Energía del nivel r
$E_q (10^{-19})$	5.34	Energía del nivel q
$E_\infty (10^{-18})$	1.094	Potencial de ionización

4.2.2 ANÁLISIS POR OES EN LA PRODUCCIÓN DE LA PELÍCULA DE DLC

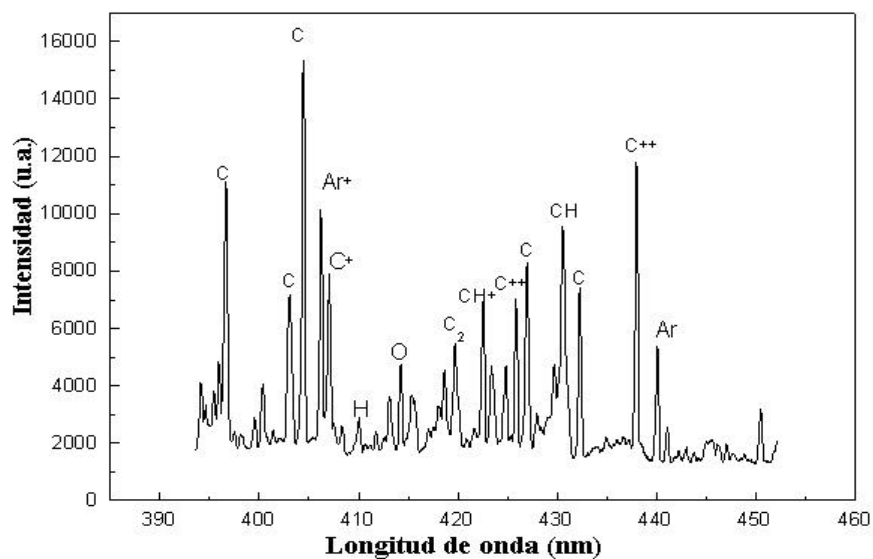


Figura 4.6. Espectro OES de emisión de un plasma producido por una descarga de arco a una presión de 0.5 mbar.

Tabla 4.7. Especies presentes en el plasma utilizados en la producción de DLC

Especie	λ (nm)	Especie	λ (nm)
C	396.588 402.885	CH ⁺	422.603
C	404.677	C ⁺⁺	425.766
Ar ⁺	406.226	C	426.801
C ⁺	407.083	CH	430.378
H	410.009	C	432.063
O	414.207	C ⁺⁺	437.709
C ₂	419.676	Ar	440.015

En el espectro de emisión del plasma generado por una descarga de arco para la producción de recubrimientos de DLC (figura 4.6), se pudieron encontrar diferentes especies como C, C⁺, C⁺⁺, Ar, Ar⁺, H, CH y CH⁺ como se muestra en la tabla 4.7. Nuevamente se tienen en cuenta las consideraciones de equilibrio termodinámico, esto con el fin de utilizar los métodos espectroscópicos que así lo requieren.

Para realizar el cálculo de la temperatura electrónica se utilizaron los datos de la tabla 4.8 y se aplicó la ecuación 4.1, obteniéndose un valor para T_e de 0.68 eV.

Tabla 4.8. Datos utilizados en el cálculo de T_e

Parámetro	Símbolo	Valor
Longitud de onda	λ	432.063 nm
Frecuencia	ν	$6.94 \cdot 10^{14}$ Hz
Coeficiente de emisión espontánea de Einstein	A_{21}	$1.008 \cdot 10^5$ s ⁻¹
Peso estadístico del nivel 2	g_2	5
Función de partición	U_i	5.958
Energía de ionización	E_i	$1.76 \cdot 10^{-18}$
Energía del nivel 2	E_2	$1.73 \cdot 10^{-18}$ J
Energía mínima de ionización	ΔE_i	$3.3 \cdot 10^{-21}$
Factor de Gaunt free-bound	ξ	1
Factor de Gaunt free-free	G_{ff}	1.8
Intensidad de la línea	I	31.3
Valor del continuo	ϵ_c	2.050

Para el cálculo de la densidad electrónica se utilizó la ecuación 4.2 empleando los valores de la tabla 4.9, calculándose un valor de $7.5 \cdot 10^{13}$ cm⁻³.

Tabla 4.9. Parámetros para el cálculo de la densidad electrónica n_e

Parámetro	Valor	Significado
g_q	5	Peso estadístico nivel q
g_r	4	Peso estadístico nivel r
$A_{qp} (10^8)$	1.124e-04	Constante de Einsten niveles qp
$A_{rs} (10^8)$	1.555	Constante de Einsten niveles rs
λ_{qp}	404.677	Longitud de onda línea atómica
λ_{rs}	407.083	Longitud de onda línea iónica
$E_r (10^{-18})$	1.76	Energía del nivel r
$E_q (10^{-18})$	4.39	Energía del nivel q
$E_\infty (10^{-18})$	1.8	Potencial de ionización

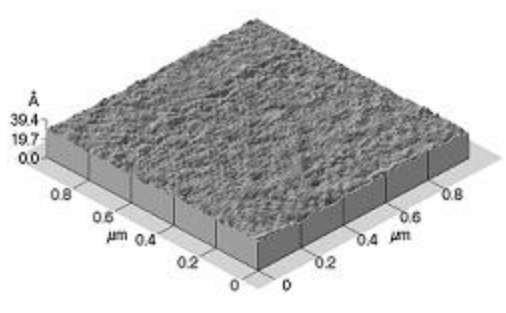
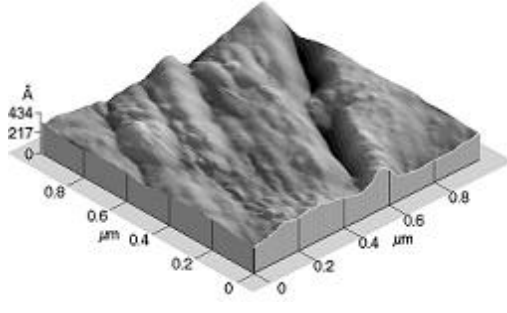
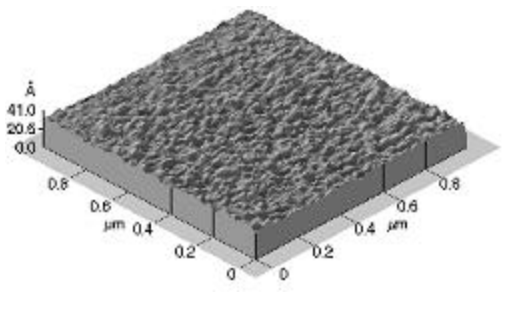
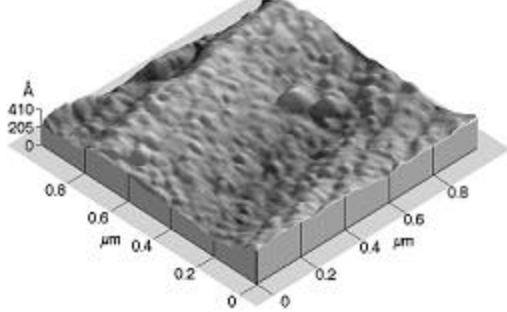
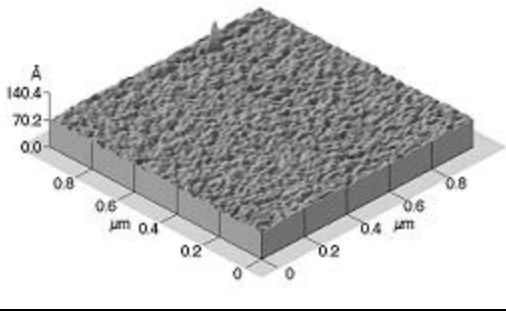
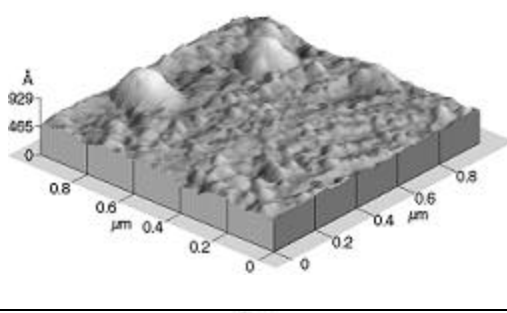
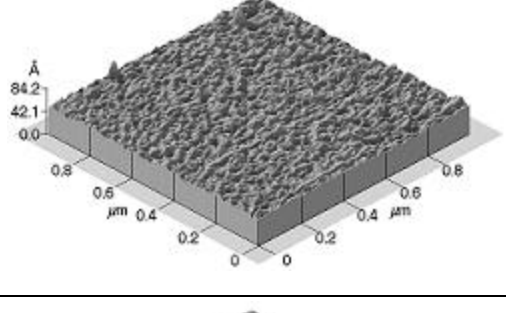
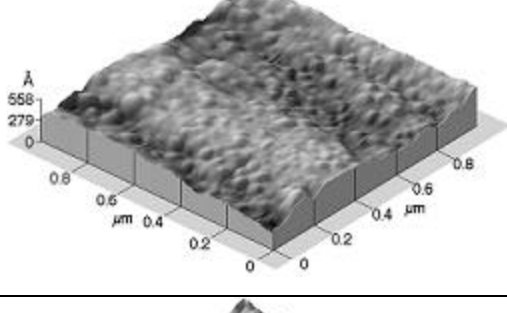
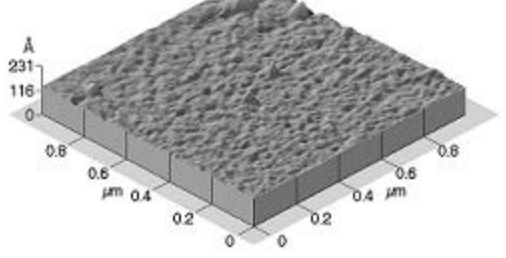
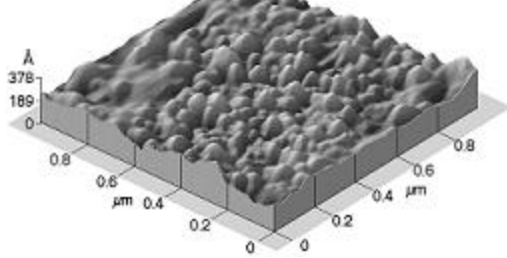
4.3 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS EN MONOCAPAS

4.3.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE TIN

4.3.1.1 Análisis por AFM

La morfología de un recubrimiento está controlada principalmente por las características del proceso de deposición, la rugosidad superficial del sustrato y por su temperatura ^[8]. Para los recubrimientos de TiN sobre sustratos de silicio, acero y silicio con una intercapa de Ti, se realizaron análisis morfológicos con un microscopio de fuerza atómica (AFM). A partir de las imágenes obtenidas se calculó el tamaño del grano, el factor R_{rms} de la rugosidad y el espesor aproximado de los recubrimientos; una colección de estas imágenes se muestran en la Tabla 4.10, estos recubrimientos se obtuvieron variando el número de descargas.

Tabla 4.10. Imágenes AFM de los recubrimientos variando el número de descargas.

Descargas	Recubrimiento de TiN/silicio	Recubrimiento de TiN/acero
1		
2		
3		
4		
5		

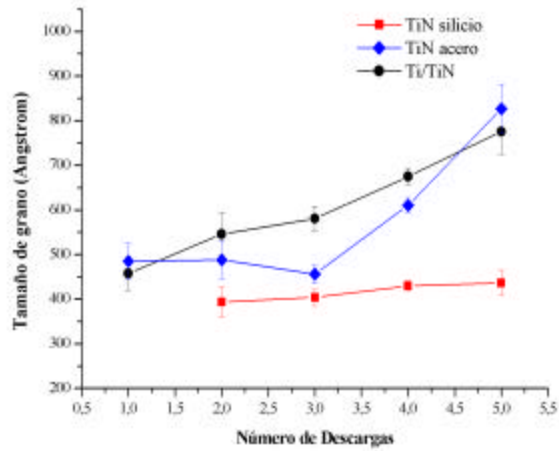


Figura 4.7. Variación del tamaño del grano con respecto al número de descargas de TiN y Ti/TiN

Como puede inferirse la morfología superficial de los recubrimientos depende fuertemente del tipo de sustrato utilizado y del número de descargas con las cuales se crecieron las películas. Ya que los reportes sobre crecimientos por procesos PVD indican que estos son de tipo columnar, puede interpretarse el conjunto de óvalos de la superficie como el remate de granos columnares. La medida de sus diámetros promedio es característico de la morfología. La Figura 4.7 presenta la variación del tamaño del grano respecto al número de descargas. La gráfica indica una relación directa entre el tamaño y el número de descargas. El aumento del tamaño de grano se debe a que el crecimiento de la película comienza por la formación de una estructura de granos muy pequeños reflejando la densidad inicial de los núcleos. Cuando la capa se hace continua, la difusión superficial hace posible la migración de átomos entre granos vecinos, de forma que los cristales con energía superficial más baja incorporan más material y crecen sobre los cristales vecinos con energía superficial más alta. El crecimiento competitivo de los cristales hace que estos tengan forma de V, alargándose a medida que aumenta el espesor; todo ello da como resultado una red densa de cristales de tipo columnar de acuerdo al modelo cualitativo de Movchan y Demchishin ^[9,10], como se sabe, en este modelo, el aporte de la energía de activación (en este caso desde la descarga de arco) eleva la temperatura del proceso, con lo cual se obtiene una estructura columnar tipo zona T. En este caso, los recubrimientos producidos se encuentran en la zona T ($0.1 < T/T_f < 0.3$), ya que la

temperatura del sustrato es de aproximadamente 200 °C, mientras que la temperatura de fusión del Ti es de 1660 °C.

el comportamiento de la *rugosidad* se puede observar según las gráficas de las figuras 4.8 y 4.9, las cuales indican que existe un aumento de la rugosidad superficial de los recubrimientos crecidos sobre sustratos de silicio con respecto al número de descargas. Se observa que para las películas de TiN es más suave esta variación cuando se crece directamente sobre sustratos de silicio que cuando se deposita una intercapa de Ti previamente sobre el sustrato. Este aumento puede ser atribuido a la presencia de microgotas y nanogotas típicas del proceso de evaporación por arco, a causa de las altas densidades de corriente que se presentan en el blanco (spots) ^[11]. Estas micro partículas se adhieren al sustrato aumentando la rugosidad y a medida que se realizan más descargas, más micro partículas llegan al sustrato.

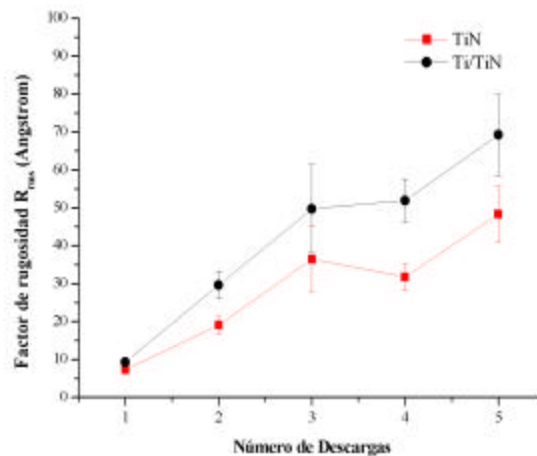


Figura 4.8. Variación de la rugosidad con respecto al número de descargas de TiN y Ti/TiN sobre sustratos de silicio.

Una de las propiedades más importantes de un recubrimiento es la *adherencia*. En general, la rugosidad superficial favorece la adherencia y en ciertos casos, es usual producir adrede un sustrato con superficie rugosa para promoverla, aunque al aumentar la rugosidad exageradamente se pueden producir recubrimientos porosos ^[12]. El rol de la intercapa de Ti es aumentar la rugosidad y por ende ayuda a la adherencia del recubrimiento. Cuando las películas se crecen sobre sustratos de acero, la variación es más notoria ya que de cierto

modo para películas delgadas el recubrimiento reproduce la rugosidad del sustrato, 110\AA en este caso.

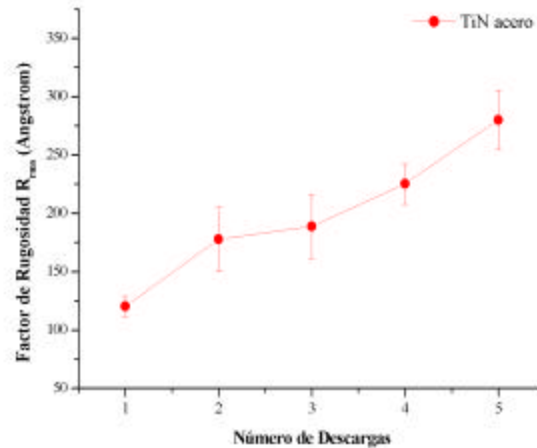


Figura 4.9. Variación de la rugosidad con respecto al número de descargas de TiN sobre sustratos de acero.

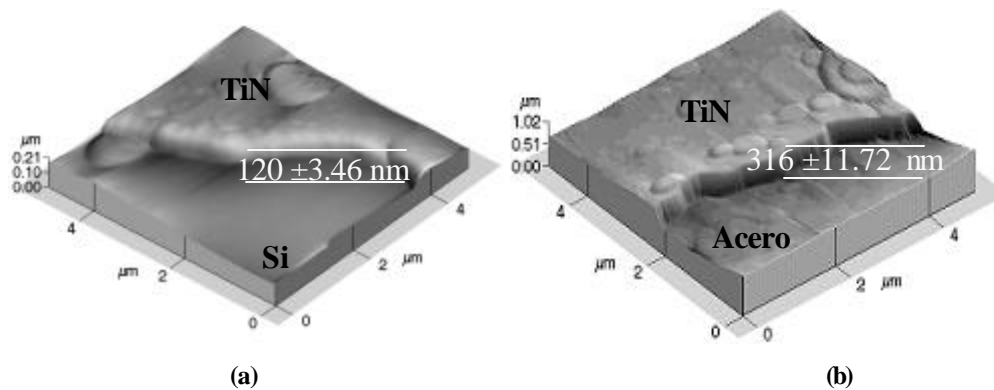


Figura 4.10. Imágenes AFM de los recubrimientos de TiN sobre silicio, (b) sobre acero

Para hacer un estimativo del espesor de los recubrimientos se crearon o se buscaron escalones sustrato – recubrimiento (figura 4.10). Se tomaron medidas aproximadas para películas de TiN crecidas sobre sustratos de silicio y acero, para cinco descargas, obteniéndose espesores para TiN sobre silicio de 120 ± 3.46 nm y TiN sobre acero de 316 ± 11.72 nm. La diferencia en los espesores de los recubrimientos, puede ser atribuida a que en los procesos de deposición asistidos por plasma por descarga de arco, el mantenimiento de este exige la utilización de electrodos conductores que permitan el paso de la corriente. Por lo tanto cuando el sustrato es silicio el cual posee mayor resistividad que el acero ($\rho_{Si}=640 \text{ }\Omega\cdot\text{m}$ y $\rho_{acero} \cong 10^{-8} \text{ }\Omega\cdot\text{m}$), la corriente de descarga puede ser menor, traduciéndose

en menor energía del campo, lo que podemos relacionar con menos material evaporado que hace parte en el proceso de deposición del recubrimiento, que cuando se usa el sustrato de acero. Además, la disposición asimétrica de los electrodos, debida a la ubicación del sustrato de silicio, también puede hacer sus pequeñas contribuciones.

4.3.1.2 Análisis por XRD

Para determinar la estructura cristalina de la monocapa de TiN, se crecieron varias películas sobre sustratos de silicio y acero variando el número de descargas desde uno hasta cinco en cada caso. En las figuras 4.11 y 4.12 se observan los picos de difracción del TiN depositado sobre estos sustratos. Es notable el aumento en las intensidades de acuerdo con el incremento del número de descargas en el proceso de deposición. En estos difractogramas típicos, el plano de difracción con mayor intensidad tienen la orientación (200). A su vez, la intensidad relativa de los picos de difracción son indicio de la textura cristalográfica del material en estudio.

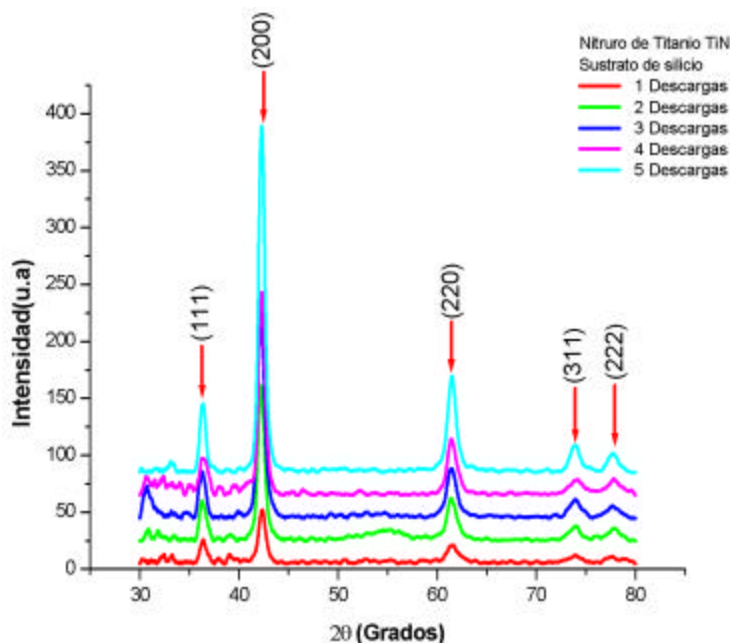


Figura 4.11. Difractogramas XRD de los recubrimientos de TiN sobre sustrato de silicio

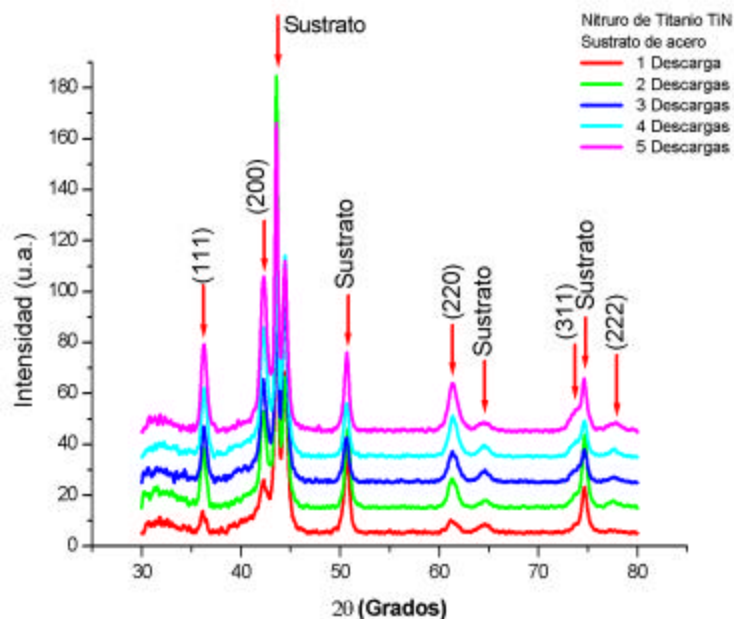


Figura 4.12. Difractogramas XRD de los recubrimientos de TiN sobre sustrato de acero, en ambos casos se vario el numero de descargas.

La orientación preferencial de la red que describe la estructura cristalina en una película delgada puede ser calculada utilizando el coeficiente de textura cristalográfica (T_c), de acuerdo con la ecuación 4.3 para una orientación (200) ^[13].

$$T_c = \frac{I(200)}{I(200) + I(111)} \quad (4.3)$$

Tabla 4.11. Resultados obtenidos del coeficiente de textura cristalográfica orientación (200)

Numero de Descargas	TiN - silicio	TiN - acero
1	0.71	0.68
2	0.62	0.80
3	0.65	0.82
4	0.65	0.85
5	0.64	0.84

Tomando las intensidades de los picos para orientaciones cristalográficas (200) y (111) en los difractogramas presentados en las Figuras 4.11 y 4.12, se encuentra que la orientación preferencial es la (200), ya que como se observa en la tabla 4.11, este valor siempre es superior a 0.6.

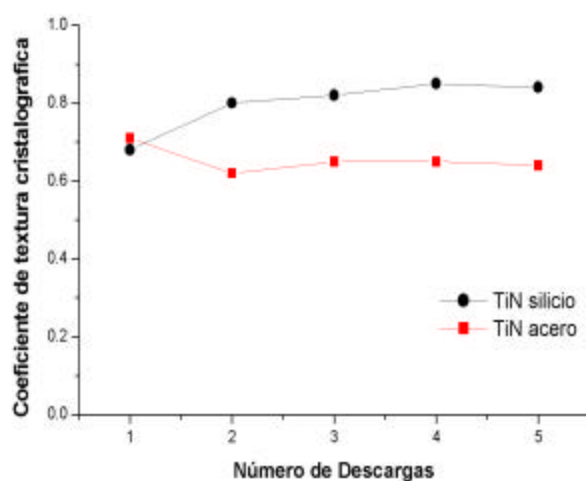


Figura 4.13. Coeficiente de textura cristalográfica orientación preferencial (200) vs numero de descargas.

Las tendencias de las curvas sugieren que el coeficiente de textura aumenta para el TiN sobre sustrato de silicio si se aumenta el número de descargas. En el caso contrario del TiN sobre sustrato de acero este coeficiente en general se sostiene después de la segunda descarga, como se puede observar en la figura 4.13.

En estudios recientes, el origen de la textura cristalográfica fue explicado con base en la energía de tensión y la energía libre de superficie (contribuciones termodinámicas) ^[14,15]. Se mostró que para el TiN la más baja energía superficial ocurre para los planos (200) ^[16].

También se analizaron por XRD las películas de TiN crecidas con intercapa de Ti. En la figura 4.14 se observa la evolución de los picos de difracción de los recubrimientos de TiN crecidos sobre una intercapa de Ti, observándose nuevamente el aumento de las intensidades para los planos de difracción en función del número de descargas y con una orientación cristalográfica en dirección (200).

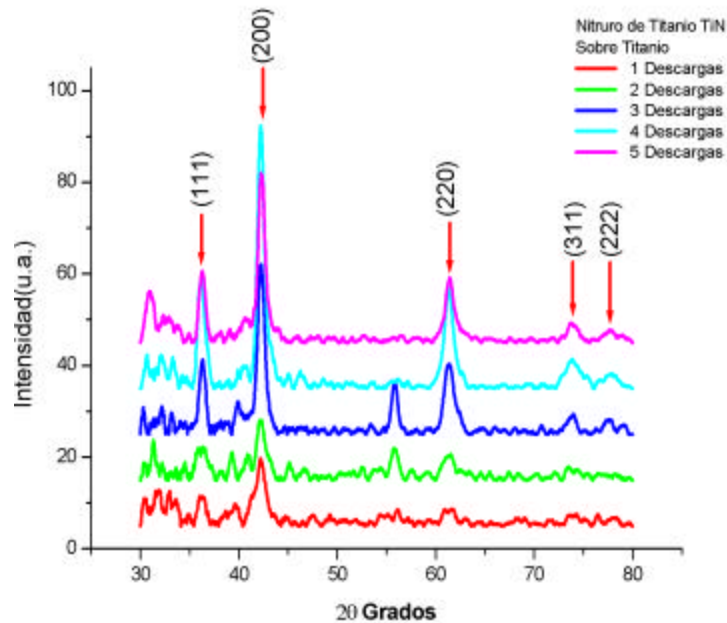


Figura 4.14. Difractograma XRD de los recubrimientos de Ti/TiN variando el numero de descargas.

La variación del parámetro de red con respecto al número de descargas se observa en la figura 4.15. La línea horizontal indica el parámetro de red para el material libre de tensiones. Como se puede observar, los recubrimientos de TiN sin intercapa de Ti siempre tienen un parámetro de red menor al del material libre de tensiones. Esto puede indicar la presencia de esfuerzos de tipo tensil. Por el contrario, cuando se tiene intercapa de Ti, el esfuerzo puede pasar de compresión a tensión dependiendo del número de descargas. Según la literatura, el beneficio que pueda prestar al recubrimiento la intercapa de Ti depende de su espesor ^[17].

En estudios previos de los recubrimientos de TiN se encontró que el espesor de los recubrimientos aumentaba con el número de descargas utilizadas en el crecimiento de las películas ^[18].

De acuerdo con el espesor de la intercapa de Ti se pueden acoplar los parámetros de red entre el sustrato y la película de TiN, permitiendo mejorar las propiedades de adherencia. La intercapa de titanio actúa como una capa resistente y elástica que se deforma de modo

que reduce las tensiones cortantes a través de la interfase sustrato-recubrimiento y dificulta la propagación de fisuras ^[10].

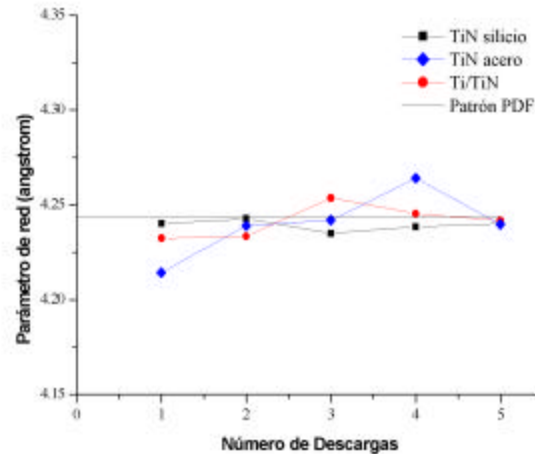


Figura 4.15. Variación del parámetro de red con respecto al número de descargas para TiN silicio, TiN acero y Ti/TiN.

A partir de los difractogramas es posible estimar el tamaño del cristalito y la presencia de microtensiones de la red cristalina. Los picos de difracción son la suma de las funciones de interferencia producidas por cada cristalito, como el ancho de la función de interferencia depende del tamaño del cristalito, significa que el ancho del pico de difracción también será función del tamaño del mismo.

En materiales deformados plásticamente, el aumento de la densidad de dislocaciones produce dos efectos: disminución del tamaño del cristalito y variaciones del espaciado interplanar de un cristalito a otro (microtensiones de la red) ^[19].

Ambos, el tamaño del cristalito y las microtensiones de la red producen un ensanchamiento de los picos de difracción y el ensanchamiento debido a cada una de estas causas produce una relación diferente respecto al ángulo de difracción θ . El tamaño del cristalito se relaciona con $1/\cos\theta$ mientras que las microtensiones de la red son función de la $\tan\theta$. Finalmente, el equipo también contribuye al ensanchamiento del pico de difracción, el cual puede describirse según la ecuación 4.6.

$$b_t^2 = \left(\frac{0.9I}{D \cos q} \right)^2 + (4\epsilon \tan q)^2 + b_0^2 \quad (4.4)$$

Donde,

β_0 : es el ensanchamiento instrumental, el cual se determinó utilizando una muestra estándar de cuarzo y su correspondiente ajuste con parámetros fundamentales, según los programas del difractómetro de rayos X, el valor encontrado para β_0 fue de 0.03514° .

ϵ : es la microtensión de la red.

D: es el tamaño del cristalito.

Utilizando la ecuación 4.4 y los datos obtenidos del ancho a la altura media de los picos de difracción (FWHM), se pudieron obtener, por métodos estadísticos, el tamaño del cristalito y las microtensiones promedio de la red según el número de descargas.

Tabla 4.12. Resultados del tamaño del cristalito y de las microtensiones de la red.

Numero de descargas	Recubrimiento de Nitruro de titanio			
	Sustrato de silicio		Sustrato de acero 316	
	D(nm)	ϵ	D(nm)	ϵ
1	-	-	12.5	0.00051
2	13.78	0.00372	12.6	0.00372
3	11.21	0.00438	13.2	0.00455
4	17.59	0.00571	11.4	0.00291
5	17.21	0.00526	11.6	0.00315

De acuerdo con los resultados anotados en la tabla 4.12, los recubrimientos de TiN crecidos sobre sustratos de silicio presentan aumentos en el tamaño del cristalito y en las microtensiones de la red, lo cual no permite asegurar que exista variación de la densidad de dislocaciones, en cambio, en los recubrimientos de TiN sobre sustratos de acero se observa una disminución del tamaño del cristalito y variaciones de las microtensiones de la red. Un

aumento de la densidad de dislocaciones pueden ser atribuidas a deformaciones plásticas, emparejamientos atómicos incorrectos por condensación de vacantes ^[12].

4.3.1.3 Análisis XPS

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), se utiliza para el estudio de la estructura electrónica de los átomos basada en la determinación de las energías de enlace de los electrones internos. Estas medidas del átomo emisor, permiten la identificación de los elementos presentes en la superficie analizada. El recubrimiento de TiN sobre sustrato de silicio se analizó tomando espectros de la superficie sin *etching* (figura 4.16) y con *etching* (decapado de la superficie por medio de un ataque con iones de argón) por 11 minutos (figura 4.17).

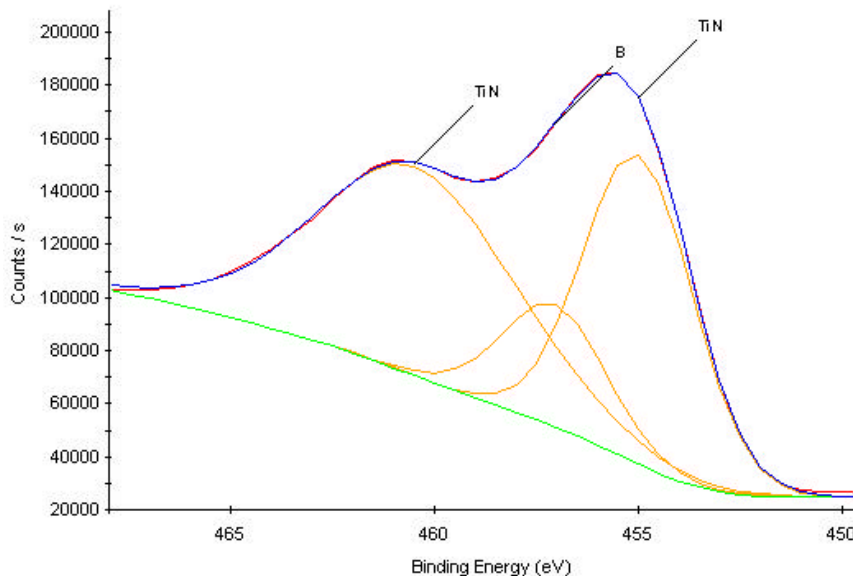


Figura 4.16 Espectro angosto de la superficie de una película de TiN sin *etching*

La figura 4.16 representa un espectro angosto de una pequeña región del espectro amplio del Ti, el doblete 2p. Se aprecia el desdoblamiento *spin-orbita*, queda origen a las componentes $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$. La posición de los máximos de cada pico puede determinarse

con una precisión de 0.1 eV, el pico Ti 2p_{3/2} se encuentra a una energía de enlace de 461.10 eV, mientras que Ti 2p_{1/2} esta a 455.74 eV.

El ajuste de la distribución Ti 2p se realizo usando dos importantes herramientas, la primera una mezcla de ajustes Gaussianos y Lorentzianos y la segunda un fondo (background) por el método Shirley para la aproximación de las contribuciones. En este ajuste se encontró que los picos Ti 2p_{3/2} y Ti 2p_{1/2} están localizados a unas energías de enlace de 455.00 eV y 460.48 eV. En la literatura se encuentra reportado el nitruro de titanio cristalino a unas energías de enlace de 455.00 eV (Ti 2p_{3/2}) y 461.00 eV (Ti 2p_{1/2}) [20]. La diferencia presentada entre las energías de enlaces experimentales y reportadas se puede atribuir a la presencia de oxido nitruro de titanio. Además, en el ajuste aparece un tercer pico (B), necesario para describir el espectro, localizado a 457.05 eV, que de acuerdo a la base de datos, este valor de la energía de enlace puede ser por la presencia de oxido nitruro de titanio en la superficie de la película.

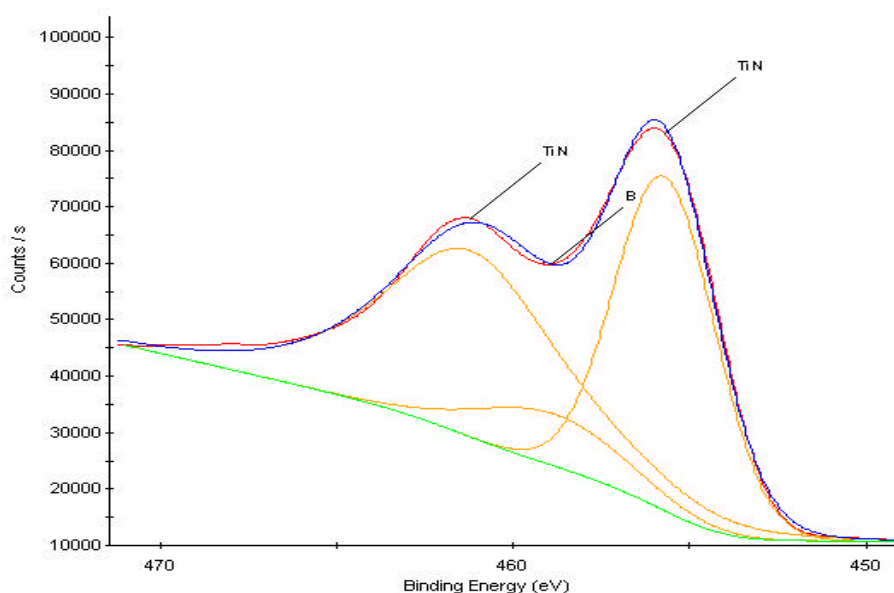


Figura 4.17. Espectro angosto de la superficie de una película de TiN con *etching*

En la figura 4.17 se observa el espectro angosto Ti 2p después de realizarse un *etching* por 11 minutos, al igual que en el espectro angosto Ti 2p sin *etching*, se presenta el oxido nitruro de titanio. Aunque, las concentraciones de oxígeno y de oxido nitruro de titanio

disminuyeron después de realizarse el *etching* (Tabla 4.12), La existencia del óxido nítrico de titanio en las películas se ha reportado para los procesos de deposición que no se desarrollan a alto vacío ^[21].

Tabla 4.13. Energías de enlace y concentraciones de los elementos
Característicos en las películas de nitruro de titanio

Descripción del pico	Energía de enlace (sin etching)	% at	Energía de enlace (con etching)	% at
TiN	460.48	43.20	461.20	43.34
B	457.05	12.61	458.88	8.95
TiN	455.00	32.24	455.71	38.88
N 1s	396.92	8.51	397.45	7.67
O 1s	530.45	3.45	531.32	1.15

4.3.2 CARACTERIZACIÓN DE LA PELÍCULA DE DLC

4.3.2.1 Análisis por FTIR

La espectrometría infrarroja es utilizada en este trabajo para la identificación de las componentes de las películas de DLC y sus tipos de enlace. La base del análisis cualitativo por infrarrojo está en que dos sustancias que absorben radiación en el infrarrojo nunca lo hacen con la misma intensidad a las mismas frecuencias. Así, el espectro de absorción infrarroja de una sustancia es una huella dactilar tan única como la huella dactilar de una persona. Además, el espectro de una mezcla de varios componentes es generalmente una superposición de sus espectros individuales. En este caso se espera encontrar un espectro

que permita determinar como se enlazan los átomos de carbono e hidrógeno en la formación de las películas de DLC.

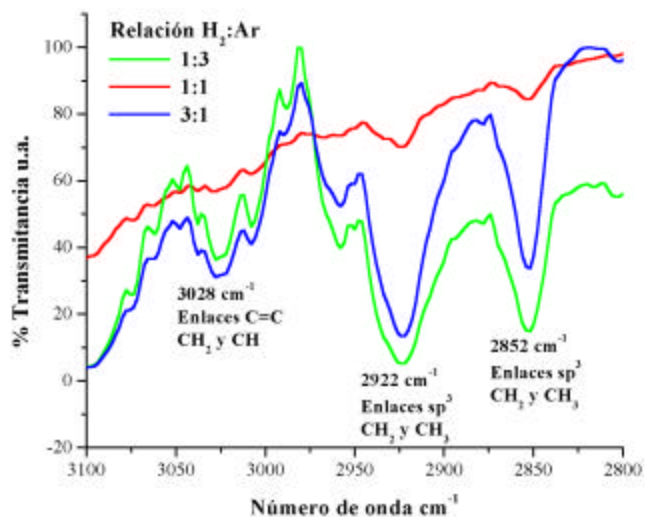


Figura 4.18. Espectros FTIR por transmitancia de las películas de DLC sobre KCl.

Los espectros de FTIR de las películas de DLC crecidas sobre sustratos de KCl a diferentes relaciones de H_2/Ar en un rango de longitudes de onda de 2800 cm^{-1} a 3100 cm^{-1} se presentan en la figura 4.18. Las bandas de absorción de los modos *stretching* (elongación) de las moléculas CH_2 y CH_3 que según la literatura se encuentran entre 2960 cm^{-1} y 2800 cm^{-1} representan los enlaces sp^3 del carbono. En todas las muestras analizadas se observaron los picos *stretching* de sp^3 simétricos (2852 cm^{-1}) y asimétricos (2922 cm^{-1}). La absorción presentada a 2922 cm^{-1} surge de ambas vibraciones asimétricas de enlaces sp^3 de CH_3 y enlaces sp^3 de CH_2 , este pico puede indicar la cantidad de entrecruzamientos presentes en la red de los recubrimientos de DLC. El pico de 2852 cm^{-1} corresponde a dos absorciones sobre lapadas, las cuales son las absorciones simétricas de enlaces sp^3 de CH_3 y enlaces sp^3 de CH_2 .

Se puede también observar en el espectro el pico de absorción a 3028 cm^{-1} , el cual surge solamente de vibraciones de CH y CH_2 de enlaces dobles de carbono – carbono o grupos estructurales olefinicos. Usando esta información, las absorciones *stretching* del CH observadas en varios espectros de FTIR, permitió calcular por medio del método de la línea

base la relación empírica de las concentraciones de enlaces sp^3 del CH_3 (2922 cm^{-1}) y de enlaces sp^2 de CH y CH_2 (3028 cm^{-1}) presentes en cada tipo de recubrimiento ^[22,23].

Normalmente el análisis cuantitativo en el infrarrojo presenta algunas dificultades. En primer lugar las desviaciones de la ley de Beer son habituales ya que los picos de absorción normalmente son agudos y los anchos de rendija en general son relativamente grandes debido a la baja energía del infrarrojo. Los métodos dispersivos de tratamiento de la muestra en general no son satisfactorios para el análisis cuantitativo a causa de la dispersión (de la radiación) y de los problemas de preparación de la muestra. Sin embargo, las técnicas de preparación de pastillas de KBr o KCl son algunas veces lo suficientemente exactas como para ser válidas. El problema de las desviaciones de la ley de Beer pueden superarse parcialmente a veces, mediante curvas de calibración.

Una segunda dificultad, inherente a los instrumentos de infrarrojo basados en el principio de compensación óptica, es la incertidumbre en el ajuste de la lectura del 0% de transmitancia. Una tercera dificultad en el análisis cuantitativo por infrarrojo es la incertidumbre en la determinación de la posición del nivel del 100%. A causa de esta incertidumbre se prefiere, en análisis cuantitativo en el infrarrojo, el método de la línea base. En este, se aproxima dibujando una línea base recta entre los puntos de mínima absorción (llamados puntos finales) a cada lado del máximo de absorción.

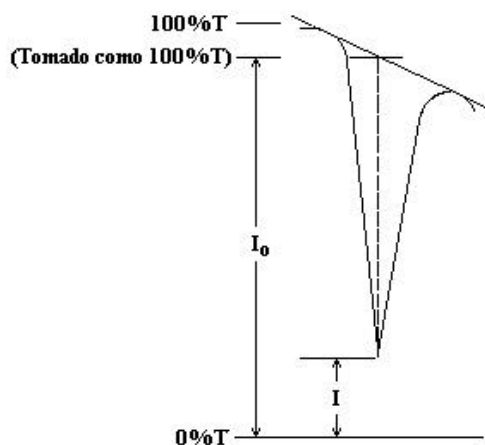


Figura 4.19. Método de la línea base en FTIR

En la figura 4.19 se ilustra el método de la línea base para la calcular la relación empírica de la transmitancia. Esta relación esta representada por la ecuación de Beer – Bouger^[24], ecuación 4.5:

$$A = abc = \text{Log} \frac{1}{T} \quad \text{Si} \quad T = \frac{I}{I_0}, \quad \text{entonces} \quad A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = abc \quad (4.5)$$

Donde, A es la absorbancia, a es la absorbitividad (constante para el material y para el análisis), b el espesor de la pastilla en cm (constante en el análisis), c es la concentración en moles por litro y T es la transmitancia (unidades arbitrarias – u.a.).

Para determinar la relación de concentraciones relativas de enlaces sp^3 y sp^2 registradas en los espectros de FTIR (ecuación 4.6), de cada uno de los recubrimientos de carbón amorfo, depositados sobre pastillas de KCl a diferentes relaciones de los gases hidrógeno - argón, se utilizo una herramienta matemática para graficar los espectros y luego tomar las medidas de acuerdo al método de la línea base y determinar las intensidades I_0 y I (figura 4.20).

$$\frac{c_{sp^3}}{c_{sp^2}} = \frac{\text{Log} \left(\frac{I_0}{I} \right)_{sp^3}}{\text{Log} \left(\frac{I_0}{I} \right)_{sp^2}} \quad (4.6)$$

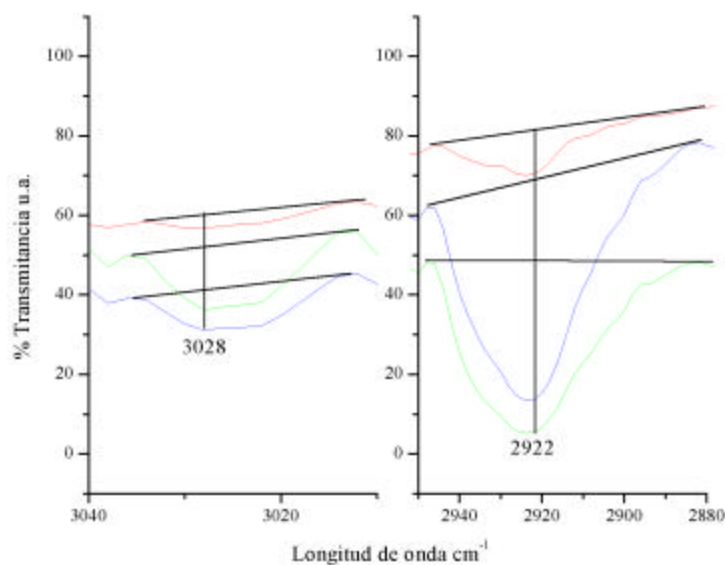


Figura 4.20. Aplicación del método de la línea base a los espectros FTIR.

En la tabla 4.14 se presenta los valores obtenidos de la relación de las concentraciones relativas de los enlaces sp^3 y sp^2 . Se observa una variación de las concentraciones de los enlaces sp^3 y sp^2 con respecto a la razón de los gases hidrógeno - argón, presentándose en mayor concentración los enlaces sp^3 . Los valores obtenidos de la relación de las concentraciones C_{sp^3}/C_{sp^2} sugieren que en las películas de DLC crecidas sobre sustratos de silicio por arco pulsado tienen mayor contenido de enlaces sp^3 .

Tabla 4.14. Resultados de las concentraciones de enlaces sp^2 y sp^3 por método de la línea base

Espectro FTIR (relación H ₂ :Ar)	Pico sp^2 CH ₂ (3028 cm ⁻¹)		Pico sp^3 CH ₃ (2922 cm ⁻¹)		C_{sp^3}/C_{sp^2}
	I ₀	I	I ₀	I	
1:3	52.31	36.29	48.87	4.95	6.26
1:1	59.95	56.88	81.34	70.65	2.68
3:1	41.24	31.72	68.76	13.76	6.13

El hidrógeno introducido en el proceso para la obtención del recubrimiento juega un papel importante en la determinación de la relación de concentraciones de los enlaces sp^3/sp^2 lo cual influye en las propiedades mecánicas y tribológicas del recubrimiento. El incremento de la razón de concentraciones de enlaces sp^3/sp^2 conduce a una mayor dureza, dado que la estructura es más afín con la del diamante el cual se enlaza típicamente de forma sp^3 . Esto también conlleva a una mayor presencia de tensiones internas que pueden causar agrietamientos o delaminaciones (fragilidad) de las películas [25].

4.3.2.2 Análisis por XPS

Las propiedades y la calidad de las películas de carbón amorfo dependen fuertemente de su microestructura, la cual comúnmente es considerada como amorfa, presentando una mezcla de hibridaciones sp^3 y sp^2 del carbón. La relación de enlaces sp^3/sp^2 es uno de los factores

reguladores mas importantes de la calidad de las películas de carbón amorfo. En general, las altas relaciones de sp^3/sp^2 acercan a las películas de carbón amorfo a las propiedades del diamante. Se espera por medio de la técnica XPS analizar los recubrimientos de DLC crecidos sobre sustrato de silicio a presiones de 2 mbar y 5 mbar, en una mezcla de hidrógeno - argón igual a 1.

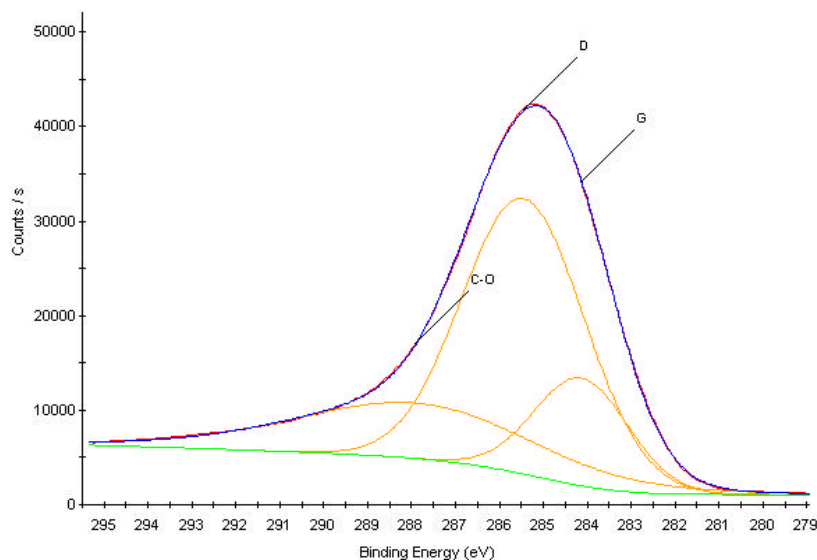


Figura 4.21. Espectros de C 1s de películas crecidas de DLC 2 mbar

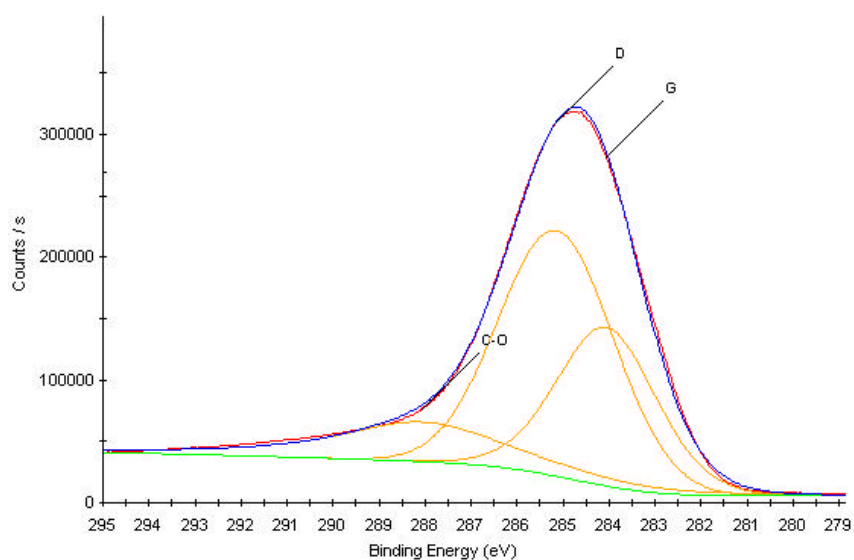


Figura 4.22. Espectros de C 1s de películas crecidas de DLC 5 mbar

En las figuras 4.21 y 4.22 se presentan los espectros angostos de carbón C 1s para películas de carbón amorfo obtenidas a presiones del gas de 2 mbar y 5 mbar. La ubicación de los picos en los espectros indican que la energía de enlace C 1s esta en 285.05 eV y 284.75 eV respectivamente, los cuales están en buen acuerdo con los reportados en la literatura para películas de carbón amorfo [26].

El ajuste de la distribución C 1s se realizó usando una mezcla de ajustes Gaussianos y Lorentzianos y un fondo (background) por el método Shirley para la aproximación de las contribuciones.

En la figura 4.21 las energías correspondientes a los picos son 284.14 eV, energía característica de los enlaces sp^2 y 285.45 eV corresponde a enlaces sp^3 . Un tercer pico de menor intensidad se produce a 287.92 eV, puede ser atribuido a la contaminación de óxidos de carbón formados en la superficie de las muestras debido a la exposición al aire. Análogamente, en la figura 4.22 se encontraron las energías de enlace a partir de los picos característicos de los enlaces sp^2 a 284.06 eV y los enlaces sp^3 a 285.15 eV y la contribución de óxidos de carbón a 288.06 eV (tabla 4.15).

Tabla 4.15. Energía de enlace y concentraciones de las contribuciones en los picos C1s

Descripción del pico	Energía de enlace (figura 4.21)	% at	Energía de enlace (figura 4.22)	% at
Enlaces sp^2 (G)	284.14	17.48	284.06	30.74
Enlaces sp^3 (D)	285.45	58.34	285.15	53.88
C-O	287.92	24.17	288.06	15.38

Al relacionar las concentraciones de los enlaces del grafito (G – enlaces sp^2) y del diamante (D – enlaces sp^3) presentes en los espectros de XPS de C1s (figuras 4.21 y 4.22), se pueden encontrar la relación de enlaces sp^3/sp^2 , las cuales son 3.38 y 1.75 respectivamente. como puede observarse, la razón entre las concentraciones de estos enlaces concuerda con las obtenidas por FTIR. Las películas de carbón amorfo obtenidas por arco pulsado son mas

del tipo diamond like (pueden llegar a tener mas del 80% de enlaces sp^3), sin embargo pueden ser tan duras y elásticas incluso cuando domina los enlaces sp^2 [27].

4.3.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS EN BICAPA TiN/DLC

Una vez obtenidas y caracterizadas las capas individuales de TiN y DLC se crecieron las películas dispuestas en bicapa de TiN/DLC sobre sustratos de silicio.

4.3.3.1 Análisis por AFM

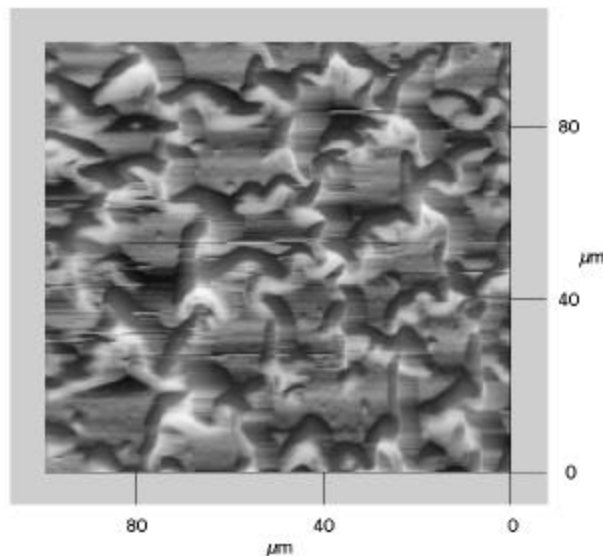


Figura 4.23. Imagen AFM problemas de adherencia de las películas de DLC

Se realizaron análisis por AFM de los recubrimientos de DLC y TiN/DLC para determinar la morfología y estructura. Cabe anotar que en la totalidad de las muestras analizadas de recubrimientos DLC existen fallas de adherencia localizada (figura 4.23), lo cual como se ha mencionado obedece a los altos niveles de tensiones internas de la película [28]. Una colección de imágenes AFM de las películas en monocapa de DLC y de las bicapas TiN/DLC se presentan en las figuras 4.24, 4.25 y 4.26. De las imágenes AFM se

obtuvieron las medidas del factor R_{rms} de la rugosidad y del tamaño del grano para diferentes relaciones de H_2/Ar .

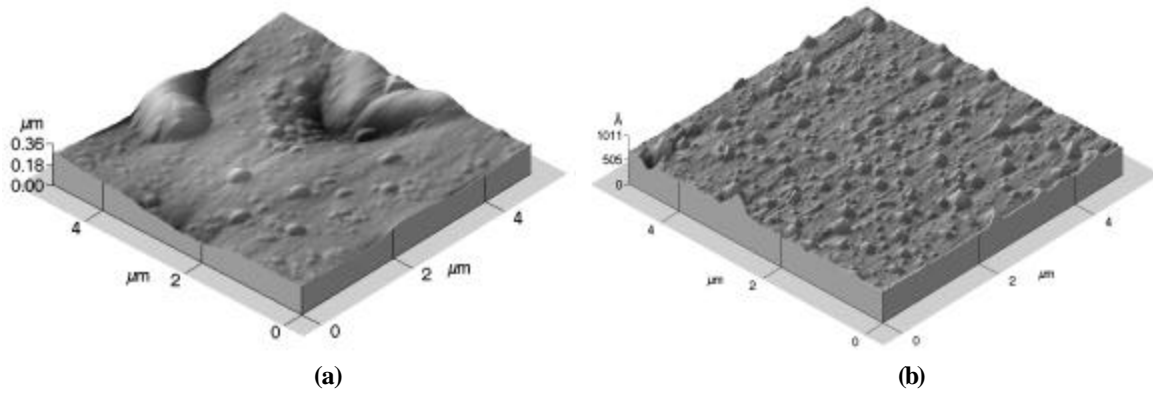


Figura 4.24. Imagen AFM película DLC(a) y TiN/DLC (b), con relación $H_2:Ar = 1:3$

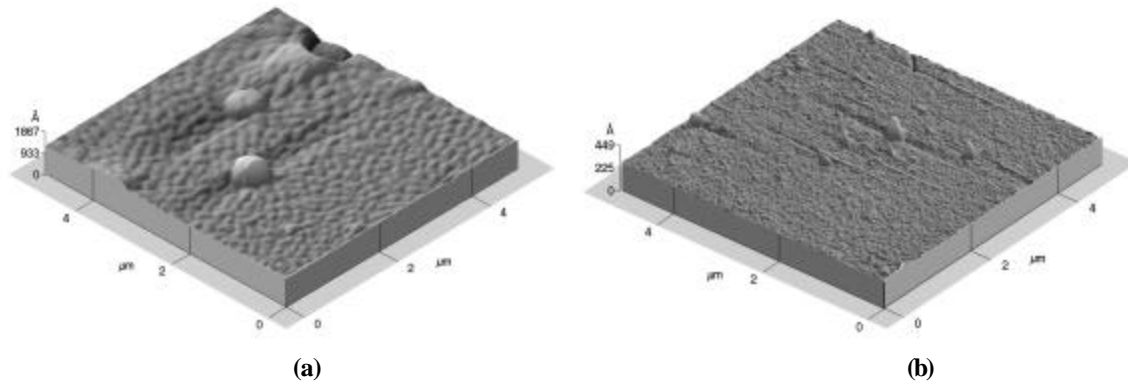


Figura 4.25. Imagen AFM película DLC(a) y TiN/DLC (b), con relación $H_2:Ar = 1:1$

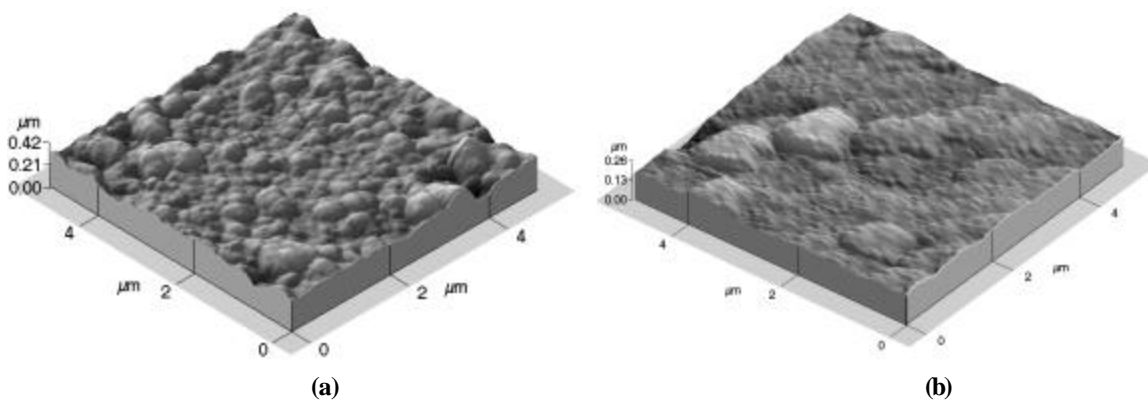


Figura 4.26. Imagen AFM película DLC(a) y TiN/DLC (b), con relación $H_2:Ar = 3:1$

En la figura 4.27 se presenta el comportamiento del factor de rugosidad obtenido de las imágenes AFM de las películas de DLC y de la bicapa TiN/DLC crecidas sobre sustrato de silicio indican que existe un aumento de la rugosidad superficial al aumentar la relación de los gases. En cambio para las bicapas de TiN/DLC el factor de rugosidad es mas bajo que los presentados por la monocapa de DLC, se puede sugerir que las fallas de adherencia presentadas por la monocapa es menos evidente en la disposición de bicapa, observándose que las superficies son homogéneas y sin aglomeraciones localmente.

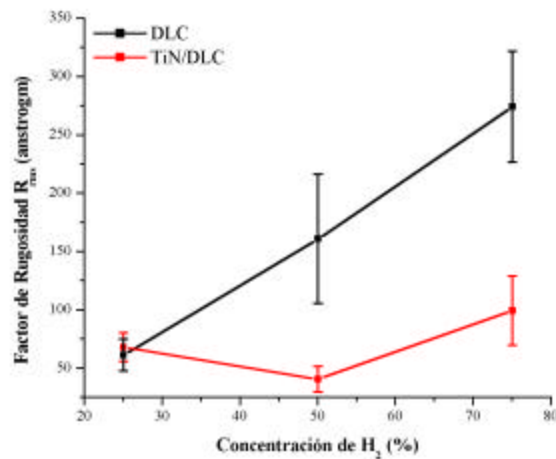


Figura 4.27. Variación del factor de rugosidad con respecto a la concentración de H₂

El tamaño del grano de las películas de DLC no presentan gran variación con respecto a las concentraciones de H₂. Con respecto a la película en bicapa TiN/DLC sufre cambios fuertes en las variaciones de la relación de los gases de fondo (figura 4.28).

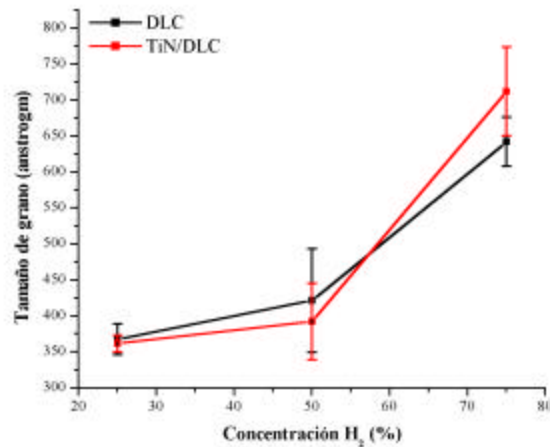


Figura 4.28. Variación del tamaño del grano con respecto a la concentración de H₂

En la figura 4.29(a), se aprecia la imagen obtenida por SPM (microscopia de barrido por sonda) en modo de modulación de fuerza lateral – LFM, la cual permite hacer un análisis intuitivo sobre el coeficiente de fricción de los recubrimientos de TiN y DLC. La región luminosa corresponde al recubrimiento de TiN y la región oscura (a la derecha de la imagen) corresponden a la capa de DLC. Según se reporta en la literatura para este modo, regiones luminosas corresponden a altos coeficientes de fricción, mientras que las oscuras pertenecen a los que poseen bajos coeficientes de fricción. Entonces esto quiere decir que según este análisis intuitivo sugiere que la película de DLC tiene un coeficiente de fricción mas bajo en relación con el coeficiente de fricción de la película de TiN ^[29]. La figura 4.29(b) corresponde a la imagen topográfica de la bicapa de TiN/DLC donde se puede observar claramente el escalón que permite hacer el análisis.

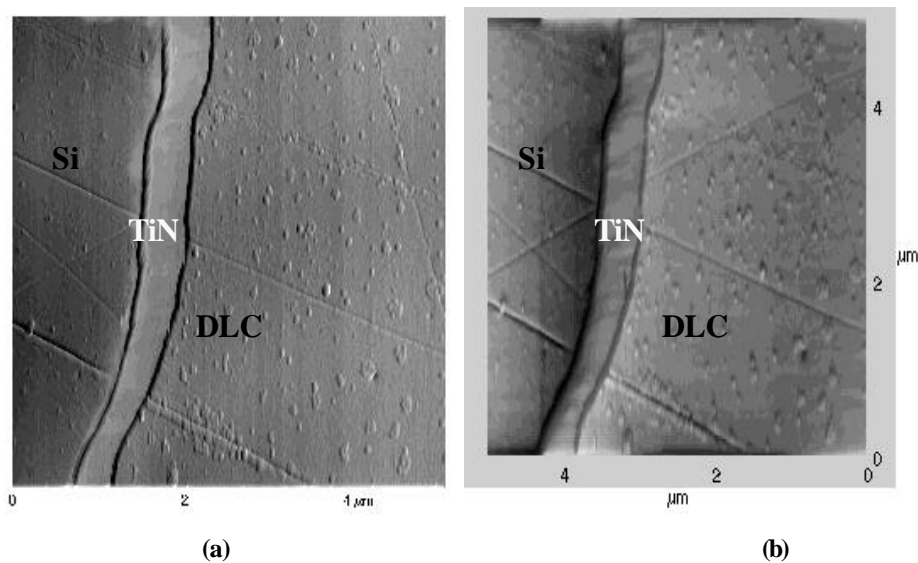


Figura 4.29. Imágenes LFM y topográfica de la bicapa TiN/DLC.

De acuerdo con la imagen AFM de la figura 4.30, se tomo medida aproximada del espesor del recubrimiento en bicapa TiN/DLC, además, se logro también medir el de las monocapas TiN y DLC, obteniéndose espesores para TiN de 0.487 nm, DLC de 0.192 nm y la bicapa TiN/DLC de 0.651 nm.

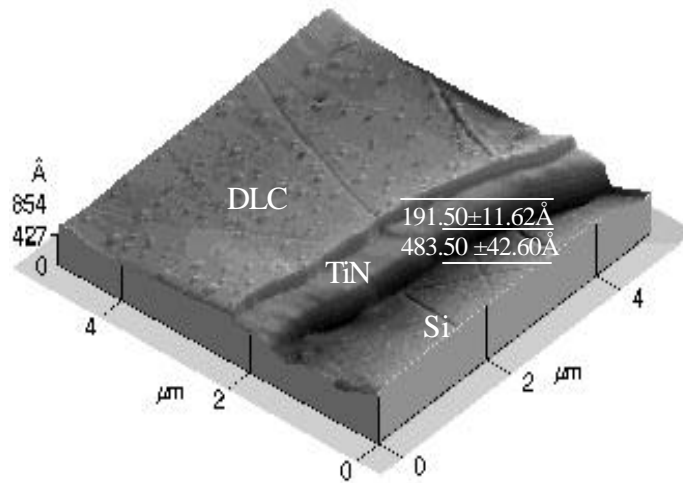


Figura 4.30. Imagen AFM de la bicapa TiN/DLC

4.3.3.2 Análisis por SEM y EDS

Las micrografías obtenidas por SEM (figuras 4.31, 4.32 y 4.33) se evidencian superficies suaves y con un bajo numero de microgotas. Las partículas observadas son gotas esféricas con diámetro superior a 0.2 micrómetros, los cuales no son uniformemente extendidos por la superficie. Ellos se concentran en algunas zonas. Se puede suponer que ellas son eyectadas de la superficie del blanco en fase líquida. Las sustancias eyectadas en fase líquida toman durante la transición a través del gas una forma esférica y son rápidamente extinguidos y resolidificados antes del impacto en el sustrato.

En la técnica EDS los electrones que bombardean la muestra hacen que emita rayos X, cuya energía esta determinada por la composición elemental. Cuando se coloca un detector de rayos X por dispersión de energía (EDX) es posible detectar cantidades muy pequeñas de elementos. Con esta técnica se puede adquirir espectros que muestren picos de los elementos presentes en la muestra, siendo la altura de los picos una indicación directa de la concentración del elemento.

En las figuras 4.31 y 4.32 se presentan unas micrografías donde se puede observar un escalón debido a un defecto en la obtención del recubrimiento, en el cual se distingue de

acuerdo al análisis EDS el sustrato de silicio y la película de TiN, detallando la presencia de los componentes químicos elementales sobre la muestra como son el silicio y titanio, respectivamente. Basados en los análisis XPS anteriores donde la presencia de nitrógeno en las muestras es muy baja y además, las películas son muy delgadas (TiN de 0.487 nm, DLC de 0.192 nm y la bicapa TiN/DLC de 0.651 nm), al realizar el análisis EDS se puede recoger mayor información del sustrato y por su intensidad puede opacar el resultado del elemento nitrógeno. De igual forma, en la figura 4.33 se presenta otro lugar de la muestra donde se puede apreciar la bicapa TiN/DLC. El análisis EDS puede sugerir la presencia de la monocapas al obtenerse los componentes químicos elementales de ellas como el carbón, nitrógeno, titanio y oxígeno.

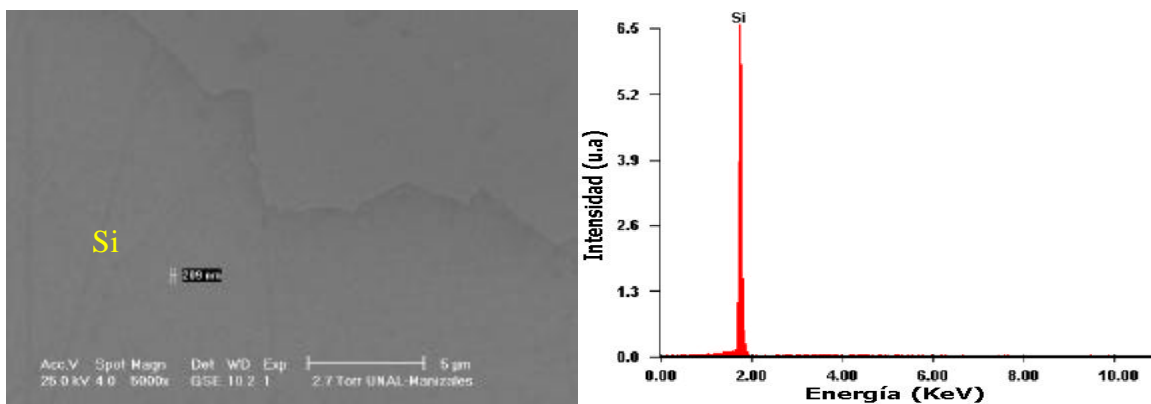


Figura 4.31. Micrografía SEM y análisis EDS del sustrato de silicio

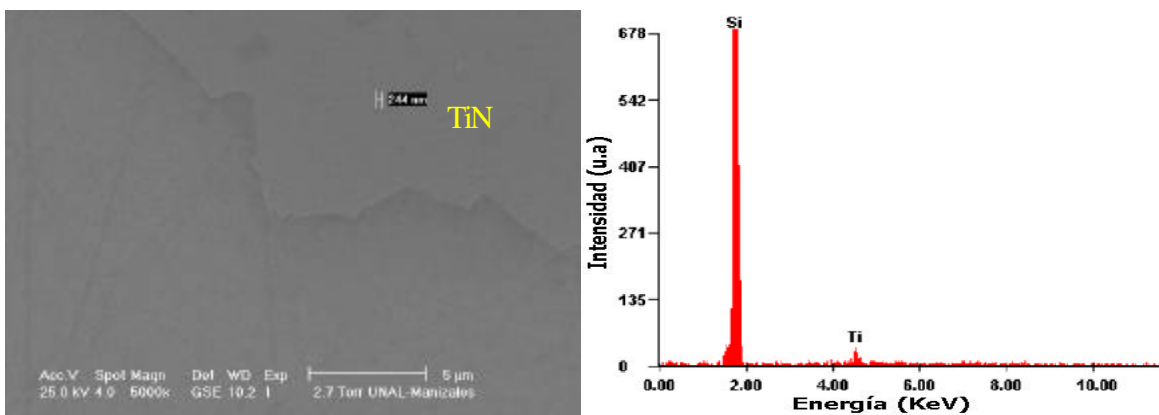


Figura 4.32. Micrografía SEM y análisis EDS de TiN

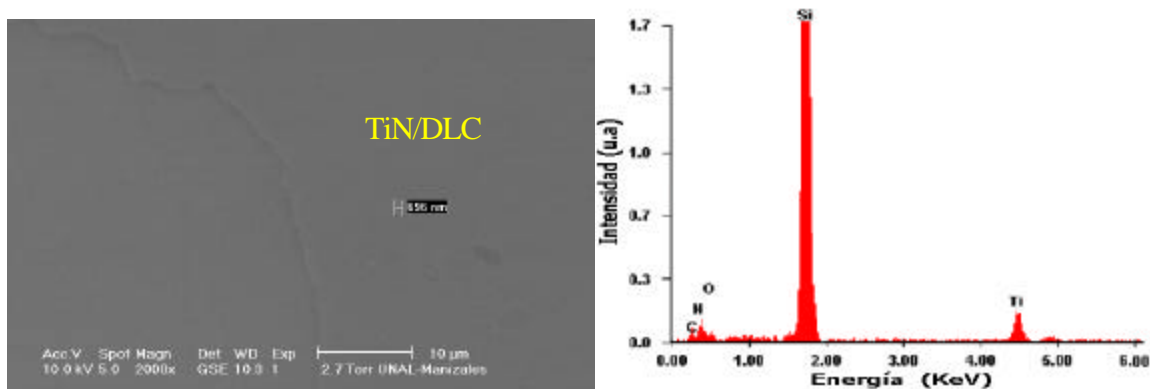


Figura 4.33. Micrografía SEM y análisis EDS de TiN/DLC

4.3.3.3 ANÁLISIS XPS

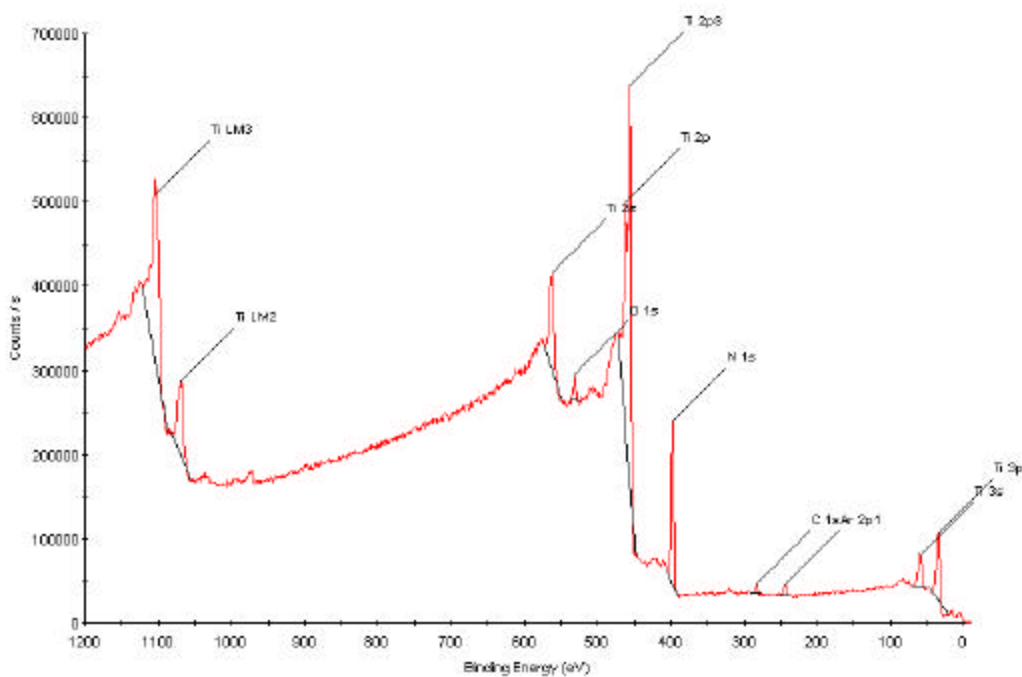


Figura 4.34. Espectro ancho del recubrimiento de TiN/DLC

Los componentes químicos elementales de la bicapa TiN/DLC analizada a través de la técnica XPS son nitrógeno, titanio, carbón y oxígeno (figura 4.34) el pico C1s que se

observa en la figura 4.35 revela la energía de enlace del carbón amorfo a 284,48eV, lo cual concuerda con lo que se reporta en la literatura [30].

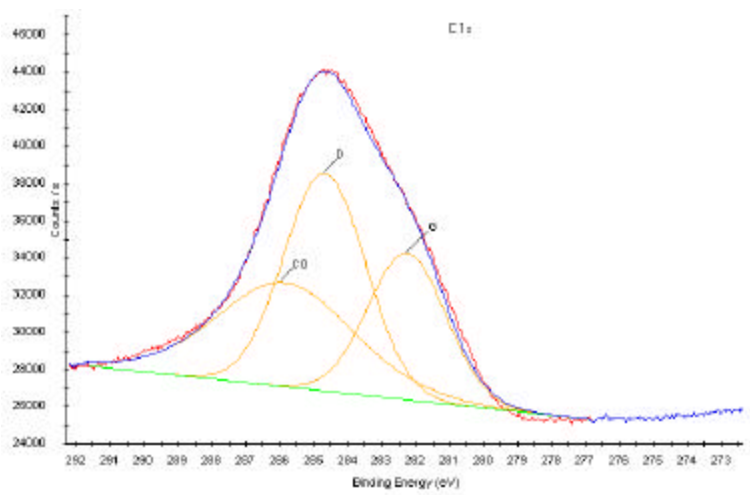


Figura 4.35. Pico C1s a 284.48 eV de la bicapa TiN/DLC

Al deconvolucionar el pico C1s por el método de las tres curvas, se encontraron las contribuciones de los enlaces sp^3 (característica del diamante) y sp^2 (característica del grafito), además de un pico de óxido de carbón.

El pico de C1s del diamante fue localizado a 284.65 eV y el pico C1s del grafito a 282.18 eV. Los electronvoltios de separación entre los dos picos pueden ser atribuido al efecto de carga sobre las películas aislantes del diamante, pero también pueden ser debido a los diferentes entornos químicos de los electrones del C1s con respecto a las hibridaciones de sus orbitales. También se presenta un pico de CO a 285.85 eV, debido a la quimisorción de especies de oxígeno en la superficie [31].

Al relacionar las concentraciones de los enlaces del grafito (G – enlaces sp^2) y del diamante (D – enlaces sp^3) presentes en los espectros de XPS de C1s, el valor de la relación sp^3/sp^2 es de 1.74. Este valor obtenido por esta técnica puede concordar con los resultados obtenidos en la cuantización por medio de FTIR, por la cual, también se pudo decir que la presencia de enlaces sp^3 es mayor en proporción que los enlaces sp^2 en la mayoría de las películas de DLC y TiN/DLC crecidas sobre sustratos de silicio.

El diamante es considerado como el material de mayor dureza hasta ahora conocido. su estructura cristalina es cúbica y sus átomos están unidos por enlaces covalentes sp^3 . De acuerdo con los resultados estructurales obtenidos por las técnicas FTIR y XPS para las películas de DLC en monocapa y en bicapa TiN/DLC crecidas sobre sustrato de silicio, por medio de evaporación por arco pulsado, se puede decir que la microestructura de estas películas son tipo *diamond like*, debido a su alta concentración relativa de enlaces sp^3 comparada con la de sp^2 , permitiendo sugerir que este material se puede clasificar como un carbón amorfo tetraédrico hidrogenado (ta-C:H)^[32]. Éste se caracteriza por tener propiedades similares a las del diamante, en cuanto a dureza, coeficiente de fricción, etc. Por su dureza este tipo de recubrimientos presentan altas tensiones comprensivas internas, que originan fallas de adherencia desde la interfase con la mayoría de sustratos sobre los cuales se depositan.

En particular las películas producidas con la técnica PAPVD por arco pulsado están usualmente sujetas a condiciones de tensiones internas. Estas son de naturaleza intrínseca porque son inducidas durante el proceso de deposición por factores como velocidad de deposición, ángulo de incidencia de los átomos que se depositan, presencia de gases residuales, temperatura e intensidad del bombardeo iónico. Este último es el más relevante para los recubrimientos en estudio. La alta energía proveniente del arco puede ser atribuida a que la disposición de los electrodos dentro del reactor requiere de una potencia mínima límite para el mantenimiento del mismo, ya que el material del ánodo (sustrato de silicio) posee una alta resistividad en comparación con el material del cátodo (blanco de carbón), adicional a esto el gas de fondo (hidrógeno) posee una alta rigidez dieléctrica por lo cual es necesario aplicar un alto voltaje para provocar la descarga. Este voltaje produce una efectiva evaporación del cátodo, de modo que las especies son eyectadas con alta energía cinética y durante su condensación en el sustrato favorece la formación de los enlaces sp^3 . Además, las tensiones internas también pueden ser de naturaleza extrínseca al estar asociadas con las diferencias de expansión térmica de los materiales sustrato recubrimiento, este factor influye directamente sobre los defectos de adherencia originados desde la interfase. Estos problemas de la interfase se evidencian por la delaminación y desprendimientos en forma sinusoidal de las películas observadas por medio de AFM.

Cabe anotar que la reducción de las tensiones internas presentes en los recubrimientos de DLC esta limitada en este trabajo por las condiciones de la técnica misma utilizada, al no poseer dispositivos que permitan elevar la temperatura del sustrato *in situ*, dirigir el material evaporado hacia el sustrato (por ejemplo con fuente *bias*) y la posibilidad de intercambiar los blancos a evaporar *in situ*.

Por todo lo anterior, se dificulta enormemente el crecimiento de mas de un periodo en las multicapas en estudio sin tener fallas de adherencia, mientras las condiciones de la técnica persistan.

Se deja como perspectiva el acondicionamiento del sistema actual para el crecimiento de multicapas de este tipo con un mayor numero de periodos, las cuales se potencian como películas de excelentes propiedades tribológicas.

Referencias

¹ <http://www.goodfellow.com/csp/active/gfMaterialInfo.csp>

² E. Olsen. Capitulo 3, Metodos ópticos de análisis, McGraw Hill, New York (1986).

³ Handbook of Material Properties: Titanium alloys, Welsh G., Boyer R., Collins E.W., ASM, Ohio, EEUU(1994).

⁴ M. Sakaki and T. Sakakibara, IEEE Trans. Plasma Sci. No 6 (1993)

⁵ Nist Atomic Spectroscopy Data, <http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/Display>.

⁶ R.W.B. Pearse, A.G. Gaydon, The identification of Molecular Spectra, Chapman and Hall, (London 1976).A.

⁷ Sola, M.D. Calzada and A. Gamero, J. Phys.D: Appl. 28 (1995) 1099.

⁸ D.M. Mattox, *adhesion and surface preparation*, cap 3 en *Deposition technologies of films and coatings* R.F. Bunshah et al, Noyes publications, Park Ridge, NJ (1982).

⁹ R.F. Bunshah et al, *Deposition technologies of films and coatings*, Noyes publications, Park Ridge, NJ (1982)

¹⁰ P.J. Martín, D.R. Mckenzie, *Handbook of vacuum arc science and technology - Films Growth*

¹¹ I.I. Beilis, SM IEEE, IEEE transactions on plasma science 29 (2001) 657-670

¹² M. Oring, *The material Science of Thin Films*, p. 442. academic Press Ltd, Londres (1992).

-
- ¹³ J.H.Huang, C.S.Lin, y Haydn Chen, University of Illinois. Department of Materials Science and Engineering.
- ¹⁴ L. Hultman, J.E. Sundgren, J.E. Greene, D.B. Bergstrom, Petrov, J. Appl. Phys. 78 (9) (1995) 5395-5403.
- ¹⁵ C.H. Ma, J.H. Huang, H. Chen, Surf. Coat. Technol. 133-134 (2000) 289-294.
- ¹⁶ J. Pelleg, L.Z. Zevin, S. Lungo, N. Croitoru, Thin Solid Films 197 (1991) 117-128.
- ¹⁷ P.M. Perillo, *Mejora de la adherencia de recubrimientos duros sobre aceros en base a métodos de pretratamiento del sustrato por procesos de plasma*, Universidad Nacional de General San Martín - Argentina..
- ¹⁸ A.F. Rojas, *Efecto del numero de descargas en el espesor del recubrimiento de TiN*, Laboratorio de Física del Plasma Universidad Nacional de Colombia sede Manizales
- ¹⁹ A. Bonfiglioli, R. Acuña, M. Ipohorski, *Elementos de difracción de Rayos X*, Universidad Nacional de General San Martín - Argentina.
- ²⁰ F. Esaka, K. Furuya, H. Shimada et al, J Vac Sci Technol A 15(1997)2521.
- ²¹ K. S. Robinson, P.M.A. Sherwood, Surf. Interface Anal 6(1984)261.
- ²² D.G. Czechowicz, E. Castillo, Composition and structural studies of strong glow discharge polymer coatings. General atomic report GA A23753.
- ²³ E. Olsen. Capitulo 3, Metodos ópticos de análisis, McGraw Hill, New York (1986).
- ²⁴ C. Melona, Elementary infrared spectroscopy, Macmillan company, New York (1963).
- ²⁵ M.A. Tamor and C.H. Wu, J. Appl. Phys. 67, 1007 (1989).

-
- ²⁶ J. Diaz, G. Paolicelli, S. Ferrer, F. Comin, Phys Rev. B54 (1996)253
- ²⁷ X.T. Zeng, S. Zhang, X.Z. Ding, D.G. Teer, Thin solid films 420-421(2002)366-370.
- ²⁸ D.P. Monaghan, D. G. Teer and K. C. Laing, Surf. Coat. Techno, 59, 21 (1993)
- ²⁹ A. Stanishevsky and R. Lappalainenb, Surf. Coat. Techno, 123 (2000)101-105.
- ³⁰ A. Snis and S.F. Matar, Phys. Rev. B60, 10855 (1999)
- ³¹ J. Filik , P.W. May *, S.R.J. Pearce , R.K. Wild, K.R. Hallam, XPS and laser Raman analysis of hydrogenated amorphous carbon films, diamond and related materials 12(2003)974.
- ³² M. Weiler, S. Sattel, K. Jung, H. Ehrhard, V. S. Veerasamy, E. J. Robertson, Appli. Phys. Lett. 64 (1994)2797.

CONCLUSIONES

Se calcularon algunos parámetros del plasma como la temperatura y la densidad electrónica en función de la presión, involucrando las condiciones de trabajo con las que se realizaron los recubrimientos de TiN, notándose un crecimiento de la densidad electrónica, en cambio la temperatura electrónica no presentó gran variación con respecto a la presión. De acuerdo a los espectros de emisión se observaron las especies químicas presentes y se definieron las posibles reacciones que ocurren en el plasma producido por una descarga por arco. Además, al considerarse el plasma en equilibrio termodinámico local (LTE) y por la característica que presentan los plasmas producidos por descargas de arco, donde las altas corrientes entregan altas energías al plasma, tal que pueden disociar las moléculas que lo componen, debido a esto se puede decir que no existe la posibilidad de que haya recombinación de moléculas dentro del plasma y que cualquier compuesto solo se formaría en la superficie del sustrato.

En un ambiente de plasma se crecieron películas usando el método de PAPVD y se realizaron análisis morfológicos de los recubrimientos de TiN sobre sustratos de acero, silicio orientado y silicio con una intercapa de Ti, variando el número de las descargas. Se observó por medio de la técnica AFM un aumento en la rugosidad de las estructuras, siendo esta más evidente cuando se tiene sustrato de silicio con intercapa de Ti y sustrato de acero. Además se obtuvieron los tamaños de grano, notándose un pequeño aumento, lo cual permite inferir que el modo de crecimiento de la película es tipo columnar, por el carácter atómico de la formación del recubrimiento que genera efectos de direccionalidad en la incidencia de las especies del plasma que se depositan sobre el sustrato. Las columnas van creciendo en forma de conos siguiendo el modelo cualitativo de Movchan y Demchishin.

Sobre las películas se llevó a cabo un análisis de difracción de rayos X que mostró un aumento en las intensidades de los picos, correlacionado con la cantidad de material

depositado. La variación del parámetro de red puede ser atribuido a la presencia tensiones en la interfase. De acuerdo al espesor de la capa de la interfase se puede disminuir las tensiones de la película. El coeficiente de textura cristalográfica nos permitió determinar que la orientación preferencial de los recubrimientos TiN en silicio y acero producidos por medio de nuestra técnica PAPVD por arco pulsado es la (200). De acuerdo con los resultados obtenidos por métodos estadísticos de los tamaños de los cristalitos y de las microtensiones de la red, los recubrimientos de TiN sobre sustratos de acero presentan aumento de la densidad de dislocaciones, que pueden ser originadas por deformaciones plásticas.

Por la técnica XPS se determinó para los recubrimientos de TiN sobre sustratos de silicio su estructura electrónica Ti 2p_{3/2} y Ti 2p_{1/2} con unas energías de enlace de 455.00 eV y 460.48 eV respectivamente, lo cual concuerda con la literatura. También se determinó que para realizar el mejor ajuste del doblete Ti 2p era necesario tener en cuenta un tercer pico a 457.05 eV atribuido al óxido nitruro de titanio. La existencia del óxido nitruro de titanio en las películas de TiN se ha reportado para los procesos de deposición que no se desarrollan a alto vacío. Las concentraciones de TiN, N, O y óxido nitruro de titanio se calculo relacionando los picos de los espectros angostos de cada uno de ellos, teniendo como resultado que las películas en estudio (TiN) presentan bajo contenido de nitrógeno, resultando un recubrimiento poroso por las vacancias de nitrógeno que puede presentar en su estructura y además, puede sugerirse como un recubrimiento frágil.

En los análisis FTIR de la película de DLC crecida sobre sustrato de KCl se determino la presencia de las bandas de absorción de los modos *stretching* (elongación) de las moléculas CH₂ y CH₃ que según la literatura se encuentran entre 2960 cm⁻¹ y 2800 cm⁻¹ representan los enlaces sp³ del carbono. En todas las muestras analizadas se observaron los picos *stretching* de sp³ simétricos (2852 cm⁻¹) y asimétricos (2922 cm⁻¹). La absorción presentada a 2922 cm⁻¹ surge de ambas vibraciones asimétricas de enlaces sp³ de CH₃ y enlaces sp³ de CH₂, este pico puede indicar la cantidad de entrecruzamientos presentes en la red de los recubrimientos de DLC. El pico de 2852 cm⁻¹ corresponde a dos absorciones sobre lapadas, las cuales son las absorciones simétricas de enlaces sp³ de CH₃ y enlaces sp³ de CH₂.

Además, utilizando el método de la línea base se determinó la relación relativa de las concentraciones de los sp^2 y sp^3 variando la relación de las mezclas H_2/Ar , en la totalidad de las muestras analizadas se presentó alto contenido de enlaces sp^3 .

Los picos C1s obtenidos por XPS para las películas en monocapa y en bicapa TiN/DLC permitieron determinar la concentración de los enlaces sp^3 y sp^2 . Las relaciones de concentraciones de enlaces sp^3 y sp^2 , sugirieron la presencia de altos contenidos de enlaces sp^3 , confirmando los resultados obtenidos por la técnica FTIR.

Los altos contenidos de enlaces sp^3 obtenidos con FTIR comparados con los de los enlaces sp^2 encontrados en las películas en monocapa de DLC y en bicapa de TiN/DLC crecidas sobre sustrato de silicio y en las películas en monocapa de DLC crecidas sobre sustratos de KCl, permiten sugerir que este material se puede clasificar como carbón amorfo tetraédrico hidrogenado (ta-C:H).

En los análisis por AFM de las películas en monocapa de DLC y en bicapa de TiN/DLC crecidas sobre sustratos de silicio se pudo observar las variaciones de la rugosidad y tamaño de grano de las películas con respecto a las relaciones de la mezcla H_2/Ar .

Por la técnica EDS se encontraron la composición química elemental del sustrato de silicio y de las capas de DLC y TiN, al analizar un recubrimiento en multicapa de TiN/DLC. Para la monocapa de TiN se encontraron elementos químicos de Ti y Si, en la bicapa de TiN/DLC se encontraron Ti, O, N, C y Si.

La totalidad de los recubrimientos de DLC se presentaron problemas de adherencia, este hecho lo podemos atribuir entre otras a que las películas clasificadas como ta-C:H se caracterizan por tener propiedades similares a las del diamante, en cuanto a dureza, coeficiente de fricción, etc. Por su dureza este tipo de recubrimientos presentan altas tensiones comprensivas internas, que originan fallas de adherencia desde la interfase con la mayoría de sustratos sobre los cuales se depositan.

PROYECCIONES

1. Mejorar el sistema de deposición PAPVD agregando un voltaje *bias* y un dispositivo para calentar al sustrato. Además, incluir un mecanismo para eliminar las microgotas propias del sistema.
2. Realizar análisis de recubrimientos de carbón amorfo sobre películas de TiN con intercapa de Ti para favorecer la adherencia.
3. Aprovechando las variaciones de la técnica, crecer recubrimientos en estructura de multicapa con más de un periodo (TiN/DLC/TiN/DLC...).

PONENCIAS Y PUBLICACIONES

1. Congreso de Física en Polonia, Septiembre 19 – 21 de 2001
 - *Optical emission diagnostics of pulsed arc discharge.*
E. Restrepo, B. Segura, A. Velásquez, A. Devia
 - *Measured of plasma potential of a pulsed discharge.*
E. Restrepo, B. Segura, M. Arroyave, A. Devia

2. Congreso Nacional de Física – Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, Septiembre 24 – 28 de 2001. Artículos publicados en la revista Colombiana de Física.
 - Producción y caracterización de recubrimientos de dióxido de titanio (TiO₂).
B. Segura, E Restrepo, A. Devia, M. Arroyave
 - Caracterización de recubrimientos utilizando la técnica espectroscopia óptica de emisión – OES.
B. Segura, E. Restrepo, A. Devia
 - Estudio eléctrico de un plasma de arco pulsado.
E. Restrepo, B. Segura
 - Caracterización de sustancias utilizando la técnica de espectroscopia óptica de emisión.
E. Restrepo, B. Segura, A. Devia

3. Simposio Latinoamericano de Física del Estado Sólido – SLAFES, Mérida Venezuela, Diciembre 2 – 5 de 2002
 - Estudio espectroscópico de plasmas en procesos PAPVD y PACVD con gas de llenado nitrógeno.
B. Segura, E. Restrepo, A. Devia, M. Botero
 - Producción de películas delgadas asistida por plasma vía Internet.
B. Segura, J. M. Monsalve, G. A. Torres, A. Devia, M. Arroyave

- Producción y caracterización de bicapas de Ti/TiN por la técnica PAPVD.
B. Segura, A. Devia, E. Restrepo, J.C. Arango. D. F. Arias
4. Congreso Nacional de Física – Universidad del Quindío Armenia, Septiembre 1 – 5 de 2003
- Producción y caracterización de bicapas de TiN/DLC en películas delgadas.
Giraldo, B. Segura, A. Devia, D. Arias, M. Arroyave, V. Benavides
5. *X Latin American Workshop on Plasma Physics XLAWPP y 7th Brazilian Meeting on Plasma Physics 7^o EBFP*, San Pedro – Brasil.
- *Characterization of amorphous carbon (DLC) coatings deposited using the PAPVD by pulsed arc technique.*
A. Giraldo, B. Segura, A. Devia, D. Arias, E. Restrepo, M. Arroyave, V. Benavides.
6. Artículo en revisión en la revista internacional *SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY*.
- *Study of TiN and Ti/TiN coatings produced by pulsed arc discharge.*
B. Segura, E. Restrepo, A. Devia, Y.C. Arango, D.F. Arias