

**EFFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA POTENCIA Y EL FLUJO DE CH₄ SOBRE
LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE PELÍCULAS
DELGADAS DE CARBONO AMORFO TIPO DIAMANTE (DLC)**

ALEXANDER LEYTON MOPÁN

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2015**

**EFFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA POTENCIA Y EL FLUJO DE CH₄ SOBRE
LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE PELÍCULAS
DELGADAS DE CARBONO AMORFO TIPO DIAMANTE (DLC)**

ALEXANDER LEYTON MOPÁN

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de:
INGENIERO FÍSICO

Director
Dr. Carlos Alberto Rincón López

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2015**

Nota de Aceptación

Director

Dr. Carlos Alberto Rincón López.

Jurado

Dr. Gilberto Bolaños Pantoja

Jurado

Msc. Wayner Rivera Márquez

Fecha de Sustentación: Popayán, 23 de Abril de 2015

*Al diminuto punto en el espacio,
en el cual, tengo el privilegio de compartir una época con mis seres queridos
y maravillarme con la sinfonía de su misteriosa y apasionante perfección.*

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Arnold y Elena por todo su amor, consejos, cuidados y apoyo, y por enseñarme que hay que perseverar por más incierto que parezca el futuro.

A mis dos hermanos, Rubén y Arnold por apoyarme y animarme a seguir adelante con mis metas y sueños, y sobre todo por su eterna paciencia.

A Yobe, por contagiarme de su alegría, compartir nuestra época universitaria y brindarme su amor.

Al profesor Dr. Carlos Rincón, por dirigir mi trabajo de grado, compartir sus conocimientos y por su paciencia ante las dificultades.

A los integrantes del laboratorio Física de Bajas Temperaturas “FISBATEM” de la UNICAUCA, y en especial a su director Dr. Gilberto Bolaños.

Al profesor Dr. Germán Bacca, por su amistad y consejos.

Al profesor MSc. Washington Coronel por sus consejos y su charla jovial.

A la Universidad del Cauca, por ser mi Alma Mater y el lugar en el cual aprendí la pasión por la búsqueda del conocimiento.

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación, se obtuvieron películas delgadas de carbono amorfo con estructura tipo diamante DLC, y tipo polímero hidrogenadas (PLCH) mediante una de las técnicas de la deposición física en fase vapor (PVD por sus siglas en inglés) conocida como pulverización catódica R.F asistida por campo magnético (magnetron sputtering R.F) a 13.56 MHz. Los recubrimientos se crecieron a partir de un target de grafito con una pureza del 99,999% en una atmósfera reactiva de argón (Ar) y metano (CH₄). Las películas obtenidas fueron depositadas sobre sustratos de silicio con orientación cristalográfica (100) y sobre sustratos de acero H13. La presión del gas de argón fue fijada a $0.5 \cdot 10^{-2}$ mbar, mientras que el flujo de metano en la cámara de vacío se varió entre 0 a 12 sccm. Otro parámetro que también se varió fue la potencia aplicada al cátodo, concretamente se realizó el proceso de sputtering a una potencia de 50 W y 80 W. Se fijó una temperatura de 373,15 K sobre los sustratos, el tiempo de crecimiento fue de 1,5 h y la distancia target-sustrato fue de aproximadamente 4.5 cm.

Para poder evaluar el efecto que tiene la variación tanto del flujo de metano como de la potencia aplicada al cátodo en las propiedades mecánicas y tribológicas de las películas delgadas obtenidas., se llevaron a cabo diferentes técnicas de caracterización.

Las caracterizaciones enfocadas en establecer las propiedades mecánicas y tribológicas se llevaron a cabo en los recubrimientos depositados sobre sustratos de acero H13, y los ensayos de perfilometría y espectroscopía fueron realizados en los recubrimientos depositados sobre los sustratos de silicio.

Se determinó el espesor de los recubrimientos mediante ensayos de perfilometría, con lo cual fue posible calcular la tasa de depósito o velocidad de crecimiento de las películas delgadas. Además, mediante este ensayo, también fue posible determinar el coeficiente de rugosidad de los recubrimientos, y realizando perfiles

a las huellas de desgaste producidas con la técnica de “ball-on-disk” se logró estimar el coeficiente de desgaste.

El análisis de la estructura composicional se realizó por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), con la cual se obtuvo información acerca de si los enlaces formados eran del tipo carbono-hidrógeno o carbono-carbono, además del tipo de hibridación (sp^2 y sp^3) presente en los enlaces.

Las propiedades mecánicas tales como: dureza y módulo de Young fueron estimadas mediante ensayos de nanoindentación.

Por último, se realizó la caracterización tribológica mediante la técnica conocida como “ball-on-disk”, con la cual se determinó tanto el coeficiente de fricción dinámico como el coeficiente de desgaste.

Todas las propiedades encontradas variaron de acuerdo a los parámetros elegidos, mostrando la influencia que sobre estos ejercen el variar tanto la potencia suministrada por la fuente de R.F como el flujo de metano.

CONTENIDO

	pág.
RESUMEN	6
INTRODUCCIÓN	15
1. MARCO TEÓRICO	18
1.1 PELÍCULA DELGADA	18
1.2 PROPIEDADES DE LAS PELÍCULAS DELGADAS	19
1.2.1 Propiedades mecánicas	20
1.2.2 Propiedades tribológicas	22
1.3 DEPOSICIÓN FÍSICA EN FASE DE VAPOR (PVD)	24
1.3.1 Pulverización catódica “Sputtering”	26
1.3.2 Magnetron sputtering R.F.....	27
1.3.3 Sputtering Reactivo	28
1.4 GENERALIDADES DEL DLC	29
1.4.1 Películas de DLC.....	30
1.4.2 Aplicaciones de los recubrimientos de DLC	31
1.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	32
1.5.1 Perfilometría.....	33
1.5.2 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)	33
1.5.3 Nanoindentación Dinámica	35
1.5.4 Ball on disk.....	38
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	40
2.1 PREPARACIÓN DE LOS SUSTRATOS.....	40
2.2 CRECIMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS	41
2.2.1 Deposición de capas intermedias.....	43

2.2.2	Deposición de los recubrimientos de DLC.	44
2.3	CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	46
2.3.1	Determinación de los espesores y tasa de desgaste.	46
2.3.2	Caracterización estructural y composicional.	47
2.3.3	Caracterización morfológica.	47
2.3.4	Caracterización mecánica.	48
2.3.5	Caracterización tribológica.	49
3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	51
3.1	ESPESOR DE LOS RECUBRIMIENTOS	51
3.2	CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA.....	52
3.3	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y COMPOSICIONAL.....	55
3.4	CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.....	59
3.4.1	Análisis de la dureza y el módulo de Young (Oliver and Pharr).	59
3.4.2	Análisis de la dureza y el módulo de Young por el método de energías.....	64
3.5	CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA	67
3.5.1	Análisis coeficientes de fricción.....	67
3.5.2	Análisis de los coeficientes de desgaste.	70
4.	CONCLUSIONES.....	73
	Anexos.....	75
	REFERENCIAS	76

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1.1: Propiedades de distintas estructuras de carbono [5].	29
Tabla 2.1: Parámetros de deposición de las capas intermedias de silicio, crecidas a temperatura ambiente y en una atmósfera de argón.	44
Tabla 2.2: Presiones y flujo de metano para las deposiciones de los recubrimientos a una potencia de 50 Watts y 80 Watts.	45
Tabla 2.3: Parámetros que se mantuvieron constantes durante todo el proceso de deposición de los recubrimientos de DLC.	45
Tabla 2.4: Parámetros con los que se realizó el ensayo de perfilometría.	46
Tabla 2.5: Parámetros con los que se realizó el ensayo de ball on disk.	50
Tabla 3.1: Espesores promedio de los recubrimientos obtenidos.	52
Tabla 3.2: Rugosidad de la superficie de los recubrimientos obtenidos.	55
Tabla 3.3: Modos de vibración. *Olefínico: estructura con doble enlace. Tomada de Dischler y Robertson [5].	58
Tabla 3.4: Modos de vibración de los recubrimientos de esta investigación.	58
Tabla 3.5: Dureza y módulo de Young de los recubrimientos obtenidos.	63
Tabla 3.6: Energías encontradas a partir de las curvas de carga-desplazamiento.	65
Tabla 3.7: Valores teóricos de las durezas de los recubrimientos de esta investigación.	66
Tabla 3.8: Coeficientes de fricción y tasas de desgaste.	71

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1.1: Procesos de producción más utilizados para la fabricación de películas delgadas.	19
Figura 1.2: Componentes de la fricción dinámica: (a) Adhesión, (b) erosión, y (c) deformación por asperezas.	23
Figura 1.3: Etapas de crecimiento de recubrimientos por PVD.....	24
Figura 1.4: Técnicas de PVD (a) Evaporación al vacío, (b) y (c) Pulverización catódica en un entorno de plasma, (d) Arco catódico al vacío, (e) Plateado iónico en un entorno de plasma con una fuente de evaporación térmica, (f) Plateado iónico con una fuente de bombardeo de iones, (g) Plateado iónico con una fuente de vaporización por arco, y (h) Deposición asistida por haz de iones (IBAD) con una fuente de evaporación térmica y bombardeo iónico desde un cañón de iones.	25
Figura 1.5: Variantes de la técnica de deposición por pulverización catódica.	26
Figura 1.6: Esquema de un sistema magnetrón sputtering R.F	28
Figura 1.7: Diagrama de fase ternaria de los enlaces del carbono amorfo [5,]. ...	31
Figura 1.8: Perfilometría de desgastes realizados en este proyecto: (a) 1-D, (b) 2-D, y (c) 3-D.....	33
Figura 1.9: Proceso físico involucrado en la indentación de una película delgada sobre un substrato [25].	36
Figura 1.10: (a) Curva típica de indentación con los diferentes parámetros [25], y (b) energías involucradas en el ensayo de nanoindentación [47].	36

Figura 1.11: Curva típica del coeficiente de fricción μ , en función del tiempo, distancia recorrida o número de ciclos [18].	39
Figura 2.1: Curva típica de la temperatura de revenido del acero AISI H13.	40
Figura 2.2: Imagen óptica de los sustratos (a) silicio, (b) acero H13.	41
Figura 2.3: Sistema magnetrón sputtering Balzers BAE 250. (a) Cámara de vacío, (b) controlador de temperatura, (c) indicador de presión del manómetro Pirani, (d) red de acople de impedancias, (e) fuente R.F, (f) controlador digital de los fluxómetros, (g) fuente de corriente y (h) controladores de flujo o fluxómetros.	43
Figura 2.4: Blancos empleados para la deposición de los recubrimientos (a) grafito y (b) Silicio. (c) Sustratos con recubrimiento, silicio (izquierda) y de acero H13 (derecha).	45
Figura 2.5: Perfilómetro KLA Tencor D-120.	46
Figura 2.6: Equipo IR AFFINITY-1.	47
Figura 2.7: Sistema de nanoindentación IBIS, con el que se llevó a cabo la caracterización mecánica de los recubrimientos.	48
Figura 2.8: Tribómetro con el que se realizó el ensayo de ball on disk.	49
Figura 3.1: Perfil obtenido por perfilometría a uno de los recubrimientos.	51
Figura 3.2: Morfología del recubrimiento 50X0. (a) Imagen óptica, (b) perfil 2D, y (c) perfil 3D.	53
Figura 3.3: Morfología del recubrimiento 50X4. (a) Imagen óptica, (b) perfil 2D, y (c) perfil 3D.	53
Figura 3.4: Morfología del recubrimiento 50X8. (a) Imagen óptica, (b) perfil 2D, y (c) perfil 3D.	53

Figura 3.5: Morfología del recubrimiento 50X12. (a) Imagen óptica, (b) perfil 2D, y (c) perfil 3D.	53
Figura 3.6: Morfología del recubrimiento 80X0. (a) Imagen óptica, (b) perfil 2D, y (c) perfil 3D.	54
Figura 3.7: Morfología del recubrimiento 80X4. (a) Imagen óptica, (b) perfil 2D, y (c) perfil 3D.	54
Figura 3.8: Morfología del recubrimiento 80X8. (a) Imagen óptica, (b) perfil 2D, y (c) perfil 3D.	54
Figura 3.9: Morfología del recubrimiento 80X12, (a) imagen óptica, (b) perfil 2D, y (c) perfil 3D.	54
Figura 3.10: (a) Espectro de absorbancia IR típico de una muestra de DLCH y su segunda derivada, (b) Resolución de dos bandas solapadas a través de la segunda derivada [5].	56
Figura 3.11: (a) Espectros IR en segunda derivada (P=50W), (b) modos stretching C-H en el rango 3300-2500 cm ⁻¹ . A, B, C y D hacen referencia a los flujos de metano 0, 4, 8 y 12 sccm respectivamente.....	57
Figura 3.12: (a) Espectros IR en segunda derivada (P=80W). (b) modos stretching C-H en el rango 3300-2500 cm ⁻¹ . A, B, C y D hacen referencia a los flujos de metano 0, 4, 8 y 12 sccm respectivamente.....	57
Figura 3.13: (a) Dureza y (b) Módulo de Young Vs flujo de metano a 50 W.....	60
Figura 3.14: Curva de carga y descarga de recubrimientos de DLC crecidos con diferentes concentraciones de metano a una potencia de 50W.	61
Figura 3.15: (a) Dureza y (b) Módulo de Young Vs flujo de metano a 80W.....	62

Figura 3.16: Curva de carga y descarga de recubrimientos de DLC crecidos con diferentes concentraciones de metano a una potencia de 80W.	62
Figura 3.17: (a) Dureza y (b) Módulo de Young Vs flujo de metano a 50W y 80W.	63
Figura 3.18: Graficas de carga y descarga para el recubrimiento 80X0. (a) Experimental, y (b) teórica, a partir de las ecuaciones 21 y 22 con el software Mathematica 5.2.	66
Figura 3.19: (a) Coeficientes de rozamiento (μ) Vs. distancia recorrida (m) de los recubrimientos crecidos a una potencia de 50 W. (b) μ Vs m del recubrimiento 50X4.	68
Figura 3.20: (a) Coeficientes de rozamiento (μ) Vs. distancia recorrida (m) de los recubrimientos depositados a una potencia de 80 W, (b) μ Vs m del recubrimiento 80X4.	68
Figura 3.21: Coeficientes de rozamiento Vs. el flujo de metano a 50 W y 80 W...	69
Figura 3.22: Perfiles de desgaste y micrografías de las huellas de desgaste.....	72

INTRODUCCIÓN

Hoy en día, la industria moderna exige el diseño de materiales con propiedades generalmente opuestas, que sean capaces de desempeñarse en diferentes condiciones de desgaste sin lubricantes líquidos, por lo que se requiere una combinación de una adecuada dureza y tenacidad, buena adhesión, bajo coeficiente de fricción y una baja tasa de desgaste [1]. Una solución a lo anterior es la de realizar recubrimientos protectores en forma de película delgada y entre los materiales con potencial de ser utilizados para alcanzar dicho objetivo se encuentra el DLC.

El DLC ha sido estudiado desde los años 70, obteniéndose varios tipos en los laboratorios de investigación: DLC libre de hidrógeno (i-C), hidrogenado (a-C:H) y dopado con metales de transición en forma de carburos (Me-C:H). Cuando el DLC presenta una alta proporción de enlaces tetraedrales sp^3 exhibe propiedades similares al diamante, tales como alta dureza, bajo coeficiente de fricción, resistencia al desgaste mecánico, baja reactividad y resistencia al ataque químico, entre otras [2, 3].

El a-C:H puede presentar una proporción elevada de enlaces con hibridación sp^3 , aún así, puede ser blando, la diferencia está en que la proporción de los enlaces con esta hibridación sean carbono-carbono o carbono-hidrógeno, ya que los enlaces C-C con hibridación sp^3 mejoran las propiedades mecánicas [4].

El DLC libre de hidrógeno presenta la dureza más alta, pero posee elevadas tensiones internas, por lo que se suele dopar con ciertas cantidades de hidrógeno, ya que se piensa que éste ayuda a reducirlas, pero esto es a expensas de una disminución en la dureza [5].

Los gases más comunes que se emplean para la obtención de a-C:H son: metano (CH_4), acetileno (C_2H_2), etileno (C_2H_4) y el benceno (C_6H_6) [4, 6].

El a-C:H se clasifica en función de su dureza; blando si su dureza es menor a 10 GPa y duro si su dureza es mayor a 10 GPa. Al a-C:H blando también se le conoce como carbono amorfo tipo polímero, debido a que presenta una alta cantidad de enlaces carbono-hidrógeno [5].

La aplicación del DLC como recubrimiento duro ha sido limitada debido a sus altas tensiones residuales y su baja adherencia a sustratos metálicos. Sin embargo, crecido sobre capas intermedias de Cr, Si, Mo, Ti, TiC, mejora notablemente su adherencia y por tanto, alienta su aplicación industrial [7, 8].

Para la presente investigación, con el fin de mejorar la adherencia de los recubrimientos de DLC, se depositó una capa intermedia de silicio sobre todos los sustratos elegidos y se usó como fuente, principalmente de hidrógeno al CH₄.

La importancia de apropiarse de tecnologías de punta motivó la realización de este trabajo investigativo. Por ello, se planteó como objetivo el obtener películas delgadas de carbono amorfo con estructura tipo diamante, mediante la técnica magnetrón sputtering r.f, y analizar la influencia que tiene tanto la variación de la potencia aplicada al cátodo como la variación del flujo de hidrógeno sobre las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos obtenidos.

La metodología empleada para cumplir con el objetivo de la investigación se distribuyó en cuatro capítulos, en los cuales:

En el capítulo 1, se desarrollan los fundamentos teóricos básicos: una revisión conceptual sobre las distintas propiedades y aplicaciones que presentan los materiales duros en forma de película delgada, generalidades del carbono tipo diamante (DLC) y sus aplicaciones, se detalla la técnica de pulverización catódica R.F asistida por campo magnético y se describen las distintas técnicas de caracterización realizadas: perfilometría, espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), nanoindentación y ball-on-disk.

En el capítulo 2, se explica el método experimental llevado a cabo en la investigación y los diferentes equipos con los cuales se realizaron las caracterizaciones proyectadas.

En el capítulo 3, se presenta el análisis de los resultados obtenidos a partir de las caracterizaciones morfológicas y composicionales, mecánicas y tribológicas.

En el capítulo 4, se exponen las conclusiones, recomendaciones y proyecciones para futuras investigaciones en el área de los recubrimientos duros del laboratorio de física de bajas temperaturas (FISBATEM).

1. MARCO TEÓRICO

El progreso tecnológico de la sociedad moderna recae en gran medida sobre la capacidad de concebir nuevos materiales con extraordinarias combinaciones de propiedades químicas, físicas y mecánicas. La ciencia de las películas delgadas presenta un amplio espectro de posibilidades de combinar tales propiedades. Las películas delgadas son capas de material que van desde fracciones de nanómetros a unos pocos micrones de espesor [9]. Los recubrimientos duros son una de las aplicaciones de las películas delgadas. Entre las propiedades de mayor interés de esta aplicación se encuentran: baja tasa de desgaste, bajo coeficiente de fricción y elevada dureza. Un material que presenta dichas propiedades es el DLC. Tales propiedades dependen de la cantidad de enlaces (C-C y/o C-H) con hibridación sp^3 [10, 11] y del método y parámetros de crecimiento [12].

1.1 PELÍCULA DELGADA

Una película delgada se define como un recubrimiento de baja dimensión en cuanto a su espesor (generalmente no mayor a $1\ \mu\text{m}$), depositada a través de un medio sobre un material llamado sustrato, creada por la condensación de especies atómicas, moleculares o iónicas de la materia, ya sea directamente o mediante reacciones químicas y/o electroquímicas [13, 14]. La proporción superficie/volumen de las películas delgadas es muy grande en comparación con el material en bloque, por lo que comúnmente son consideradas como estructuras bidimensionales [15], y por esta razón, sus propiedades suelen ser diferentes a las del material masivo [16].

Actualmente existen muchos procesos para la producción de películas delgadas, cada uno con un impacto único en la formación y las propiedades de los recubrimientos, aunque los más utilizados por los expertos son las deposiciones físicas en fase de vapor (PVD), químicas en fase de vapor (CVD) y la técnica de

sol-gel, tal como se muestra en la figura 1.1 [17]. Además, es posible combinar algunos de estos procesos, ampliando aún más el espectro de técnicas con las cuales se puede obtener materiales con mejor rendimiento y estética.

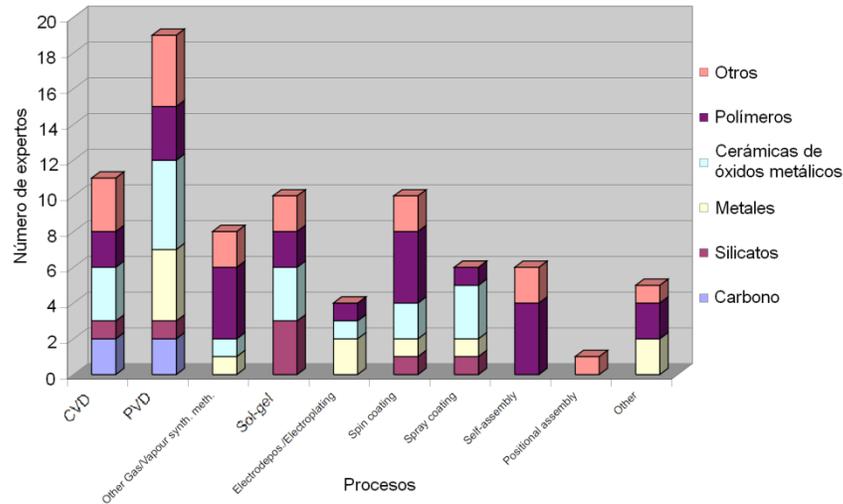


Figura 1.1: Procesos de producción más utilizados para la fabricación de películas delgadas.

Algunas de las aplicaciones más importantes de las películas delgadas se encuentran en la fabricación de transistores de película delgada (TFTs), dispositivos electrónicos de grandes superficies (pantallas), celdas solares, guías de onda plana (para la integración de componentes ópticos), memorias no volátiles (M-RAM), sistemas micro electro-mecánicos (MEMS), reducción de la fricción superficial, ventanas de aislamiento térmico, entre otras, [13, 17].

1.2 PROPIEDADES DE LAS PELÍCULAS DELGADAS

Son muchas las propiedades objeto de estudio de las películas delgadas, por lo que solo se detallan las de interés para la presente investigación, las cuales se enmarcan dentro de las propiedades mecánicas (dureza, módulo de Young) y tribológicas (coeficiente de fricción y de desgaste). Las películas delgadas que presentan elevada dureza y mejor resistencia al desgaste se las conoce como recubrimientos duros [18]. Se ha encontrado que depositar un recubrimiento duro sobre un sustrato más blando conlleva grandes mejoras en cuanto a las propiedades tribológicas. Según algunos expertos en el tema, la obtención de

superficies anti-fricción se encuentra entre las propiedades de mayor demanda y con mejor proyección de crecimiento [17].

1.2.1 Propiedades mecánicas

1.2.1.1 *Adhesión.*

La adhesión de un recubrimiento sobre el sustrato depende principalmente de la naturaleza química, la limpieza, y la topografía microscópica de la superficie del sustrato. La adhesión de las películas es mejor para altos valores de (1) energía cinética de las especies incidentes, (2) energía de adsorción del depósito, y (3) densidad de nucleación inicial. Por otro lado, la presencia de contaminantes sobre la superficie del sustrato puede incrementar o disminuir la adhesión, dependiendo de si la energía de adsorción se incrementa o decrece, respectivamente. Además, la adhesión de una película puede mejorar si se proporcionan más centros de nucleación sobre el sustrato, como por ejemplo, usando un sustrato de grano fino o un sustrato pre-recubierto con un material adecuado. También, se debe tener en cuenta que los depósitos desconectados y porosos formados bajo condiciones de alta súper-saturación y pobre vacío son menos adherentes que los depósitos compactos [14].

1.2.1.2 *Dureza.*

La dureza no es una característica intrínseca de los materiales, depende del tipo de ensayo utilizado. Comúnmente se define la dureza como la resistencia que ofrece un material a ser penetrado por otro material más duro llamado indentador [19], aunque la definición absoluta de la dureza es todavía objeto de estudio [20]. Los factores que influyen en la dureza son la magnitud de las fuerzas de unión interatómicas del material y la microestructura del material (tamaño de grano, estructura de bordes de grano, estructuras metaestables, impurezas y textura) [21, 22]. La dureza H , puede definirse mediante el ensayo de indentación estática, usando la huella residual plástica que deja un indentador estándar de una geometría definida en el material, como:

$$H = \frac{F}{A} \quad (12)$$

Donde F es la fuerza o carga aplicada y A la huella superficial producida por el indentador. Desde el punto de vista de las fuerzas interatómicas, una alta energía de cohesión, una corta longitud de enlace y un alto grado de enlaces covalentes aumentan la dureza del material [22]. El diamante, que es el material de mayor dureza, tiene precisamente uniones covalentes puras. En general, la dureza disminuye al disminuir el porcentaje de uniones covalentes frente a uniones iónicas o metálicas presentes en el material [22].

Por lo general, a medida que aumenta la dureza de un material también lo hace el límite elástico y la resistencia a la tracción, por lo que a menudo se prefiere realizar ensayos de dureza en lugar de ensayos de tracción. Los ensayos más populares para medir la dureza son Brinell, Vickers y Rockwell [19, 20].

Otro método ampliamente aceptado es la indentación dinámica la cual se basa en la medida de la fuerza F variable en función de la profundidad de indentación h . Con este ensayo es posible determinar las propiedades plásticas, elásticas y viscosas de muchos materiales y aleaciones, a escalas más pequeñas tales como microindentación y nanoindentación [19]. Más adelante se describe esta técnica ya que fue la que se utilizó para determinar las propiedades mecánicas.

1.2.1.3 *Módulo de Young.*

También conocido como módulo elástico, E , es una propiedad del material el cual describe su elasticidad o rigidez. Se define, en el rango de tensiones para el cual se cumple la ley de Hooke, como la razón de la tensión (fuerza F , por unidad de área, A) entre la deformación (cambio en la longitud Δl , y la longitud inicial l), a lo largo de un eje [23], es decir:

$$\frac{F}{A} = E \frac{\Delta l}{l} \quad (3)$$

Un material elástico presenta mayor variación en la longitud que un material rígido,

es decir, para pequeños valores de E , el material es elástico, y para altos valores de E , el material será más rígido.

1.2.2 Propiedades tribológicas

Tanto la fricción como el desgaste, son resultados simultáneos del mismo proceso de contacto tribológico, que toma lugar entre dos superficies en movimiento. Sin embargo, su interrelación aún no es bien entendida, ya que, a pesar de que es común encontrar que baja fricción conlleva bajo desgaste y alta fricción produce un alto desgaste, esta no es una regla general ya que existen ejemplos de comportamientos contradictorios. Más aun, se ha encontrado que el valor del coeficiente de desgaste puede oscilar, en diferentes condiciones, por varios órdenes de magnitud, mientras que el coeficiente de fricción raramente cambia por más de un orden de magnitud [**Error! Marcador no definido.**].

1.2.2.1 Fricción.

La fricción es una fuerza de contacto, y se define como la resistencia al movimiento, la cual se experimenta cuando un cuerpo se mueve tangencialmente sobre otro. Por lo tanto, no es una propiedad del material, sino más bien, es una respuesta del sistema en la forma de una fuerza de reacción. El coeficiente de fricción, μ , es la fuerza de rozamiento tangencial dividida entre la carga normal, w , sobre el contacto [8], matemáticamente se expresa:

$$\mu = \frac{F}{w} \quad (4)$$

Además, la fuerza de fricción presenta dos componentes, una fuerza de adhesión F_a , debida a la adhesión entre las dos superficies, y una fuerza de deformación F_d , debida a la deformación de la superficie, matemáticamente se expresa:

$$F = F_a + F_d \quad (5)$$

La fricción debida al deslizamiento entre dos cuerpos presenta tres componentes, como se muestra en la figura 1.2 [8].

1.2.2.2 Desgaste.

Se define como la remoción de material (mediante diferentes mecanismos y modos de desgaste) desde una superficie sólida, como resultado del movimiento de una superficie en contacto sobre otra. Un mecanismo de desgaste es el proceso mediante el cual el material es removido. Los mecanismos más comunes son desgaste adhesivo, abrasivo, por fatiga y químico. Además, en un contacto real, es muy común que más de un mecanismo de desgaste actúe a la vez [8], lo cual depende de las condiciones de contacto y producirá un tipo específico de desgaste [8]. Un modo de desgaste hace referencia al tipo de contacto, el cual se caracteriza por la clase de movimiento, geometría o por el entorno. Por ejemplo, desgaste por deslizamiento, balanceo, entre otros.

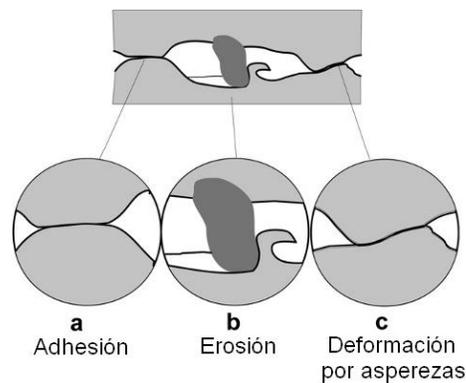


Figura 1.2: Componentes de la fricción dinámica: (a) Adhesión, (b) erosión, y (c) deformación por asperezas.

El desgaste es un proceso complejo desde el punto de vista atómico, sin embargo es factible cuantificar la resistencia al desgaste usando ensayos macroscópicos haciendo contactar dos superficies a lo largo de un recorrido y aplicando una carga normal que las mantienen unidos o presionadas. Se caracteriza por un parámetro denominado coeficiente de desgaste k , el cual es definido como:

$$k = \frac{V}{P \cdot s} \quad (6)$$

Dónde V es el volumen desgastado, P es la carga normal, y s la distancia recorrida por una superficie al deslizarse sobre la otra.

1.3 DEPOSICIÓN FÍSICA EN FASE DE VAPOR (PVD)

El comienzo del método de deposición al vacío, conocido como recubrimiento PVD, se remonta a mediados del siglo XIX, cuando Faraday evaporó películas delgadas al vacío al hacer explotar cables en su laboratorio. Luego, a finales de aquel siglo, Nahrwold logró depositar las primeras películas al vacío. Pero no fue sino hasta 1963 que una rama de la tecnología PVD llamada plateado iónico (ion plating), se logró desarrollar gracias a Donald Mattox [24].

Los procesos PVD son atomísticos, en los cuales, el material es vaporizado desde una fuente sólida o líquida en la forma de átomos o moléculas y son transportadas en la forma de vapor a través de un ambiente gaseoso (o plasma) al vacío o de baja presión hacia el sustrato, en donde se condensan [25], figura 1.3 [26].



Figura 1.3: Etapas de crecimiento de recubrimientos por PVD

Las técnicas de PVD son utilizadas para depositar películas con espesores que van desde unos pocos nanómetros hasta cientos de nanómetros. La deposición se lleva a cabo en una cámara de atmósfera controlada (alto vacío $\sim 10^{-5}$ mbar), con el fin de evitar la interacción del material vaporizado con el aire, y que el sustrato absorba gases contaminantes de la atmósfera [26]. Dependiendo del sustrato y de

las propiedades que se desean obtener, este proceso se puede llevar a cabo desde temperatura ambiente hasta 500°C [24, 26]. Los sustratos pueden oscilar en tamaño desde muy pequeños hasta muy grandes, por ejemplo, los paneles de vidrio de tamaño 10'x12' usados en arquitectura. También, los sustratos pueden variar en la complejidad de su forma, tales como pulseras de reloj y brocas. La tasa de deposición de los procesos de PVD se encuentra entre los 10-100 Å (1 – 10 nm) por segundo [25].

La preparación del sustrato antes del recubrimiento por PVD es fundamental para el rendimiento final del producto. Un pulido inadecuado, esmerilado o mala conservación pueden conducir a una mala adherencia o al fallo prematuro del recubrimiento [24].

Los principales métodos de deposición de la tecnología de PVD son: evaporación (deposición al vacío), pulverización catódica, arco catódico [24, 25] y plateado iónico, como se observa en la figura 1.4 [25].

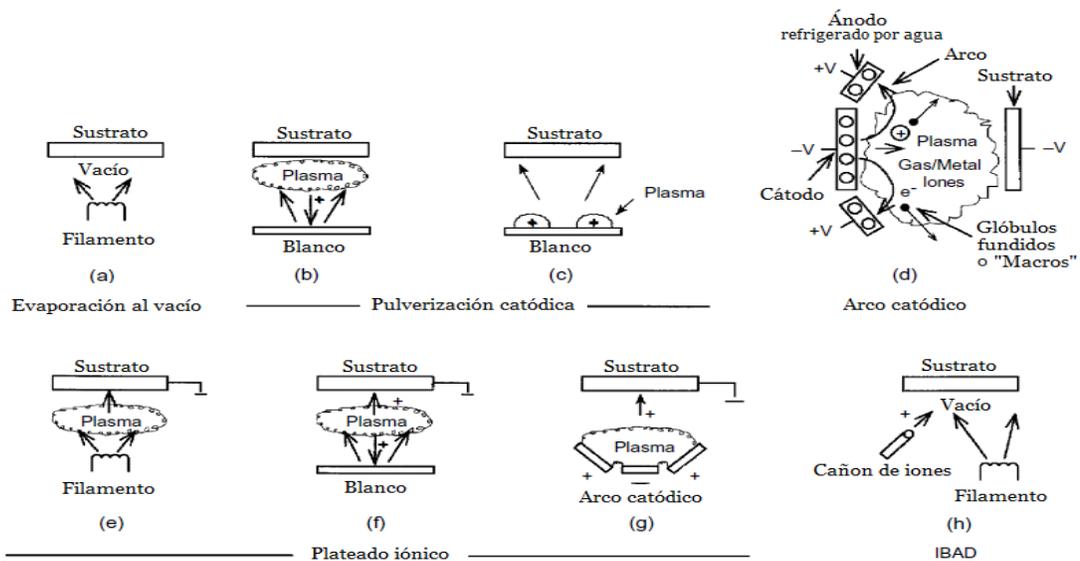


Figura 1.4: Técnicas de PVD (a) Evaporación al vacío, (b) y (c) Pulverización catódica en un entorno de plasma, (d) Arco catódico al vacío, (e) Plateado iónico en un entorno de plasma con una fuente de evaporación térmica, (f) Plateado iónico con una fuente de bombardeo de iones, (g) Plateado iónico con una fuente de vaporización por arco, y (h) Deposición asistida por haz de iones (IBAD) con una fuente de evaporación térmica y bombardeo iónico desde un cañón de iones.

1.3.1 Pulverización catódica “Sputtering”

Es la técnica más antigua descubierta para la fabricación de películas delgadas. Se remonta hacia 1852, cuando Grove, mientras realizaba ensayos con un tubo de descarga gaseosa de corriente directa, se percató de que la superficie del cátodo era pulverizada debido al impacto de los iones energéticos que se producían durante el proceso, además, observó que el material eyectado se alojaba sobre las paredes del tubo [12].

El proceso básico de sputtering, comienza cuando un target o cátodo es bombardeado por iones positivos energéticos, generados en una descarga eléctrica entre dos electrodos en forma de plasma luminiscente, a partir de un gas generalmente inerte, situado en frente del target. Este bombardeo iónico provoca la remoción del material fuente en forma de partículas neutras (átomos individuales, conglomerados de átomos o moléculas) mediante transferencia de energía, los cuales se condensan sobre la superficie de un sustrato formando una película delgada [27]. Además, como resultado del bombardeo iónico, electrones secundarios son emitidos desde la superficie del target, los cuales son esenciales para el sostenimiento del plasma [¡Error! Marcador no definido.].

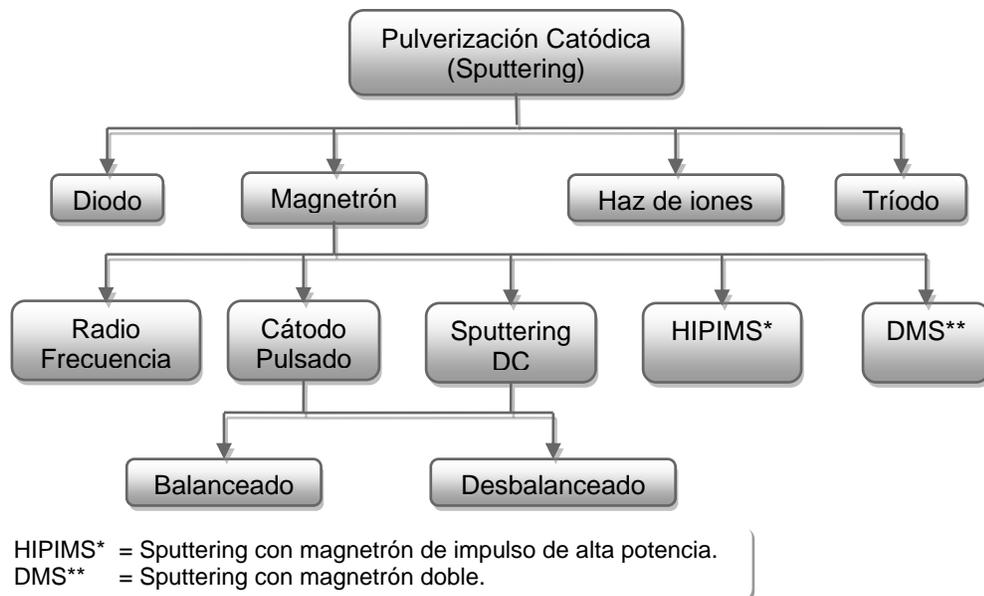


Figura 1.5: Variantes de la técnica de deposición por pulverización catódica.

La técnica de PVD por pulverización catódica tiene a su vez diferentes variantes, como se muestra en la figura 1.5, pero basadas en su principio básico. Aunque, es de aclarar que, en la pulverización catódica por haz de iones o deposición asistida por haz de iones (IBAD), se utiliza una fuente externa para la producción de iones.

1.3.2 Magnetron sputtering R.F

La técnica de sputtering R.F. se utiliza para crecer películas a partir de un target, que puede ser no metálico. Emplea una fuente de voltaje alterno (Generador de RF), a frecuencias alrededor de 10 MHz y proporciona la potencia necesaria para la ignición y sostenimiento del plasma generado en la cámara de vacío. La frecuencia de 13.56 MHz ha sido reservada para procesos de plasma, dada por la comisión federal de comunicaciones [28].

Para transmitir la potencia generada por la fuente es necesario una red de acople de impedancias. Este sistema permite transmitir la potencia de forma correcta y sin disipación alguna, además protege el generador de R.F. La red está compuesta por capacitores variables e inductores que se ajustan de tal forma que su impedancia sea igual a la de la carga, es decir que se produzca un acople de impedancias.

El target es bombardeado alternamente por iones y electrones presentes en la atmósfera de la cámara de vacío, provocándole desprendimiento de átomos que posteriormente se depositan sobre el sustrato (figura 1.6). La presencia de un sistema magnetrón en un sputtering R.F. permite confinar los electrones cerca del target incrementando la eficiencia de la ionización, también permite que el plasma sea menos disperso de modo que los átomos pulverizados se encuentren en una distribución homogénea dentro de la cámara de vacío, de esta manera el crecimiento es más eficiente, aumentando las velocidades de deposición de 1 a 3 nm/min aproximadamente y reduciendo las presiones de operación del sistema (≈ 1 mTorr). Esto se logra con campos eléctricos y magnéticos que son perpendiculares entre sí. Existen magnetrones cilíndricos, circulares y planos, útiles para un requerimiento específico de recubrimientos.

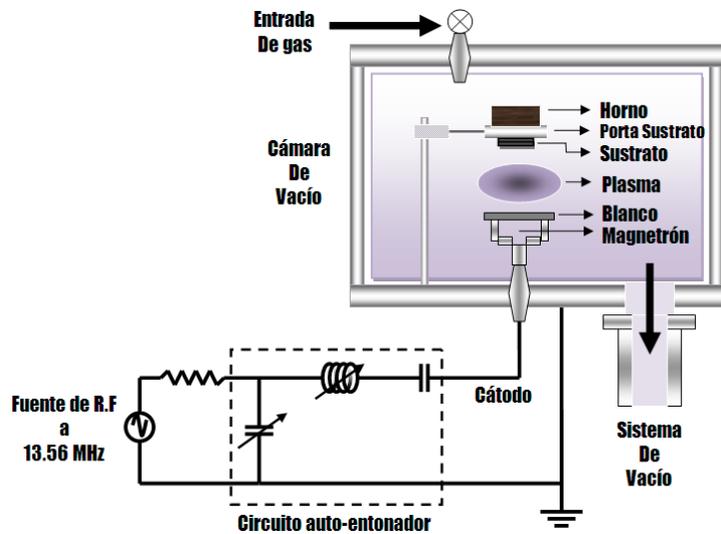


Figura 1.6: Esquema de un sistema magnetron sputtering R.F

La aplicación de campos magnéticos para mejorar la ionización data de 1936 [29], pero su uso efectivo en sistemas de sputtering es más reciente. Los magnetrones son originalmente dispositivos válvula que amplificaban señales de alta frecuencia, pero el nombre también se aplica actualmente a sistemas de sputtering ya que utiliza el mismo principio de campos eléctricos y magnéticos cruzados.

1.3.3 Sputtering Reactivo

Se realiza introduciendo en la cámara de trabajo un gas para que reaccione con los átomos desprendidos del target, de esta forma se obtiene un compuesto determinado sobre el sustrato. Esta adición de gas al sistema de pulverización catódica se utiliza para obtener principalmente óxidos, nitruros y carburos. Para que estos compuestos puedan formarse, el flujo del gas reactivo debe ajustarse y controlarse, de manera que la reacción que ocurra dentro de la cámara entre los átomos desprendidos por el sputtering del target y el gas introducido a la cámara produzcan la relación estequiometría deseada [30].

1.4 GENERALIDADES DEL DLC

Quienes lograron producir por primera vez una película de carbono aislante fueron Aisenberg y Chabot en 1970 usando la técnica de deposición de haz de iones (IBD). Ellos mostraron que esta película de carbono tenía propiedades similares al diamante natural a pesar de que presentaba una estructura predominantemente amorfa. A esta nueva estructura del carbono lo llamaron “carbono tipo diamante” (DLC), que también se le conoce como carbono amorfo tipo diamante debido a su estructura no cristalina.

El carbono tiene una excepcional capacidad de formar diferentes hibridaciones (sp^3 , sp^2 , sp^1). Dependiendo de la hibridación, el carbono puede formar estructuras de variadas geometrías con diferentes fracciones de enlaces sp^3 y sp^2 , dando lugar, tanto a estructuras cristalinas como amorfas. Algunas de las formas cristalinas conocidas del carbono son el diamante y el grafito, para las cuales se ha logrado un avanzado entendimiento tanto de su estructura como de sus propiedades [5].

Material	H [%]	Sp ³ [%]	Densidad [g*cm ⁻³]	Dureza [GPa]	Banda Gap [eV]
Diamante	0	100	3.515	100	5.5
Grafito	0	0	2.267	-	0
Carbono vítreo	0	0	1.3 - 1.55	3	0.01
Carbono evaporado	0	0	1.9	3	0.4 - 0.7
Carbono pulverizado	0	5	2.2	1	0.5
ta-C	0	80 - 88	3.1	80	2.5
a-C:H duro	30 - 40	40	1.6 - 2.2	10 - 20	1.1 - 1.7
a-C:H blando	40 - 50	60	1.2 - 1.6	< 10	1.7 - 4.0
ta-C:H	30	70	2.4	50	2.0 - 2.5

Tabla 1.1: Propiedades de distintas estructuras de carbono [5].

De igual manera, ha sido el desarrollo del estudio del carbono en su forma no cristalina, así como de las técnicas de deposición para su obtención. Algunas estructuras amorfas conocidas son: el carbono vítreo, películas de DLC, fibras de carbono, entre otras, las cuales contienen una mezcla de enlaces sp^2 y sp^3 , y presentan propiedades entre el diamante y el grafito [5, 31], tal como se muestra en la tabla 1.1.

1.4.1 Películas de DLC

En general, las películas de DLC se clasifican dependiendo de su contenido de hidrógeno, esto es, carbono amorfo libre de hidrógeno (a-C) y carbono amorfo hidrogenado (a-C:H). Para obtener las primeras, se toma como fuente de carbono únicamente un target de carbono sólido. Las segundas, se obtienen cuando la deposición es llevada a cabo usando hidrocarburos como precursores.

Las películas de DLC libre de hidrógeno se clasifican por su densidad de deposición y contenido de enlaces sp^3 . Si su densidad de deposición está alrededor de 3 g/cm^3 y su concentración de enlaces sp^3 es alta ($> 70\%$) se denominan como carbono amorfo tetraedral (ta-C), mientras que, a densidades por debajo de los 2 g/cm^3 , las películas presentan predominantemente enlaces sp^2 y son conocidas como carbono amorfo (a-C) [5].

Las películas de a-C:H contienen una cantidad significativa de hidrógeno ($\sim 50\%$), y se clasifican dependiendo de la concentración de hidrógeno en cuatro grupos:

1. a-C:H tipo polímero (PLCH), presentan la concentración de hidrógeno más elevada (40 – 50%) y pueden presentar hasta $\sim 60\%$ de enlaces sp^3 . Sin embargo, la mayor parte de los enlaces sp^3 son de tipo C-H. La dureza de estos materiales es baja ($< 10 \text{ GPa}$) por lo que se les considera blandos y poseen baja densidad [5].
2. a-C:H tipo diamante (DLCH), presentan una concentración intermedia de hidrógeno (20 – 40%). A pesar de que en forma global, el contenido de enlaces

sp^3 es más bajo en comparación con las películas de PLCH, forman más enlaces C-C con hibridación sp^3 , por lo que presentan mejores propiedades mecánicas [5].

3. Carbono amorfo tetraedral hidrogenado (ta-C:H), son una clase de DLCH para el cual es posible aumentar el contenido de enlaces C-C sp^3 manteniendo fijo el contenido de hidrógeno. Por lo tanto, la mayoría de las películas definidas en la literatura como ta-C:H son simplemente DLCHs. Sin embargo, debido a que las películas de ta-C:H presentan el mayor contenido tanto de enlaces sp^3 (~70%) como de hidrógeno ~25%, hacen que se encuentren en una categoría diferente [5].

4. a-C:H tipo grafito (GLCH), presentan un bajo contenido de hidrógeno (<20%) y tienen un alto contenido de conglomerados y enlaces sp^2 [5].

En la figura 1.7, se resume mediante un diagrama de fase ternaria todo lo anteriormente expuesto.

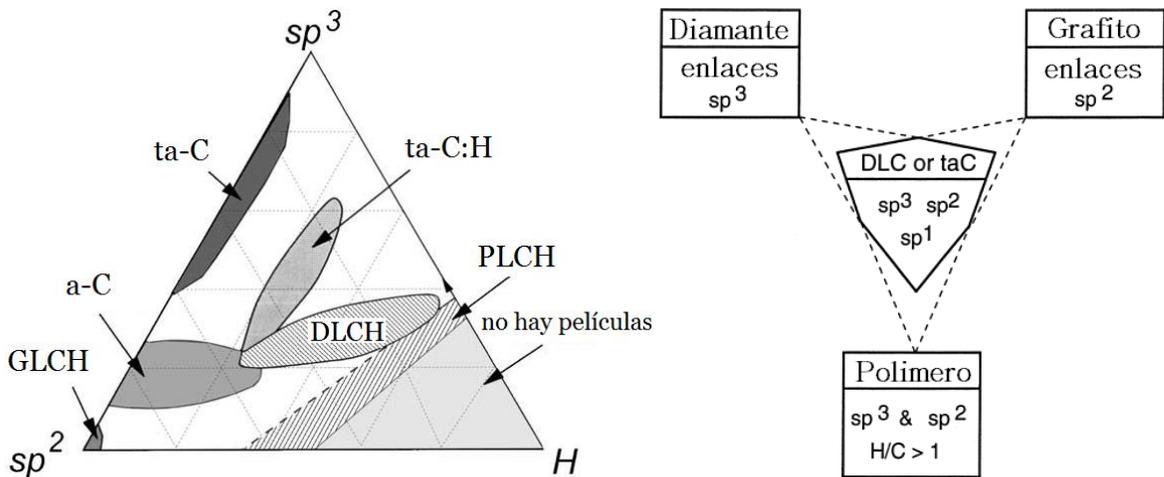


Figura 1.7: Diagrama de fase ternaria de los enlaces del carbono amorfo [5, 32].

1.4.2 Aplicaciones de los recubrimientos de DLC

Los recubrimientos de DLC usados en aplicaciones industriales se dividen en dos categorías principales, mono-capas de DLC sin dopar y películas con la adición de otros elementos. Las primeras son usadas para bajas presiones de contacto, bajos

esfuerzos cortantes y/o donde hay poca generación de calor. Algunos ejemplos se encuentran en cuchillos usados en la industria textil para cortar a través de muchas capas de fibra sintética, y dados usados en la extrusión de poliestireno en la industria del embalaje. Para aplicaciones de alto esfuerzo cortante, los recubrimientos de DLC con capas de unión interfacial y aleaciones o recubrimientos de estructuras en capas son típicamente usadas. Tales aplicaciones van desde engranajes para los controles de las aletas de aterrizaje de aeronaves, cojinetes, hasta dados de extrusión en herramientas de corte de aluminio [33]. Adicionalmente, un número de partes móviles dentro de los motores de los automóviles (por ejemplo, sistemas de inyección de motores diesel) han sido recubiertos y las tasas de desgaste han sido reducidas considerablemente [34]. También se han usado como recubrimientos antireflexión en celdas solares y ópticas de germanio y silicio, además se ha mejorado la resistencia al rayado de objetos metálicos. El DLC ha sido propuesto para aplicaciones biomédicas, tales como pernos y tornillos ortopédicos, y para superficies de apoyo de articulaciones artificiales [35]. Una de las aplicaciones más ampliamente usada es como recubrimiento de protección de las unidades de disco duro y otros dispositivos de almacenamiento magnético [36]. Las películas de DLC más blandas son ampliamente usadas para componentes, mientras que las de elevada dureza se utilizan en herramientas de corte [37].

1.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Se presentan los fundamentos teóricos de las diferentes técnicas de caracterización que se realizaron en la presente investigación. Estas se dividen en función de las propiedades que se desean analizar. Para la determinación de los espesores de las películas se realizó la técnica de perfilometría. El análisis estructural y composicional se lleva a cabo mediante espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Para encontrar las propiedades mecánicas se llevan a cabo ensayos de nanoindentación. Finalmente, se realizan ensayos de ball-on-disk para hallar las propiedades tribológicas.

1.5.1 Perfilometría

Es una técnica usada para determinar la topografía (rugosidad) de una superficie, perfiles de desgaste y en algunos casos medir el tope de parada para determinar el espesor de recubrimientos. La resolución vertical es comparable a la de un microscopio de fuerza atómica (AFM), el rango lateral tiene una resolución $< 1\mu\text{m}$ y grandes superficies (hasta 8 pulgadas) pueden ser mapeadas [38].

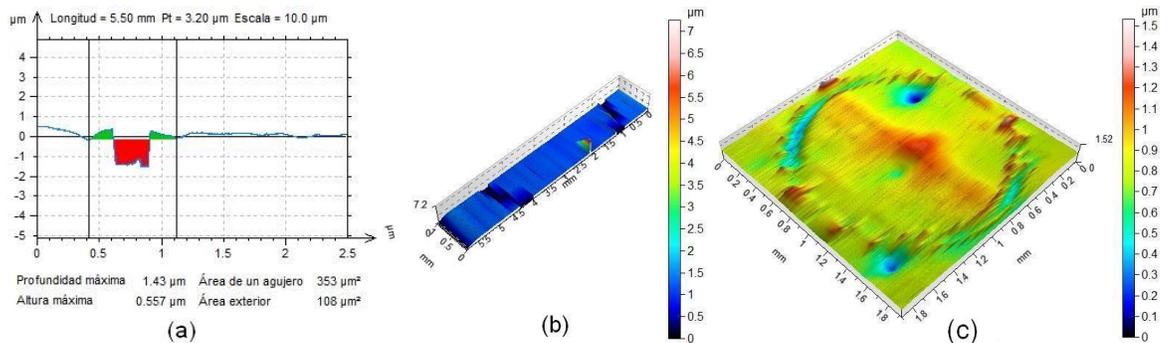


Figura 1.8: Perfilometría de desgastes realizados en este proyecto: (a) 1-D, (b) 2-D, y (c) 3-D.

Esta técnica se clasifica en dos grupos, de contacto y de no contacto. Un dispositivo muy utilizado en la perfilometría de contacto es el perfilómetro de aguja (stylus profilometer), en el cual una aguja de punta de diamante o sonda en contacto con la superficie de la muestra se mueve lateralmente para detectar y medir pequeñas variaciones verticales. La resolución lateral depende del tamaño de la sonda (radio del stylus), de la longitud y velocidad de escaneo, y de la fuerza aplicada. Las limitaciones de esta técnica se deben a que al estar en contacto con la muestra, esta puede resultar dañada si el recubrimiento es muy blando, o bien la sonda si el recubrimiento es muy duro [38]. Además, sólo se puede obtener una línea por escaneo, y dependiendo de la sofisticación del equipo es posible obtener una visualización tridimensional de la superficie, como se observa en la figura 1.8.

1.5.2 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia Infrarroja es una técnica analítica versátil y rápida para la determinación cualitativa y cuantitativa de especies moleculares de todo tipo. La

radiación infrarrojo tiene tres regiones: cercana, media y lejana; pero la más utilizada es la región media que se extiende desde los 670 a los 4000 cm^{-1} . En la espectroscopia de absorción en el infrarrojo medio se envía una radiación infrarroja de cierta intensidad que es absorbida en parte por la muestra. Esta absorción es posible dado los procesos de resonancia que se producen cuando la frecuencia del campo electromagnético de la radiación coincide con las frecuencias de vibración de las moléculas [39, 40].

La espectroscopia de IR tiene su sustento en el hecho de que las moléculas vibran a ciertas frecuencias llamados modos normales de vibración. Estos modos de vibración producen cambios en los dipolos eléctricos de las moléculas que al interactuar con el campo eléctrico de la radiación electromagnética produce el fenómeno de resonancia. Estas frecuencias son las que se pueden medir en un espectro de infrarrojo. En la espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier se envía una radiación que contiene todas las frecuencias de infrarrojo en un instante de tiempo dado [39, 40]. Un software integrado al equipo realiza la transformada de Fourier y entrega el espectro en función de la frecuencia, que es el que trae la información de las frecuencias de vibración de las moléculas. El espectro infrarrojo consiste en la relación de la transmitancia T , en función de la frecuencia, donde aquella es definida como:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (7)$$

Donde I es la intensidad transmitida por la muestra e I_0 es la intensidad incidente sobre la muestra. Un espectro de absorción en el infrarrojo, muestra cómo cambia la transmitancia en función de la frecuencia. El espectro en el infrarrojo puede ser definido también en términos de la Absorbancia que se define como:

$$A = -\ln T \quad (8)$$

1.5.3 Nanoindentación Dinámica

Es una de las técnicas más utilizadas para la determinación de las propiedades mecánicas de las películas delgadas sin necesidad de removerlas del sustrato [41, 42]. En esta prueba, la profundidad de penetración que es del orden de los nanómetros por debajo de la superficie de la muestra y la carga aplicada al indentador son medidas y registradas continuamente, con lo cual se obtienen curvas de carga y descarga en función del desplazamiento (profundidad de penetración) de las cuales se calcula el módulo elástico y la dureza para un material de muestra, basándose en la teoría del contacto mecánico y en el método de Oliver y Pharr [41].

La mayor dificultad en la prueba de nanoindentación, es la de evitar el sondeo involuntario de las propiedades del sustrato, para lo cual, se restringe la profundidad máxima de penetración a no más del 10% del espesor del recubrimiento, aunque no se cuenta con una base física que lo sustente [41, 43].

1.5.4.1 *Indentador Berkovich.*

La figura 1.10 ilustra un ensayo típico de una nanoindentación dinámica, en la cual un indentador Berkovich de diamante penetra en la película y luego es retirado mientras se mide la carga y el desplazamiento del indentador simultáneamente.

Como se observa en la figura 1.9, el comportamiento del ensayo de nanoindentación es diferente a los ensayos convencionales de compresión debido a la deformación tanto plástica como elástica al comienzo del ensayo, además, el área cambia continuamente durante la indentación, como también existe una pequeña recuperación elástica de la película. Cuando el indentador penetra en la película, ocurre tanto una deformación elástica como plástica produciéndose una huella en la película que está relacionada con la forma del indentador y que sirve para calcular la dureza. En esta figura se define h_c como la profundidad de contacto del indentador con la película bajo carga y h_s es el desplazamiento elástico de la superficie en el perímetro de contacto, por lo tanto, la medida de la

penetración h , durante la indentación $h = h_c + h_s$. La clave del análisis está en que, cuando el indentador es retirado y el desplazamiento elástico es recuperado completamente, los datos de descarga se pueden usar para obtener: el área de la huella, el módulo elástico efectivo y la dureza de la película [23].

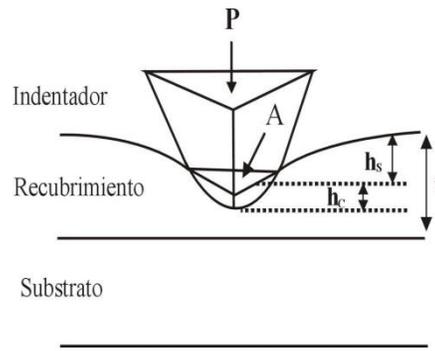


Figura 1.9: Proceso físico involucrado en la indentación de una película delgada sobre un sustrato [23].

1.5.4.2 Curva de carga – desplazamiento.

La geometría conocida del indentador permite calcular el tamaño del área de contacto (a máxima carga). El módulo elástico de la muestra se obtiene de la medición de la rigidez del contacto, el cual es la razón de cambio entre la carga y la profundidad (pendiente de la curva de descarga-desplazamiento) [23].

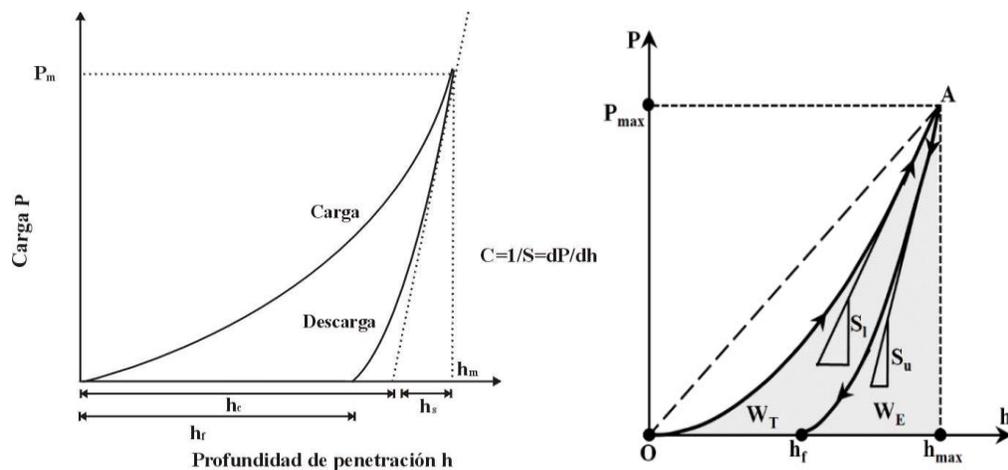


Figura 1.10: (a) Curva típica de indentación con los diferentes parámetros [23], y (b) energías involucradas en el ensayo de nanoindentación [47].

Una curva típica de carga-descarga en función del desplazamiento obtenida en este ensayo se observa en la figura 1.10, la cual también sirve para definir las cantidades involucradas en el análisis, estas son: carga máxima P_m , desplazamiento a carga máxima h_m , y la rigidez inicial de contacto película-indentador en el proceso de descarga, $S_m = dP/dh$ [23].

En el método de Oliver y Pharr se propone que la curva de descarga sigue una ley de potencia de la forma:

$$P = B(h - h_f)^m \quad (9)$$

Donde B , m y h_f se determinan por un ajuste de mínimos cuadrados de la curva experimental. La pendiente inicial S_{max} , se encuentra entonces diferenciando esta expresión y evaluando la derivada en el valor de carga y desplazamiento máximo. Esta rigidez máxima se puede relacionar con el módulo elástico efectivo de contacto mediante la ecuación:

$$S_{max} = \frac{dp}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (10)$$

E_r el módulo elástico efectivo que tiene en cuenta el efecto de la rigidez del indentador sobre la curva carga-desplazamiento y A es el área proyectada a carga máxima que depende de h_c . El módulo efectivo está dado por la ecuación:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_f^2}{E_f} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (11)$$

E_f y ν_f es el módulo elástico y el coeficiente de Poisson de la película y E_i y ν_i es el módulo elástico y el coeficiente de Poisson para el indentador, con $E_i = 1140$ GPa y $\nu_i = 0.07$ [23].

Para evaluar el área de contacto a una carga máxima durante la nanoindentación de una película delgada, el valor de h_c es establecido a partir de la ecuación:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon P_{max} / S_{max} \quad (12)$$

Esta ecuación se basa en los resultados obtenidos por Oliver y Pharr dónde los parámetros obtenidos por la ley de potencias para distintos materiales sugiere que la punta del indentador Berkovich se puede modelar por un paraboloides de revolución y por lo tanto $\varepsilon = 0.75$. Una vez se obtiene el valor de h_c se puede calcular el área de contacto a partir de la geometría del indentador y así establecer los valores de dureza y el módulo de elasticidad usando las ecuaciones anteriores

1.5.4 Ball on disk

Es un ensayo de deslizamiento con o sin lubricación, con el cual se puede obtener el coeficiente de fricción de un material. Este tipo de ensayos generalmente se realizan en un ambiente con humedad controlada y en algunos casos con temperatura variable de la muestra. Los equipos más utilizados en este tipo de caracterización son los basados en punta sobre disco giratorio –Pin on disk– y bola sobre disco giratorio –ball on disk–. En estos equipos la muestra es plana y está sujeta en un portamuestras que gira a velocidad constante, el contracuerpo o par tribológico puede ser una bola fija que se apoya sobre la muestra y describe un círculo de diámetro fijo, por lo que el ensayo se lleva a cabo sobre una pista de deslizamiento circular generada por las múltiples vueltas que el par tribológico da por el mismo lugar. Durante todo el ensayo, la carga normal y la velocidad se mantienen constantes, mientras que la fuerza tangencial de fricción se mide constantemente con un sensor, con lo cual se registra y representa el coeficiente de fricción como el cociente de la fuerza de fricción entre la carga normal a lo largo del tiempo [18]. En la figura 1.11, se muestra la curva típica del coeficiente de fricción μ , que se obtiene con este ensayo, en la cual se ilustra las diferentes etapas que se analizan, las cuales se detallan en el capítulo de análisis de resultados.

El material del par tribológico puede ser de metales como el acero, cerámicas como la alúmina (Al_2O_3) y cermets (WC-Co).

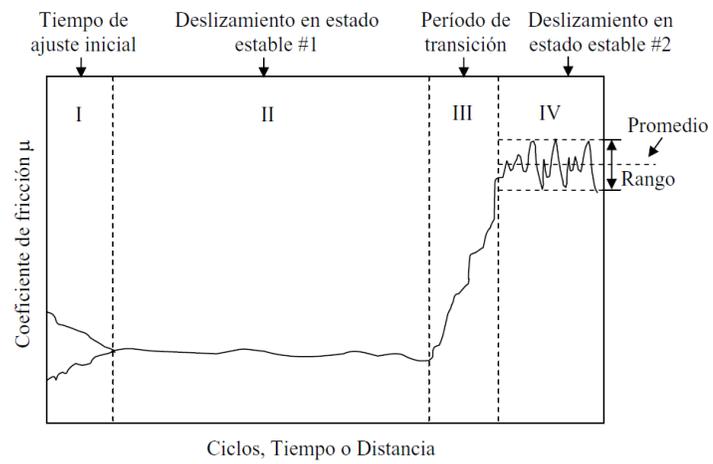


Figura 1.11: Curva típica del coeficiente de fricción μ , en función del tiempo, distancia recorrida o número de ciclos [18].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se detalla el método experimental llevado a cabo, desde la preparación de los sustratos hasta las respectivas caracterizaciones realizadas a los recubrimientos de DLC, obtenidos mediante la técnica de pulverización catódica R.F asistida por campo magnético.

2.1 PREPARACIÓN DE LOS SUSTRATOS

Los sustratos utilizados fueron de silicio y acero H13. El silicio es adquirido en forma de oblea con orientación cristalográfica (100), la cual es fracturada con un cortafrío para poder obtener los sustratos del tamaño deseado, figura 2.2 (a).

Los sustratos de acero H13, se obtienen a partir de una barra de este acero de 50 cm de longitud y 0.75 cm de diámetro. La barra se corta a espesores de 0.5 cm para usarlos como sustratos y estos son tratados térmicamente para aumentar su dureza a valores de alrededor de 5 GPa. La curva utilizada del tratamiento térmico se puede ver en la fig. 2.1.

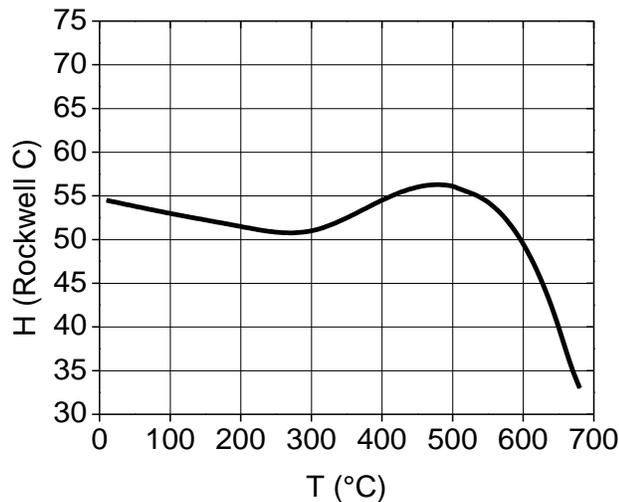


Figura 2.1: Curva típica de la temperatura de revenido del acero AISI H13.

Luego, a los sustratos de acero se les realizó un pulido tipo espejo, que consiste en pasar los aceros por lijas de diferentes calibres desde 300 a 1000, y finalmente un pulido con una suspensión en agua de polvo de alúmina de 0,5 μm de tamaño de grano. Esto se hizo con el fin de eliminar todo tipo de impurezas y óxidos, además de crear una superficie uniforme para que haya una buena adherencia del recubrimiento al sustrato. En la figura 2.2 se puede observar los sustratos utilizados en este trabajo.

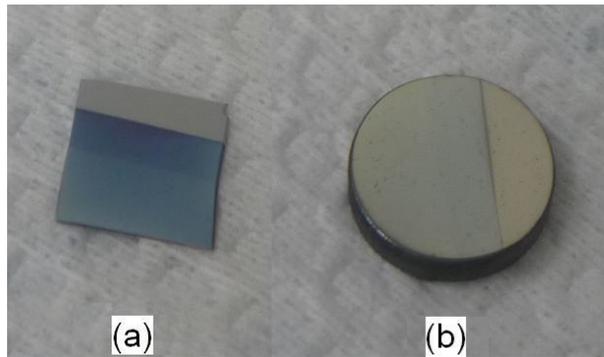


Figura 2.2: Imagen óptica de los sustratos (a) silicio, (b) acero H13.

Los sustratos de silicio y acero H13, se limpiaron antes del crecimiento de las películas en un baño de alcohol isopropílico (2-propanol) a una temperatura de 83°C por un tiempo de 10 min antes de la evaporación total del alcohol. Luego se sometieron a ultrasonido en un baño respectivo de acetona y agua destilada por un tiempo de 10 minutos a temperatura ambiente. Finalmente, se retiran los sustratos del vaso de precipitado y son secados con una pistola de aire caliente.

2.2 CRECIMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS

Tanto las capas intermedias como los recubrimientos de DLC se crecieron en el equipo Balzers BAE 250 (figura 2.3), con el que cuenta el Laboratorio de Física de Bajas Temperaturas –FISBATEM– de La Universidad del Cauca.

Este equipo cuenta con una cámara de vacío de acero en forma de campana, en la cual se lleva a cabo todo el proceso de deposición (figura 2.3 (a)). El primer paso que se realiza es producir un alto vacío en la cámara de vacío, lo que se

logra mediante dos bombas conectadas en serie, una mecánica que alcanza un vacío de hasta 5×10^{-2} mbar y una turbomolecular que llega a un vacío máximo de 1×10^{-5} mbar. Para medir dichas presiones, el equipo cuenta con dos manómetros pirani y un lector de presión en el que se observa la presión a la que se encuentra la cámara de vacío (figura 2.3 (c)).

Alrededor de treinta minutos tarda el equipo en alcanzar una presión de vacío estable y óptima para el proceso de sputtering. Luego, si se debe incrementar la temperatura de los sustratos a recubrir por encima de la temperatura ambiente, se enciende la fuente de corriente, la cual calienta el horno y controla su temperatura dependiendo de la intensidad de corriente suministrada (figura 2.3 (g)). El horno puede alcanzar una temperatura cercana a los 1000 °C.

Cuando la temperatura deseada en el horno se estabiliza, se procede a ingresar el gas inerte mediante la apertura de una válvula hasta alcanzar una presión de alrededor de 4×10^{-2} mbar, con la cual es posible generar un plasma luminiscente al encender la fuente de ignición. Inmediatamente después de haber encendido el plasma se procede a alcanzar la presión de trabajo por medio de la válvula. Además, para realizar sputtering reactivo en la cámara de vacío, se debe ingresar un gas reactivo, lo cual se hace a través de un controlador de flujo automático o fluxómetro (figura 2.3 (h)) de marca MKS. Este dispositivo permite controlar el flujo de masa a la cámara, de hasta 20 centímetros cúbicos estándar por minuto (o sccm por sus siglas en inglés) de nitrógeno molecular. El control de los fluxómetros se hace mediante un dispositivo digital MKS 247 de cuatro canales (figura 2.3 (f)).

La fuente de ignición del plasma con la que cuenta el equipo es un generador de radiofrecuencia RFX 600^a (figura 2.3 (e)) de la marca Advanced Energy, que alcanza una potencia máxima de 600 W. Para asegurar que toda la potencia aplicada por la fuente se encuentre en el target y poder desprender la mayor cantidad de átomos posibles, se utilizó un sintonizador o red de acople de impedancias ATX 600 (figura 2.3 (d)) de la misma empresa, Advanced Energy.

Este consiste de dos servomotores que mueven un conjunto de capacitores variables y permiten sintonizar el generador para que se disipe la menor cantidad de energía posible. El generador de R.F, dispone de un despliegue que permite verificar la potencia suministrada, la potencia aplicada al target y la potencia reflejada. Es importante tener en cuenta antes de empezar el crecimiento de cualquier recubrimiento que se debe alcanzar el acople de impedancias, el cual se logra cuando la potencia reflejada es de 0 Watts.



Figura 2.3: Sistema magnetrón sputtering Balzers BAE 250. (a) Cámara de vacío, (b) controlador de temperatura, (c) indicador de presión del manómetro Pirani, (d) red de acople de impedancias, (e) fuente R.F, (f) controlador digital de los fluxómetros, (g) fuente de corriente y (h) controladores de flujo o fluxómetros.

2.2.1 Deposición de capas intermedias.

El objetivo de la deposición de una capa intermedia es la de mejorar la adherencia entre el recubrimiento deseado y el sustrato, para lo cual, unos pocos nanómetros de espesor resulta ser suficiente. Entre los materiales empleados y que mejores resultados ha dado para mejorar la adherencia del DLC sobre sustratos de acero

se encuentra el silicio, esto es, el sistema bicapa: sustrato de acero-silicio-DLC. Ya que en sistemas multicapas los mejores resultados se obtienen realizando la serie: sustrato de acero-titanio-nitruro de titanio-carbonitruro de titanio-carburo de titanio-DLC [44].

La capa intermedia se depositó en una atmósfera de argón sobre todos los sustratos de silicio y acero H13 a partir de un target de silicio con una pureza del 99,99%, en forma de disco con un diámetro de 2 pulgadas y un espesor de 0.5 cm (figura 2.4 (b)), introduciendo en la cámara de vacío dos sustratos por deposición, esto es, un sustrato de silicio y un sustrato de acero, empleando los mismos parámetros de crecimiento, como son: temperatura de los sustratos, distancia target-sustrato, potencia aplicada al target, presión en la cámara de vacío y tiempo de crecimiento. Tales parámetros se detallan en la tabla 2.1.

PARÁMETRO	VALOR
Presión	4×10^{-2} mbar
Potencia aplicada	50 W
Distancia target-sustrato	~ 5 cm
Tiempo de deposición	10 min

Tabla 2.1: Parámetros de deposición de las capas intermedias de silicio, crecidas a temperatura ambiente y en una atmósfera de argón.

2.2.2 Deposición de los recubrimientos de DLC.

Con los sustratos ya recubiertos con una fina capa de silicio se procede a depositar las capas de DLC, a partir de un target de grafito en forma de disco de alta pureza (99.999%) con un diámetro de 2 pulgadas y un espesor de 0.5 cm (figura 2.4 (a)), variando la potencia aplicada y el flujo de CH₄ en la cámara de vacío (tabla 2.2), y manteniendo los demás parámetros de deposición constantes (tabla 2.3).

Se ingresan dos sustratos a la cámara de vacío, uno de silicio y el otro de acero (figura 2.4 (c)). Al sustrato de silicio se le realiza una máscara para producir un

escalón, con el que luego es posible determinar el espesor de los recubrimientos y calcular la tasa de depósito.

Sustrato		Flujo de metano [sccm]	Presión total $P_{Ar}+P_{CH_4}$ [mbar]	Potencia aplicada [Watts]
Silicio	Acero H13			
Si-50X0	A-50X0	0	$0.5 \cdot 10^{-2}$	50
Si-50X4	A-50X4	4	$2.0 \cdot 10^{-2}$	
Si-50X8	A-50X8	8	$2.9 \cdot 10^{-2}$	
Si-50X12	A-50X12	12	$4.6 \cdot 10^{-2}$	
Si-80X0	A-80X0	0	$0.5 \cdot 10^{-2}$	80
Si-80X4	A-80X4	4	$2.3 \cdot 10^{-2}$	
Si-80X8	A-80X8	8	$5.0 \cdot 10^{-2}$	
Si-80X12	A-80X12	12	$6.0 \cdot 10^{-2}$	

Tabla 2.2: Presiones y flujo de metano para las deposiciones de los recubrimientos a una potencia de 50 Watts y 80 Watts.

PARÁMETRO	VALOR
Presión de Argón	$0.5 \cdot 10^{-2}$ mbar
Tiempo de deposición	90 min
Temperatura de los sustratos	100 °C
Distancia target-sustrato	~ 4.5 cm

Tabla 2.3: Parámetros que se mantuvieron constantes durante todo el proceso de deposición de los recubrimientos de DLC.

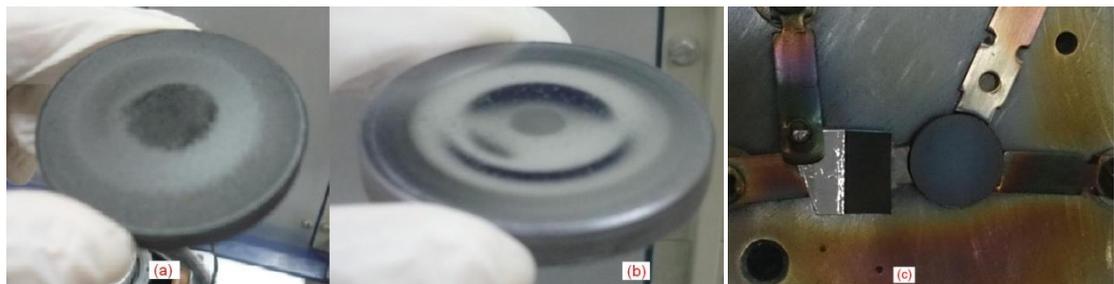


Figura 2.4: Blancos empleados para la deposición de los recubrimientos (a) grafito y (b) Silicio. (c) Sustratos con recubrimiento, silicio (izquierda) y de acero H13 (derecha).

2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

2.3.1 Determinación de los espesores y tasa de desgaste.

Se utilizó un perfilómetro KLA Tencor D-120, con una resolución de 10 Å hasta 100 μm (figura 2.5), perteneciente al Laboratorio de Recubrimientos Duros y aplicaciones industriales –RDAI– de la Universidad del Valle.

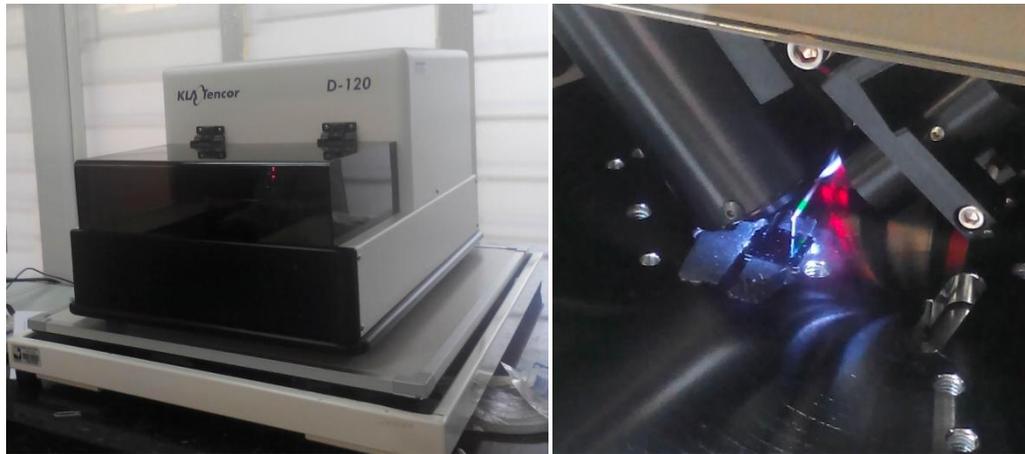


Figura 2.5: Perfilómetro KLA Tencor D-120.

Para llevar a cabo este ensayo, se proceden a limpiar las probetas de DLC depositadas sobre sustratos de silicio inmediatamente antes de iniciar la prueba con alcohol isopropílico. Luego se colocan las probetas en el portamuestras y se baja la tapa del equipo con el fin de evitar que ruido e impurezas interfieran durante el ensayo. Finalmente, se ingresan al software Alphastep los parámetros mostrados en la tabla 2.4.

PARÁMETRO	VALOR
Fuerza aplicada al stylus	5 mg
Velocidad lineal	0.1 mm/s
Longitud de escaneo	2.5 mm
Rango	100 μm

Tabla 2.4: Parámetros con los que se realizó el ensayo de perfilometría.

2.3.2 Caracterización estructural y composicional.

Para poder identificar el tipo de enlaces presentes en los recubrimientos de DLC, se llevó a cabo el ensayo de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), en modo dispersivo, en el laboratorio de espectroscopía de la Universidad del Valle. El espectrómetro utilizado fue un SHIMADZU IR AFFINITY-1, figura 2.6, el cual posee una resolución máxima de $0,4 \text{ cm}^{-1}$.



Figura 2.6: Equipo IR AFFINITY-1.

Para llevar a cabo este ensayo, se procede a colocar el accesorio de la figura 2.6 (b y c), el cual permite al equipo realizar las mediciones en modo dispersivo, que es el adecuado para muestras sólidas. Luego, se calibra la intensidad que le llega a la muestra mediante el tornillo micrométrico que se observa en la figura 2.6 (c), asegurándose de que le llegue la máxima posible, y se procede a tomar un espectro base (background) de una muestra de silicio sin recubrir, para asegurar que los espectros que se toman, son únicamente de los recubrimientos, ya que a estos se les resta (se quita) el espectro base obtenido. Finalmente, se mide la absorbancia en el rango entre $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, tomando 250 barridos por muestra.

2.3.3 Caracterización morfológica.

La caracterización morfológica se llevó a cabo con el perfilómetro de la figura 2.5, ya que este cuenta con una resolución comparable a la de un microscopio de

fuerza atómica (AFM). Con este fue posible obtener imágenes en 2 y en 3 dimensiones, tomando de a 6 perfiles por muestra.

2.3.4 Caracterización mecánica.

Esta caracterización se llevó a cabo mediante un sistema de nanoindentación IBIS (figura 2.7), de la compañía FISCHER-CRIPPS Laboratories, perteneciente al Laboratorio de Tribología y Superficies de la Universidad Nacional de Colombia - sede Medellín.

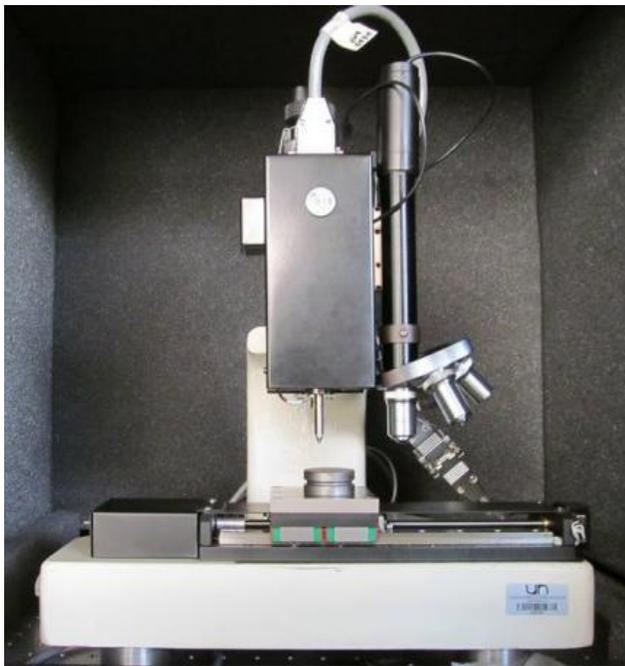


Figura 2.7: Sistema de nanoindentación IBIS, con el que se llevó a cabo la caracterización mecánica de los recubrimientos.

Para dar inicio al ensayo, con el fin de evitar algún tipo de movimiento o vibración de las muestras, y que estas queden totalmente horizontales a la superficie, se fijan a un porta-muestras con silica fundida. Luego se calibra el instrumento con una muestra patrón con la que cuenta el equipo, y se procede a ingresar los parámetros que se detallan en la tabla x, en el software del nanoindentador. Finalmente, se realizan 15 indentaciones por muestra en diferentes zonas con el fin de obtener mediciones lo más precisas posibles.

2.3.5 Caracterización tribológica.

Se realizó un ensayo de fricción sin lubricantes mediante un equipo de bola sobre disco giratorio – ball on disk –. El equipo utilizado fue un tribómetro CSEM INSTRUMENTS (figura 2.8) perteneciente al Laboratorio de recubrimientos duros y aplicaciones industriales – RDAI – de la Universidad del Valle.



Figura 2.8: Tribómetro con el que se realizó el ensayo de ball on disk.

El laboratorio dispone de un cuarto con control de temperatura y humedad relativa (parámetros que normalmente se tienen en cuenta en la prueba realizada). Durante todo el ensayo la temperatura y la humedad relativa registradas fueron de 20°C y 36% respectivamente. El material del par tribológico disponible fue de alúmina (Al_2O_3). Antes de empezar el ensayo, con el fin de retirar alguna contaminación que pudiera estar presente en las superficies a evaluar, se procedió a limpiar tanto la bola de alúmina como los recubrimientos de DLC crecidos sobre los sustratos de acero H13 frotando alcohol isopropílico con un copo de algodón.

Luego, se sujetó el sustrato recubierto a un portamuestras de tal manera que la muestra no rote durante el ensayo, posteriormente la bola de alúmina de 6 mm de diámetro se apoya sobre la muestra, y con un nivel se verifica que se encuentren horizontalmente.

Finalmente se ingresan en el software InstrumX (V 4.2) los parámetros que se detallan en la tabla 2.5, con los cuales se procede a iniciar el ensayo y que tienen una duración promedio de alrededor de 30 min por muestra.

PARÁMETRO	VALOR
Carga aplicada	1 N
Radio del surco	3 mm
Velocidad lineal	5 cm/s
Distancia recorrida	100 m

Tabla 2.5: Parámetros con los que se realizó el ensayo de ball on disk.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se analizan los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas a los recubrimientos de DLC, crecidos sobre sustratos de Si (100) y aceros H13. Tanto la caracterización estructural como morfológica se llevaron a cabo sobre los recubrimientos depositados sobre sustratos de Si, y las caracterizaciones mecánicas y tribológicas se realizaron sobre los recubrimientos depositados sobre los sustratos de acero H13.

3.1 ESPESOR DE LOS RECUBRIMIENTOS

Se realizó un ensayo de perfilometría a cada una de las probetas depositadas sobre sustratos de silicio con el perfilómetro de la figura 2.5, para determinar los espesores de los recubrimientos y calcular la velocidad de depósito del proceso. En la figura 3.1, se observa la forma de un perfil obtenido. Este perfil se obtiene de un escalón realizado en la etapa de crecimiento de las películas al sobreponer un pedazo de silicio sobre los sustratos. Los perfiles encontrados para los demás recubrimientos son similares en forma, pero varían en la magnitud del espesor, los cuales se detallan en la tabla 3.1.

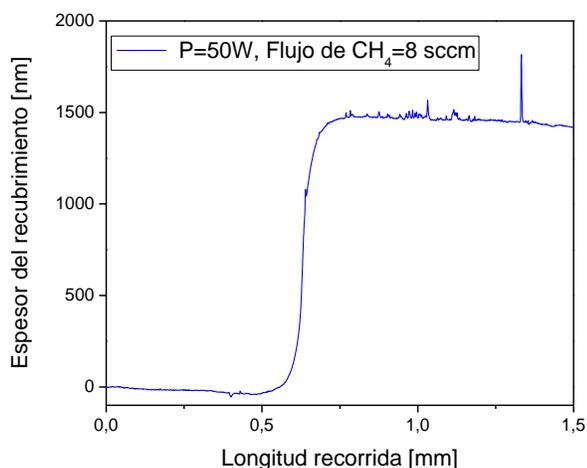


Figura 3.1: Perfil obtenido por perfilometría a uno de los recubrimientos.

PROBETA	POTENCIA [w]	FLUJO DE CH4 [sccm]	ESPESOR PROMEDIO [nm]	VELOCIDAD DE DEPOSITO [nm/min]
Si-50X0	50	0	246	2.7
Si-50X4		4	809	9.0
Si-50X8		8	1530	17.0
Si-50X12		12	2010	22.3
Si -80X0	80	0	318	3.5
Si -80X4		4	1480	16.4
Si -80X8		8	1802	20.0
Si -80X12		12	2096	23.3

Tabla 3.1: Espesores promedio de los recubrimientos obtenidos.

En la tabla 3.1 se observa un valor promedio de los espesores obtenidos, debido a que por cada probeta se realizó un total de 4 perfiles, con los cuales se verificó que no hubieran variaciones significativas entre ellos y luego se promediaron. La velocidad de deposición se obtuvo de dividir el espesor promedio de cada recubrimiento entre el tiempo que tardó el proceso, es decir 90 minutos. Se observa, de los resultados de las películas crecidas sin flujo de metano, que la velocidad de depósito aumenta alrededor de un 23% al aumentar la potencia aplicada. Este resultado se debe a que al aumentar la potencia sobre el blanco, crece la tasa de pulverización de átomos de carbono debido a un aumento en la energía de impacto de los iones de argón. De otro lado, para una potencia fija se observa también que la tasa de depósito crece con el aumento del flujo de metano, con lo cual es posible obtener un recubrimiento de 1µm en una hora a una potencia de 80 Watts y 4 sccm de metano, este comportamiento ya ha sido reportado en [45, 46].

3.2 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

Mediante el perfilómetro de la figura 2.5, el cual posee una resolución comparable a la de un microscopio de fuerza atómica (AFM), se obtuvieron perfiles bidimensionales y tridimensionales de la superficie, figuras 3.2 – 3.9.

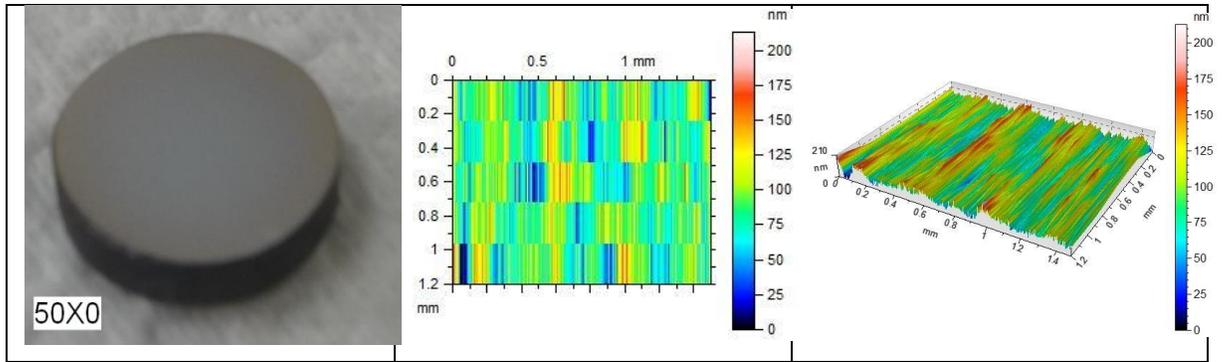


Figura 3.2: Morfología del recubrimiento 50X0. (a) Imagen óptica, (b) perfil 2D, y (c) perfil 3D.

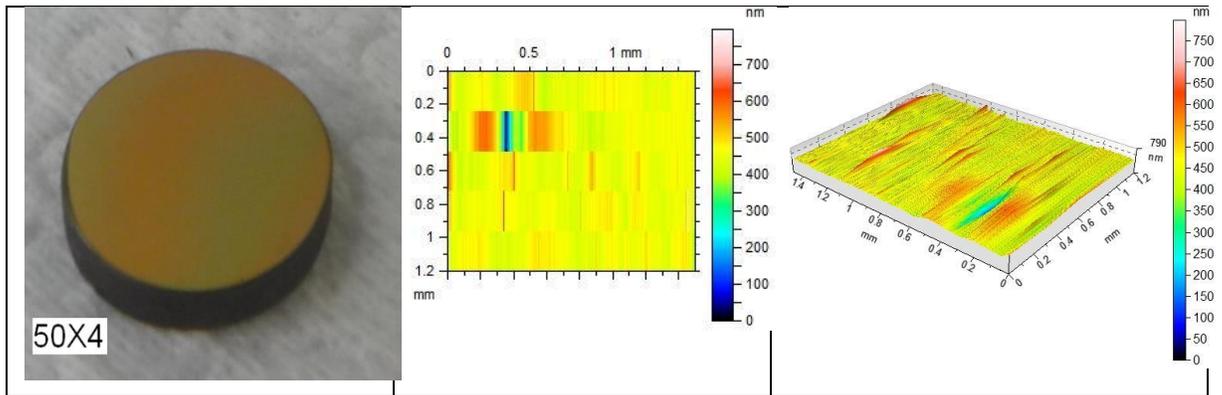


Figura 3.3: Morfología del recubrimiento 50X4. (a) Imagen óptica, (b) perfil 2D, y (c) perfil 3D.

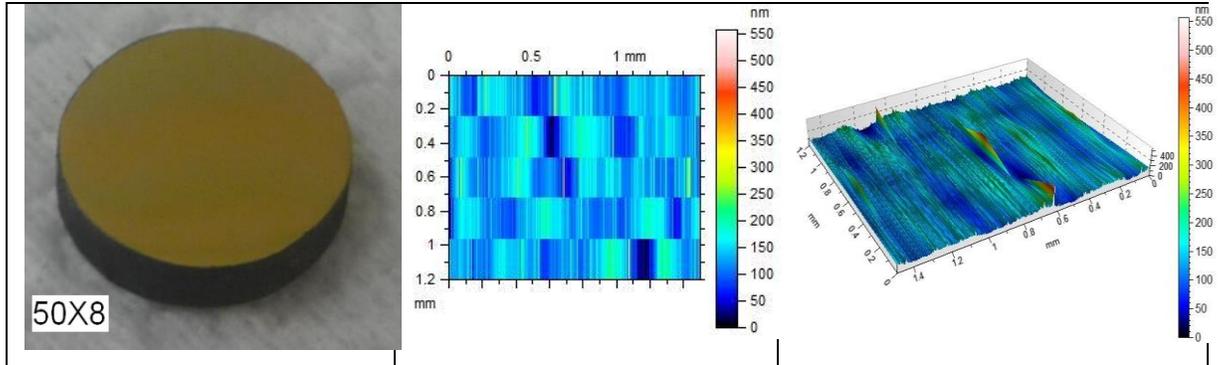


Figura 3.4: Morfología del recubrimiento 50X8. (a) Imagen óptica, (b) perfil 2D, y (c) perfil 3D.

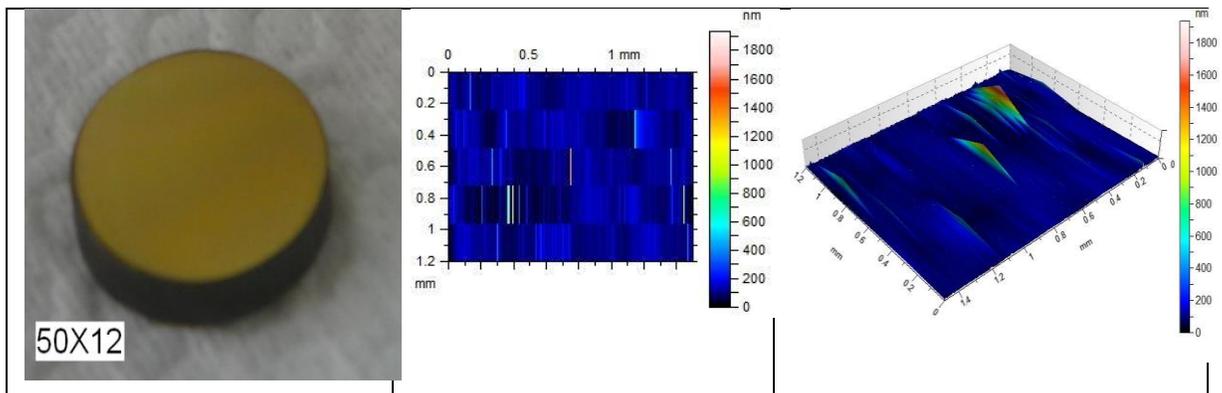


Figura 3.5: Morfología del recubrimiento 50X12. (a) Imagen óptica, (b) perfil 2D, y (c) perfil 3D.

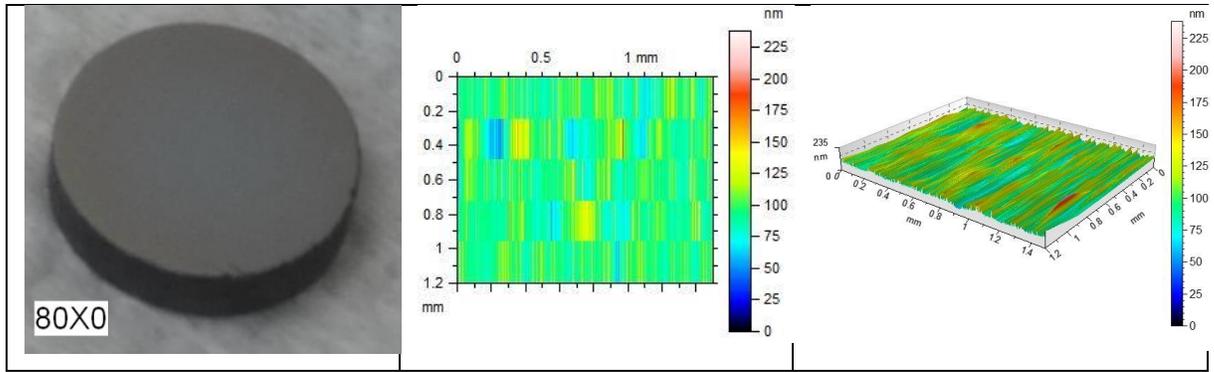


Figura 3.6: Morfología del recubrimiento 80X0. (a) Imagen óptica, (b) perfil 2D, y (c) perfil 3D.

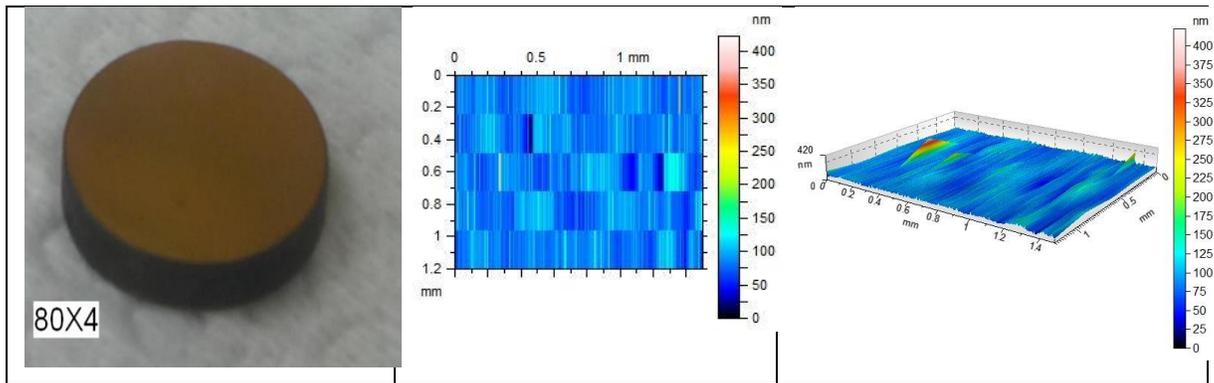


Figura 3.7: Morfología del recubrimiento 80X4. (a) Imagen óptica, (b) perfil 2D, y (c) perfil 3D.

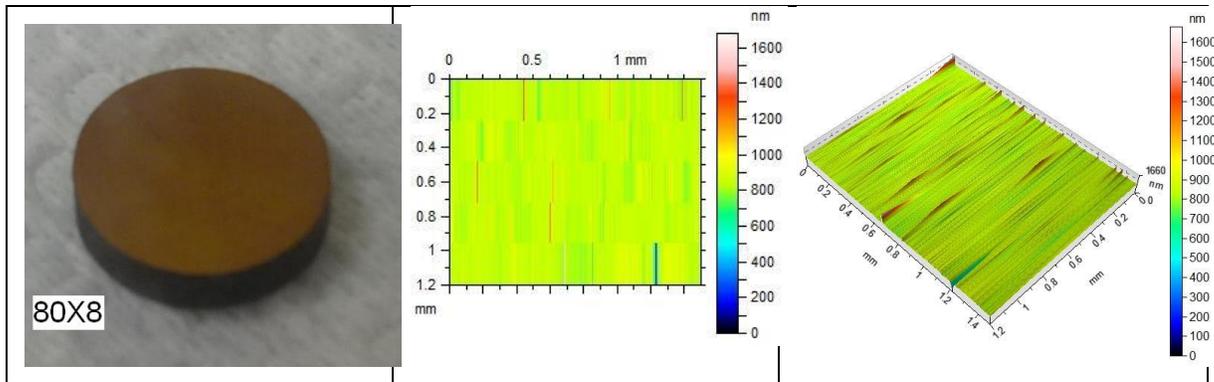


Figura 3.8: Morfología del recubrimiento 80X8. (a) Imagen óptica, (b) perfil 2D, y (c) perfil 3D.

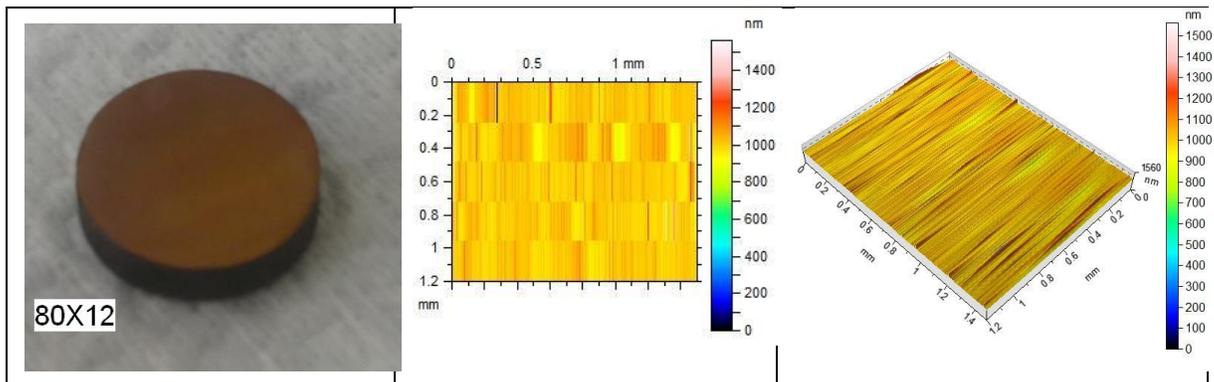


Figura 3.9: Morfología del recubrimiento 80X12, (a) imagen óptica, (b) perfil 2D, y (c) perfil 3D.

Los perfiles se trazaron en un área de 1,2X1,5 mm², con los cuales se obtuvieron los valores de rugosidad que se detallan en la tabla 3.2, que son los valores arrojados por el software del perfilómetro a partir de la siguiente ecuación:

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{A} \iint_A z^2(x, y) dx dy} \quad (13)$$

Donde S_q, es la desviación típica de la distribución de altura, o rugosidad de la superficie RMS, de acuerdo a la norma ISO 25178.

PROBETA	POTENCIA [w]	FLUJO DE CH4 [sccm]	RUGOSIDAD, S _q [nm]
A-50X0	50	0	28,4
A-50X4		4	43,6
A-50X8		8	37,5
A-50X12		12	83,4
A-80X0	80	0	18,0
A-80X4		4	18,4
A-80X8		8	57,5
A-80X12		12	49,4

Tabla 3.2: Rugosidad de la superficie de los recubrimientos obtenidos.

3.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y COMPOSICIONAL

La caracterización estructural se llevó a cabo mediante espectroscopía IR con transformada de Fourier, con la cual, se pudo determinar los enlaces de C-H presentes en los recubrimientos, así como también, el tipo de hibridaciones (sp² y sp³) de acuerdo a lo reportado en la literatura.

En la figura 3.11(a) y 3.12 (a), se observan los espectros IR obtenidos de todas las capas delgadas (en segunda derivada), los cuales coinciden con los reportados en otras investigaciones, figura 3.10 (a). Es común derivarlos debido a que con ello es posible observar con mejor resolución los modos de vibración de los diferentes enlaces y sus hibridaciones que caracterizan a los materiales de carbono amorfo hidrogenado, ya que en el espectro IR sin derivar se observan los modos de

vibración como si fueran una sola banda, en particular los picos de absorbancias que se encuentran alrededor de los 3000 cm^{-1} en donde se localizan las diferentes hibridaciones de los enlaces C-H de interés en los recubrimientos de DLCH. Se debe tener presente que al realizar la segunda derivada se pasa a analizar los valles (puntos mínimos) en lugar de los picos, tal como se observa en la figura 3.10 (b).

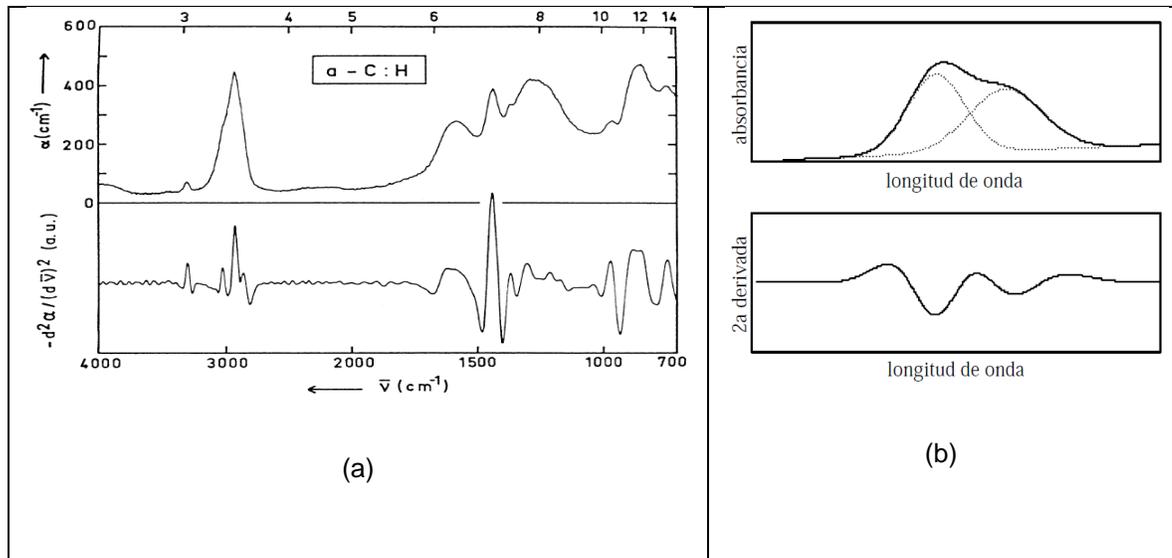


Figura 3.10: (a) Espectro de absorbancia IR típico de una muestra de DLCH y su segunda derivada, (b) Resolución de dos bandas solapadas a través de la segunda derivada [5].

Los espectros de absorción de IR en el rango medio obtenidos muestran los picos característicos de los recubrimientos de carbono amorfo hidrogenado, los cuales consisten de modos stretching C-H en el rango $2800 - 3300\text{ cm}^{-1}$, modos C-C y modos bending C-H por debajo de 2000 cm^{-1} . Los modos stretching C-H se descomponen en tres regiones, los modos $sp^1 \equiv C - H$ centrados en 3300 cm^{-1} , los modos $sp^2 = C - H_n$ en el rango $2975 - 3085\text{ cm}^{-1}$, y los modos $sp^3 - C - H_n$ en el rango $2850 - 2955\text{ cm}^{-1}$ [5].

Teniendo en cuenta lo anterior y en base a la tabla 3.3, la cual es una recopilación detallada, un estándar para identificar los modos de vibración de estructuras de carbono amorfo hidrogenado, realizada por Robertson y Dischler [5], se identificaron los diferentes modos de vibración de los recubrimientos obtenidos.

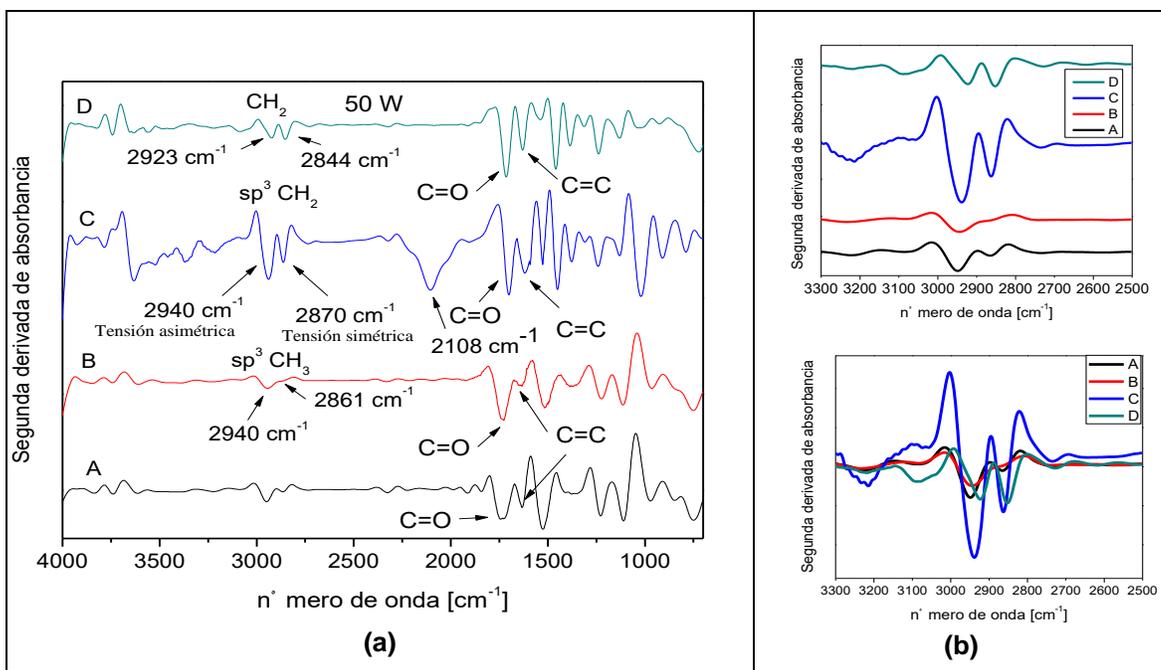


Figura 3.11: (a) Espectros IR en segunda derivada (P=50W), (b) modos stretching C-H en el rango 3300-2500 cm⁻¹. A, B, C y D hacen referencia a los flujos de metano 0, 4, 8 y 12 sccm respectivamente.

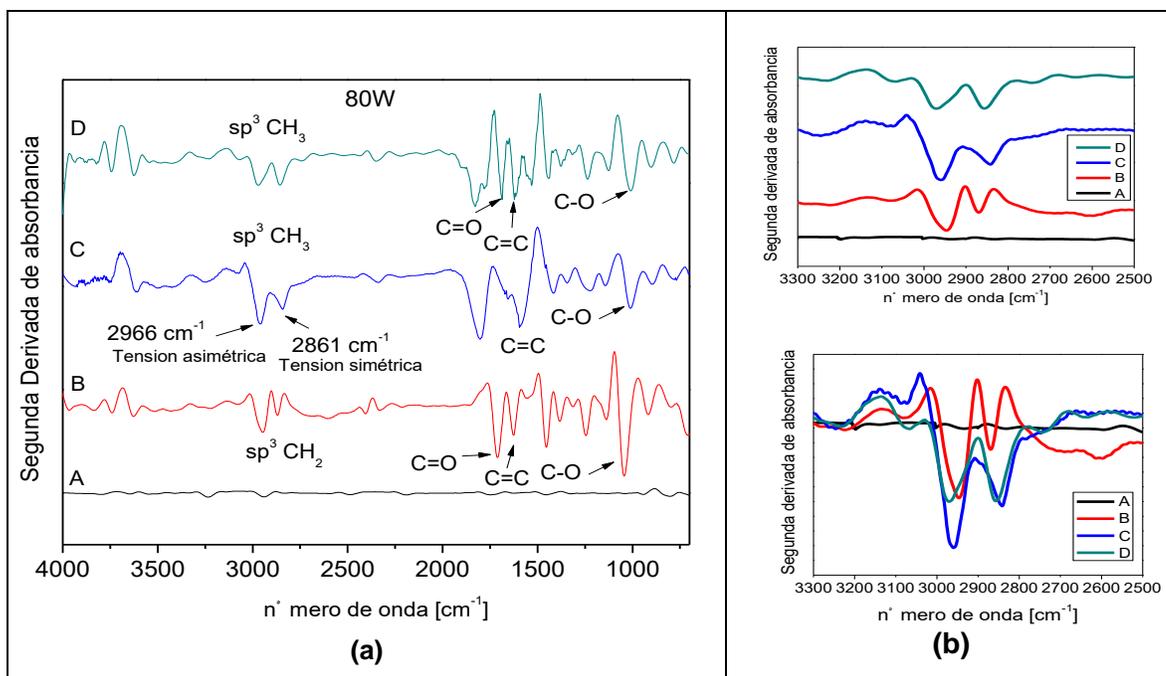


Figura 3.12: (a) Espectros IR en segunda derivada (P=80W). (b) modos stretching C-H en el rango 3300-2500 cm⁻¹. A, B, C y D hacen referencia a los flujos de metano 0, 4, 8 y 12 sccm respectivamente.

Identificación	Número de onda [cm ⁻¹]	Configuración	Enlaces	*Olefínico o aromático	Simétrico o antisimétrico
1	3300	Sp1	CH		
2	3085	Sp2	CH2	Olefínico	A
3	3035 - 3045	Sp2	CH	Aromático	
4	2990 - 3000	Sp2	CH	Olefínico	S
5	2975	Sp2	CH2	Olefínico	S
6	2955	Sp3	CH3		A
7	2920	Sp3	CH2		A
	2920	Sp3	CH		
8	2885	Sp3	CH3		S
9	2850 - 2855	Sp3	CH2		S
Enlaces C-C					
10	2180	Sp1			
11	1640	Sp2		Olefínico	
12	1580	Sp2		Aromático	
13	1515	Sp2/Sp3			S
Enlaces C-H					
14	1480	Sp3	CH3		A
15	1450	Sp3	CH2		A
16	1430	Sp2	CH	Aromático	
17	1415	Sp2	CH2	Olefínico	
18	1398 - 1375	Sp3	(CH ₃) ₃ -CH ₃		S
Enlaces C-C					
19	1300 - 1270	Sp2/Sp3			
20	1245	Sp2/Sp3			

Tabla 3.3: Modos de vibración. *Olefínico: estructura con doble enlace. Tomada de Dischler y Robertson [5].

Muestra	Número de onda [cm ⁻¹]	Enlace identificado	Muestra	Número de onda [cm ⁻¹]	Enlace identificado
50X12	3092	2	80X12	3269	1
	2922	7		3084	2
	2844	9		2970	5
	1642	11		2853	9
			1642	11	
50X8	3352	1	80X8	3263	1
	3057	3		3089	2
	2940	6		2966	5
	2870	8		2861	9
	2108	10		1642	11
	1642	11			
50X4	3074	2	80X4	3084	2
	2940	6		2943	6
	2861	9		2864	9
	1642	11		1642	11
50X0	2942	6	80X0	Transparente al IR	
	2860	9			
	1642	11			

Tabla 3.4: Modos de vibración de los recubrimientos de esta investigación.

En la figura 3.11 (b), se puede observar el espectro “A”, correspondiente al recubrimiento depositado sin flujo de metano, y a pesar de ello muestra actividad en la zona de interés característica de los DLCH, evidenciando contaminación por CH₄ en el reactor del equipo de Sputtering, lo cual afectó en gran medida las propiedades investigadas, en particular sus propiedades mecánicas, como se verá más adelante. Caso contrario ocurrió con el espectro “A” de la figura 3.12, el cual, como se esperaba, no muestra modos de vibración. Otro hecho atípico que se presentó fue el pico intenso a 2108 cm⁻¹ correspondiente al enlace C≡C con hibridación sp¹, en el recubrimiento 50X8 (figura 3.11 “C”).

De las figuras 3.11 (b) y 3.12 (b), se puede inferir cualitativamente, aceptando que la intensidad de los picos está relacionada con la cantidad de enlaces presentes, que un incremento en la potencia fomenta los enlaces CH₃ sp³, ya que a 80W la intensidad de estos es mayor. Además, se puede observar exceptuando la muestra 80X0, el pico alrededor de 1642 cm⁻¹ correspondiente al stretching del doble enlace C-C, el cual está asociado al carácter polimérico de los recubrimientos del carbono amorfo [5].

3.4 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

Mediante el nanoindentador de la figura 2.7 se evaluaron las propiedades mecánicas tales como dureza y módulo de Young de los recubrimientos. El modelo incorporado en el software fue el de Oliver and Pharr,

3.4.1 Análisis de la dureza y el módulo de Young (Oliver and Pharr).

En la figura 3.13 se pueden observar las mediciones obtenidas de la dureza y el módulo de Young realizadas a las capas de DLC crecidas a una potencia de 50 Watts y a diferentes concentraciones de metano sobre sustratos de acero H13.

Se observa en la figura 3.13 (a) que las películas presentan diferentes durezas, las cuales varían de acuerdo al flujo de metano en la cámara. De los recubrimientos depositados bajo estas condiciones, la película crecida a 0 sccm de CH₄ presentó

la dureza más elevada (6.3 GPa), valor que aunque es mayor al valor de la dureza obtenida para el acero H13 (5 GPa), fue inferior al valor esperado.

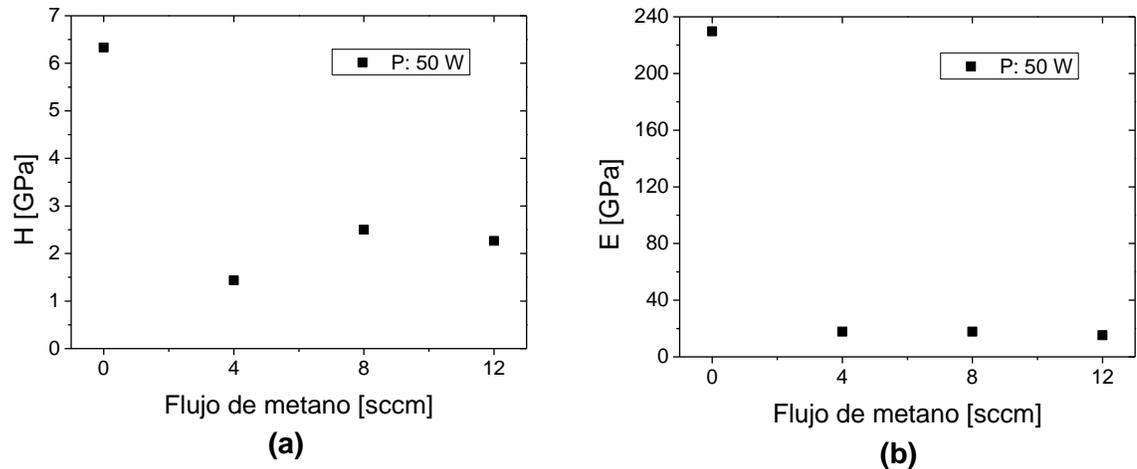


Figura 3.13: (a) Dureza y (b) Módulo de Young Vs flujo de metano a 50 W.

Lo anterior se debió a que hubo contaminación de metano en la cámara de vacío, tal como lo corrobora su respectivo espectro IR, lo que muy seguramente conllevó, entre otros parámetros de crecimiento, a que enlaces tipo C-H sp^3 se formaran en lugar de enlaces C-C sp^3 , ya que estos últimos son los encargados de brindarle a los materiales de carbono amorfo su dureza [5]. Por lo anterior, debido a que todos los recubrimientos presentan una dureza inferior a 10 GPa y además, son altamente elásticos (figura 3.13 (b)), los recubrimientos depositados bajo estas condiciones son del tipo carbono amorfo tipo diamante hidrogenado (DLCH) blando, o también llamado carbono amorfo tipo polímero (PLCH).

La figura 3.14, corresponde a la curva de carga-desplazamiento obtenida. En ella se aprecia que a mayor dureza posea el material menor la profundidad de penetración, tal y como ocurre para la muestra A-50X0 en comparación a las demás, ya que para una misma carga (1 mN), la primera fue indentada hasta una profundidad de 50 nm, mientras que las demás fueron indentadas hasta alrededor de los 150 nm de profundidad. Es de anotar que, a pesar de que para los recubrimientos A-50X0 y A-50X4 no se cumplió con la regla de indentar hasta una

profundidad no mayor al 10% del espesor de la película, no se observa influencia del sustrato sobre el valor de la dureza y módulo de Young, ya que de ser así, los resultados hubieran tendido hacia los valores del acero.

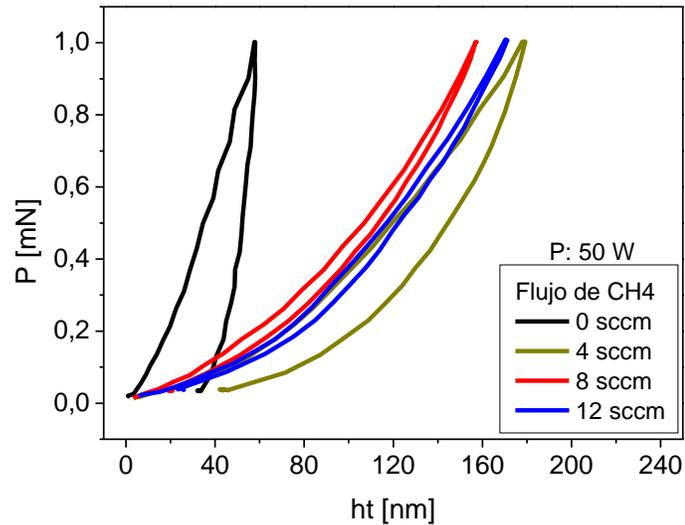


Figura 3.14: Curva de carga y descarga de recubrimientos de DLC crecidos con diferentes concentraciones de metano a una potencia de 50W.

En la figura 3.15, se presentan los resultados de dureza y módulo de Young, obtenidos para los recubrimientos depositados a una potencia de 80W y a diferentes concentraciones de metano. Bajo estos parámetros de crecimiento, el recubrimiento A-80X0, presenta una dureza (14,3 GPa) y módulo de elasticidad (243 GPa) que lo enmarcan como un material con estructura de carbono amorfo tipo diamante, DLC. Los demás recubrimientos, de acuerdo a los resultados, al incorporar hidrógeno en su estructura adquirieron la estructura de materiales tipo PLCH, por las razones anteriormente expuestas.

De la curva carga-desplazamiento de la figura 3.16, se puede observar que en este caso si se cumplió con la regla del 10%, y por tanto se puede asegurar que las mediciones tanto de dureza como módulo de elasticidad no fueron influenciadas por los valores del sustrato.

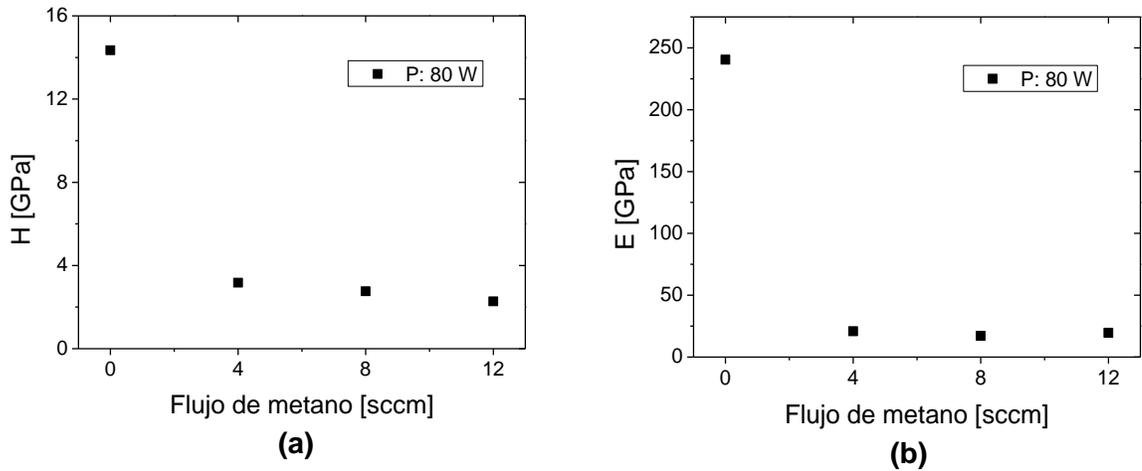


Figura 3.15: (a) Dureza y (b) Módulo de Young Vs flujo de metano a 80W.

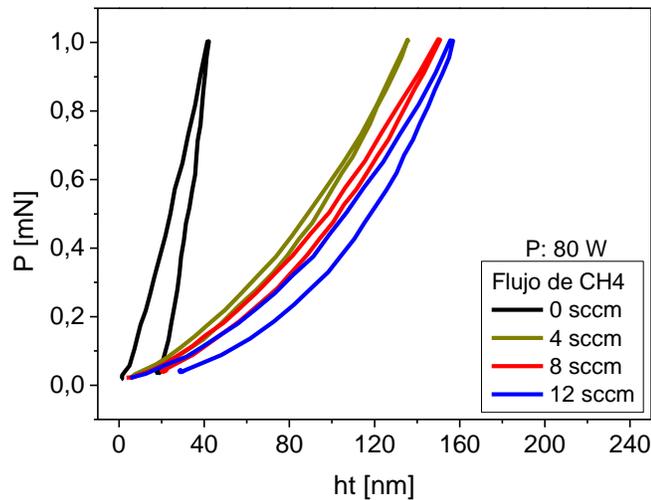


Figura 3.16: Curva de carga y descarga de recubrimientos de DLC crecidos con diferentes concentraciones de metano a una potencia de 80W.

En la figura 3.17 y en la tabla 3.5, se presenta un resumen de los valores obtenidos de la caracterización mecánica realizada a todos los recubrimientos depositados sobre acero H13. En general, las capas delgadas presentaron una misma tendencia bajo los parámetros de deposición, aunque mejores resultados para los recubrimientos obtenidos a 80W, esto seguramente se deba a que con esta potencia se suministró una energía más cercana que con 50W, a la energía

de bombardeo iónico ideal para obtener películas con estructura tipo diamante, la cual de acuerdo a Robertson es de 100 eV [5].

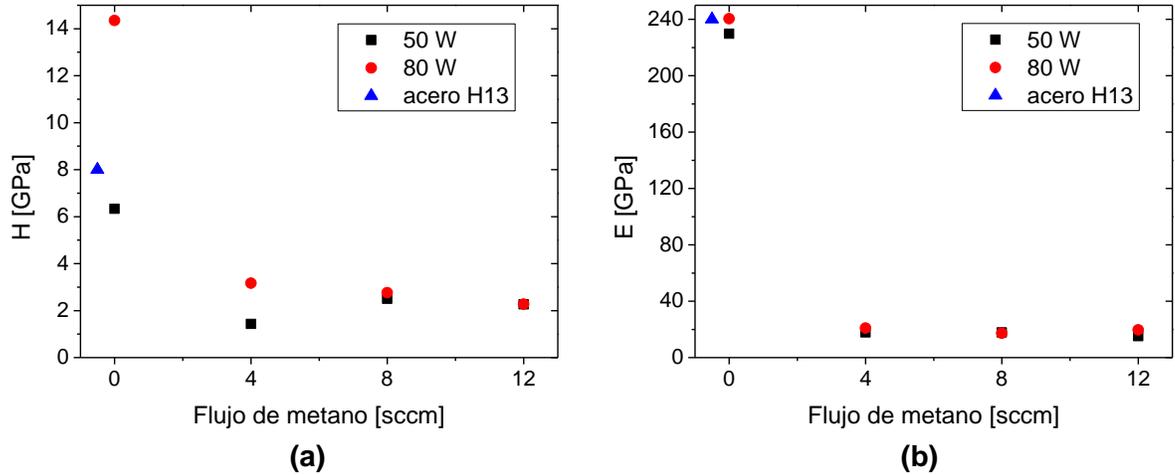


Figura 3.17: (a) Dureza y (b) Módulo de Young Vs flujo de metano a 50W y 80W.

PROBETA	POTENCIA [Watts]	FLUJO DE CH4 [sccm]	DUREZA [GPa]	MÓDULO DE YOUNG [GPa]
Acero H13	--**--	--**--	5.0	240
A-50X0	50	0	6.3	230
A-50X4		4	1.4	18
A-50X8		8	2.5	18
A-50X12		12	2.3	15
A-80X0		80	0	14.3
A-80X4	4		3.2	21
A-80X8	8		2.8	17
A-80X12	12		2.3	20

Tabla 3.5: Dureza y módulo de Young de los recubrimientos obtenidos.

3.4.2 Análisis de la dureza y el módulo de Young por el método de energías.

Las energías total, elástica y plástica disipadas durante la nanoindentación se encontraron calculando el área bajo la curva del diagrama de carga-desplazamiento, mediante la expresión:

$$W = \int_{h_f}^{h_{max}} P dh \quad (14)$$

Donde P es la carga aplicada y h_f y h_{max} son la profundidad final y máxima alcanzada en el ensayo de indentación respectivamente, y W la energía involucrada en el proceso. Estas energías suelen ser proporcionales a la energía absoluta (W_s), la cual es considerada como la máxima energía posible que puede ser disipada durante la indentación de un material [47]. Está dada por el área del triángulo 0-A- h_{max} , tal como se muestra en la figura 1.10 (b). Matemáticamente,

$$W_s = \frac{1}{2} h_{max} * P_{max} \quad (15)$$

La energía plástica se determinó utilizando la expresión de energía total en el proceso de carga y descarga.

$$W_T = W_p + W_E \quad (16)$$

Donde W_T es la energía total aplicada en el ensayo de carga y descarga, W_p la energía plástica y W_E la energía elástica de recuperación al finalizar la prueba. Los valores encontrados de energía para cada una de las muestras se detallan en la tabla 3.6.

Las constantes de energía total ν_T , y elástica ν_E , se expresan como:

$$\nu_T = \frac{W_s}{W_T} \quad (17)$$

$$\nu_E = \frac{W_s}{W_E} \quad (18)$$

Las cuales son proporcionales a la curvatura de las curvas de carga-desplazamiento.

Muestra	W_s [1*10 ⁻¹¹ J]	W_T [1*10 ⁻¹¹ J]	W_p [1*10 ⁻¹¹ J]	W_E [1*10 ⁻¹¹ J]
50X0	2.9	2.4	1.5	0.9
50X4	8.9	6.5	1.9	4.6
50X8	7.9	5.9	0.6	5.3
50X12	8.6	6.1	0.4	5.7
80X0	2.12	1.9	0.9	1.0
80X4	6.8	5.3	0.4	4.9
80X8	7.6	5.9	0.4	5.5
80X12	7.8	5.7	0.8	4.9

Tabla 3.6. Energías encontradas a partir de las curvas de carga-desplazamiento.

Además, la constante de la energía elástica está relacionada con el porcentaje de recuperación elástica del material estudiado, esto es, a mayor valor de esta constante menor será su recuperación luego de retirar la carga aplicada [47].

Con los valores encontrados en las ecuaciones 16 y 17, es posible determinar el valor de las pendientes de las curvas de carga S_l , y descarga S_u , las cuales se expresan como:

$$S_l = (2\nu_T - 1) \frac{P_{max}}{h_{max}} \quad (19)$$

$$S_u = (2\nu_E - 1) \frac{P_{max}}{h_{max}} \quad (20)$$

Con el valor de las pendientes es posible aplicar el método de las dos pendientes para estimar el valor de las durezas de los recubrimientos estudiados, mediante la expresión:

$$H = \frac{1}{CP_{max}} \left(\frac{2S_u - \varepsilon S_l}{S_u S_l} \right)^{-2} \quad (21)$$

Donde $\varepsilon=0.75$ y $C=24.56$ para un indentador Berkovich perfecto [23]

Los valores teóricos de la dureza se detallan en la tabla 3.7. Estos valores difieren muy poco en comparación a los obtenidos experimentalmente, muy seguramente a la pérdida de la forma de la punta del indentador con el uso.

Muestra	ν_T	ν_E	S_l [N/m]	S_u [N/m]	H [GPa]
50X0	1.2	3.2	24342	93893	7.4
50X4	1.4	1.9	10142	15777	1.8
50X8	1.3	1.5	10192	12740	2.2
50X12	1.4	1.5	10664	11848	2.6
80X0	1.12	2.12	29528	77154	13.5
80X4	1.3	1.4	11898	10039	3.2
80X8	1.3	1.4	10773	12120	2.6
80X12	1.4	1.6	11641	14227	2.8

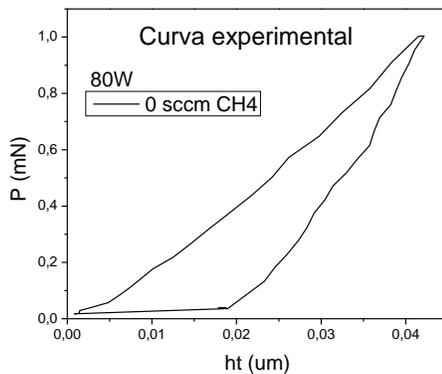
Tabla 3.7. Valores teóricos de las durezas de los recubrimientos de esta investigación.

Finalmente, mediante análisis funcional, se encontró que las curvas de carga y descarga pueden ser respectivamente representadas por las siguientes expresiones [47]:

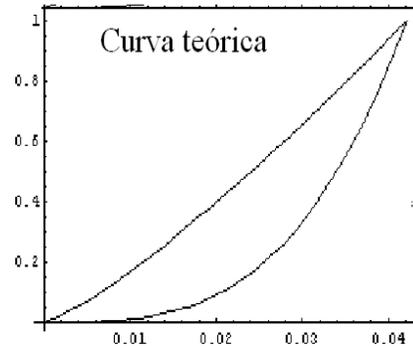
$$P = P_{max} \left(\frac{h}{h_{max}} \right)^{2\nu_T - 1} \quad (22)$$

$$P = P_{max} \left(\frac{h}{h_{max}} \right)^{2\nu_E - 1} \quad (23)$$

Con lo cual, se obtuvo la curva experimental presentada en la figura 3.18 (b).



(a)



(b)

Figura 3.18: Graficas de carga y descarga para el recubrimiento 80X0. (a) Experimental, y (b) teórica, a partir de las ecuaciones 21 y 22 con el software Mathematica 5.2.

3.5 CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA

Para determinar tanto los coeficientes de fricción como de desgaste, se realizó una prueba con un sistema Ball On Disk, utilizando el tribómetro de la figura 2.8, y como par tribológico una bola de alúmina (Al_2O_3) de 6mm de diámetro.

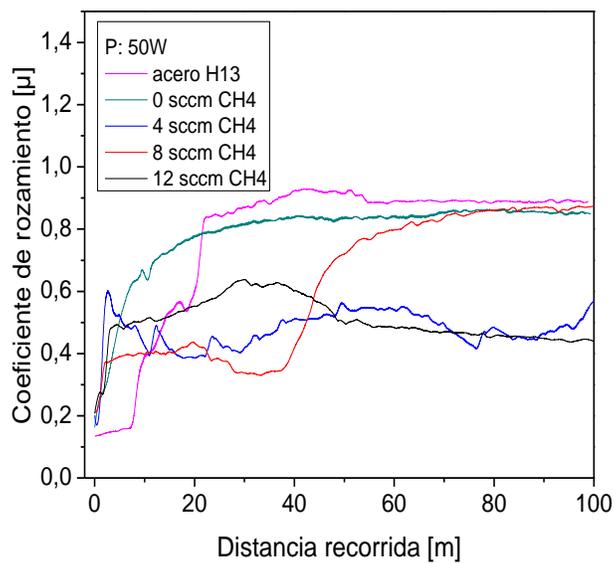
3.5.1 Análisis coeficientes de fricción.

En las figuras 3.19 (b) y 3.20 (b), se muestran las graficas obtenidas del Coeficiente de Rozamiento Vs. distancia recorrida, arrojados directamente por el software del equipo, y en rojo se muestra la curva del coeficiente de fricción correspondiente luego de realizarle un tratamiento de la señal, específicamente un suavizado (smoothed) en el software Origin 8.5.

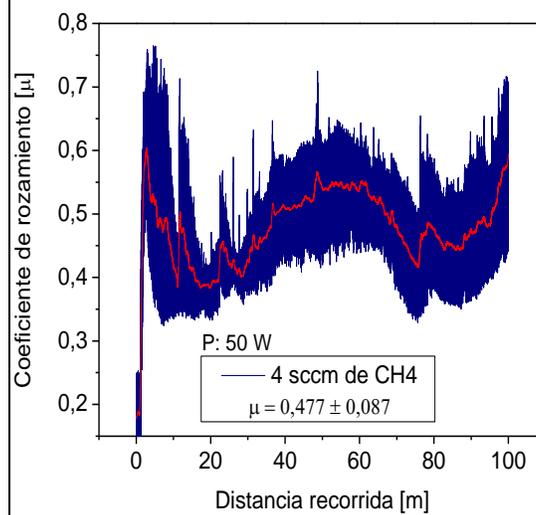
Como se puede apreciar en las graficas 3.19 (a) y 3.20 (a), este ensayo permite determinar el coeficiente de rozamiento dinámico de los recubrimientos en función de su recorrido. Se observa que en la mayoría de las muestras se produce una conjugación de las etapas comunes de este ensayo, en este caso de ball on disk.

En la primera etapa de acoplamiento del par tribológico o de régimen transitorio, que se desarrolla entre los 0 y 20 m aproximadamente, existe una variación en la que el coeficiente de rozamiento aumenta. En esta etapa el coeficiente de fricción cambia principalmente por efectos de asperezas y de erosión de partículas desprendidas de la película que aparecen como un tercer cuerpo [18].

Como resultado de este acoplamiento, las asperezas superficiales son desgastadas o deformadas. La adherencia también contribuye en esta etapa. Es posible que en el ensayo se genere también otro tipo de componentes adheridos o formados en la superficie tales como: óxidos o contaminantes los cuales podrían también ser desgastados [18].

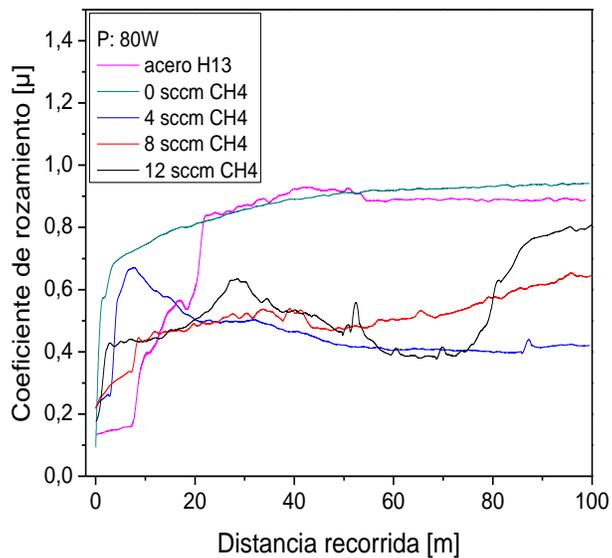


(a)

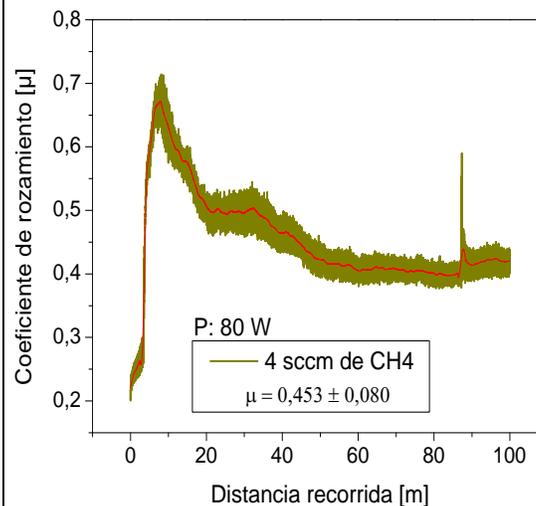


(b)

Figura 3.19: (a) Coeficientes de rozamiento (μ) Vs. distancia recorrida (m) de los recubrimientos crecidos a una potencia de 50 W. (b) μ Vs m del recubrimiento 50X4.



(a)



(b)

Figura 3.20: (a) Coeficientes de rozamiento (μ) Vs. distancia recorrida (m) de los recubrimientos depositados a una potencia de 80 W, (b) μ Vs m del recubrimiento 80X4.

En la segunda etapa del ensayo o régimen estacionario, las medidas del coeficiente se estabilizan e inician una etapa de deslizamiento en estado estable, en esta etapa el número de partículas que entran y salen de la huella de desgaste permanece constante generando nuevas asperezas que simultáneamente son desgastadas, el coeficiente por adherencia también contribuye a que ahí se genere el mayor desgaste de la película. El valor medio de la fricción medida durante este periodo se considera como el coeficiente de rozamiento del par ensayado. Las diferencias en el coeficiente de fricción para las películas en este periodo de deslizamiento pueden atribuirse a diferencias en la estructura de la película e irregularidades o rugosidades en la superficie [18].

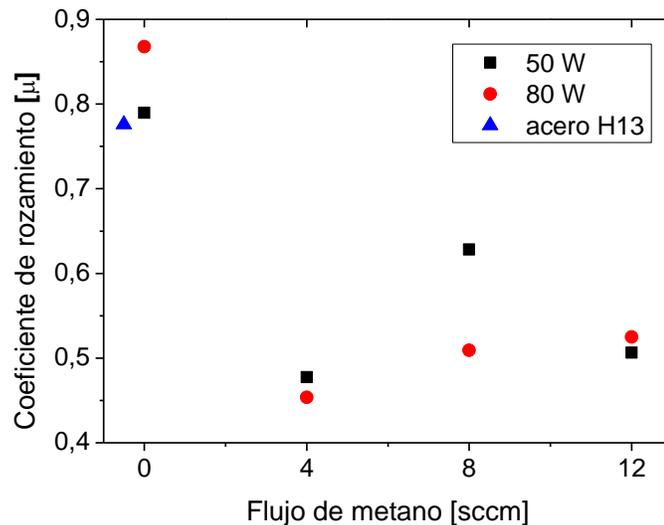


Figura 3.21: Coeficientes de rozamiento Vs. el flujo de metano a 50 W y 80 W.

En la figura 3.21, se muestran todos los coeficientes de rozamiento del estado estable para las diferentes muestras obtenidas, y además se presenta el coeficiente de fricción de un sustrato de acero sin recubrir con el que se puede observar y comparar las variaciones que se presentan debido a la influencia que tiene tanto la variación de la potencia aplicada como del flujo de CH_4 sobre el coeficiente de rozamiento (μ), mostrando una reducción en el valor del coeficiente

de fricción de hasta el 42% para un recubrimiento depositado a una potencia de 80 Watts y 4 sccm de CH₄ en comparación con el sustrato de acero H13.

De otra manera, de las figuras 3.19 (a) y 3.20 (a), se evidencia que los valores obtenidos del coeficiente de fricción tanto para el recubrimiento depositado a una potencia de 50 Watts y 8 sccm de CH₄ como para el recubrimiento depositado a una potencia de 80 Watts y 12 sccm de CH₄, pueden ser espurios debido a que los recubrimientos se desgastan casi en su totalidad muy rápidamente en comparación a las demás muestras (a 40m y 75m respectivamente), y a partir de ese momento tienden a alcanzar el valor del coeficiente de fricción del acero H13, por lo que el coeficiente de fricción del acero influye en gran medida en el valor final de los coeficientes de rozamiento de los recubrimientos en mención. Lo anterior se corrobora más adelante al calcular los coeficientes de desgaste, ya que los recubrimientos antes mencionados fueron los que mostraron la mayor tasa de desgaste.

3.5.2 Análisis de los coeficientes de desgaste.

Mediante ensayos de perfilometría, se toman cuatro perfiles a cada una de las huellas generadas en el ensayo de ball on disk, con lo cual se obtuvo el área promedio de cada pista. Luego, mediante el uso de la fórmula (5) fue posible calcular los coeficientes de desgaste que se detallan en la tabla 3.8.

De la tabla 3.8, se puede observar una tendencia proporcional bajo los parámetros de deposición, esto es, que al aumentar el flujo de metano aumenta la tasa de desgaste con respecto del valor del acero sin recubrir. Otra tendencia que se infiere es que a mayor dureza menor tasa de desgaste, ya que los recubrimientos depositados sin flujo de metano, los de más elevada dureza, tienen las menores tasas de desgaste. Además, se corrobora que no necesariamente bajo coeficiente de fricción conlleva una merma en la tasa de desgaste, en su lugar ocurrió todo lo contrario, es decir, a mayor coeficiente de fricción se obtuvo una menor tasa de desgaste.

PROBETA	POTENCIA APLICADA [Watts]	FLUJO DE CH4 [sccm]	COEFICIENTE DE FRICCIÓN	TASA DE DESGASTE [mm ³ /Nm]
Acero H13	--**--	--**--	0.78	1.4*10 ⁻⁵
A-50X0	50	0	0.79	2.1*10 ⁻⁶
A-50X4		4	0.47	5.2*10 ⁻⁵
A-50X8		8	0.62	7.8*10 ⁻⁵
A-50X12		12	0.50	1.7*10 ⁻⁴
A-80X0		80	0	0.86
A-80X4	4		0.45	1.0*10 ⁻⁴
A-80X8	8		0.51	1.0*10 ⁻⁴
A-80X12	12		0.52	1.9*10 ⁻⁴

Tabla 3.8: Coeficientes de fricción y tasas de desgaste.

Finalmente, se puede inferir de las micrografías tomadas a las huellas de desgaste de los recubrimientos (figura 3.22), que las películas depositadas a diferentes potencias y sin flujo de metano presentan mejor adhesión, debido a que en estas no se observa un desprendimiento apreciable de los recubrimientos mas allá de la huella dejada en el ensayo de ball on disk en comparación a las demás micrografías, aunque lo anterior debería ser corroborado por ensayos de rayado (scratch test), los cuales no se llevaron a cabo en esta investigación. En cuanto a los recubrimientos depositados con flujo de metano, se observan dos modos de desgaste, abrasivo y adhesivo.

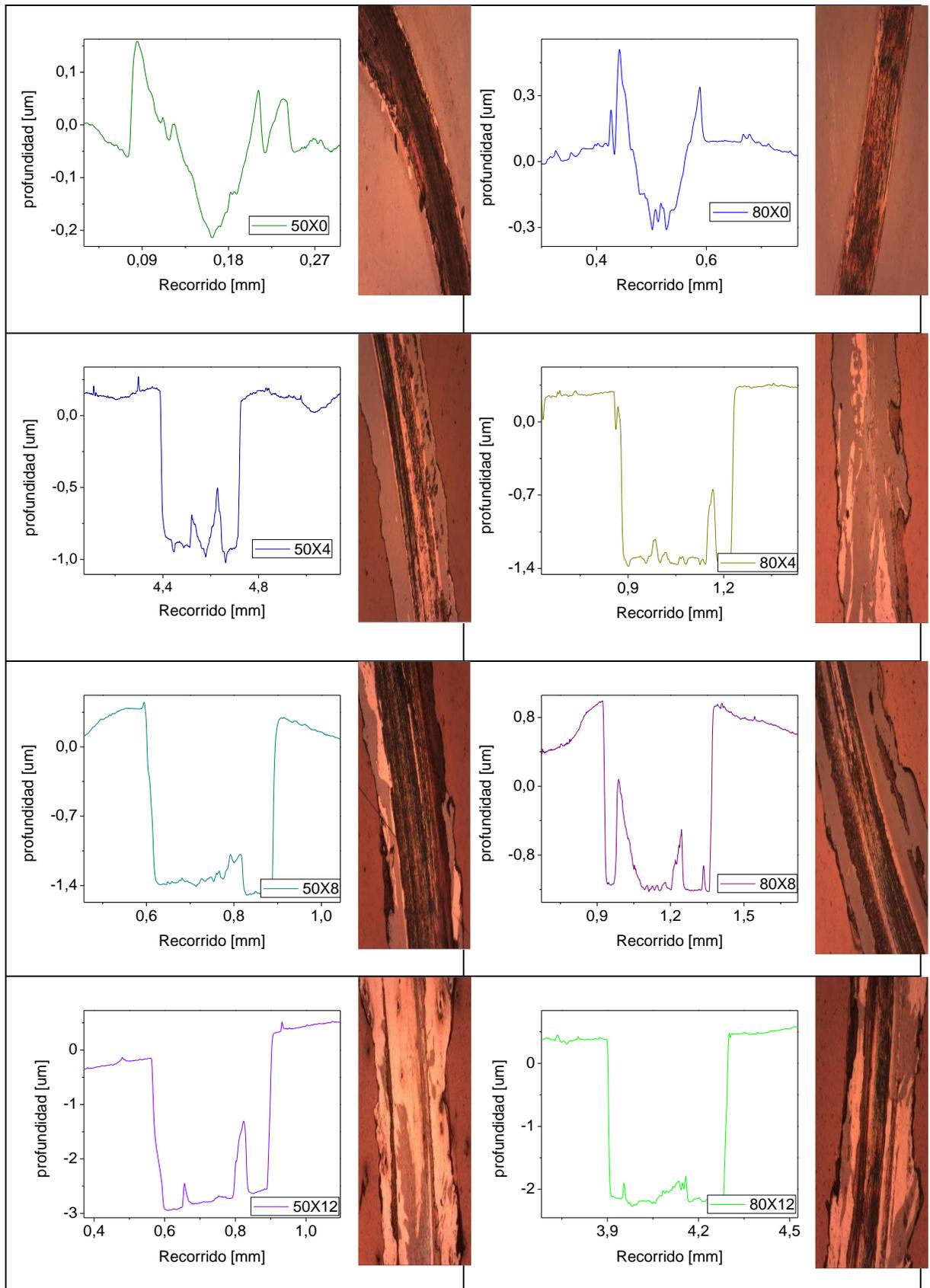


Figura 3.22: Perfiles de desgaste y micrografías de las huellas de desgaste.

4. CONCLUSIONES

- ❏ Mediante la técnica Magnetron Sputtering R.F y los parámetros escogidos fue posible depositar recubrimientos con diferentes estructuras del carbono amorfo, como fueron, tipo diamante y tipo polímero, esto último, de acuerdo a la literatura, atribuido a los enlaces C=C olefínicos encontrados por FTIR.
- ❏ La tasa de deposición se incrementó al variar tanto la potencia como el flujo de metano, pero fue más significativo al variar lo segundo, ya que se incrementó un 23% con respecto de la potencia de ignición.
- ❏ Mediante la caracterización estructural por FT-IR se verificó que los enlaces C-H presentes en los recubrimientos depositados mostraron variación en la intensidad de los picos y corrimientos en las frecuencias de vibración. La intensidad está relacionada con la cantidad de enlaces, por lo que al aumentar el flujo de CH₄ se fomentaron los enlaces CH_n con hibridación sp³. El efecto del flujo de CH₄ sobre los corrimientos no se puede atribuir exclusivamente a este, ya que se ha reportado que esto también se debe a la variación de los espesores de los recubrimientos.
- ❏ La variación tanto del flujo de metano como de la potencia influye significativamente en las propiedades mecánicas y tribológicas, encontrándose mejores resultados para el recubrimiento depositado a 80W y flujos de 0 y 4 sccm de metano. Lo primero se debe a que existe una energía umbral apropiada de bombardeo iónico (100 eV), para obtener recubrimientos de carbono tipo diamante. En cuanto al flujo de metano se debe a que este promueve los enlaces C-H_n sp³, disminuyendo la cantidad de enlaces C-C sp³, los cuales son los encargados de brindarle al carbono amorfo su estructura tipo diamante.

- ✚ La tonalidad de los recubrimientos fue visiblemente afectada al variar tanto la potencia como el flujo de CH₄. Lo primero, hace que los recubrimientos se tornen más oscuros, ya que a 50W son de tonalidad dorada y a 80W se tornan marrones. A una misma potencia, el flujo de CH₄ también provocó que las tonalidades fueran menos brillantes, ya que paso tanto de doradas como de marrones claras a oscuras, conforme al aumento de CH₄, pero en menor proporción a como influyó la potencia.

- ✚ Al incrementar tanto la potencia como el flujo de metano disminuyó el coeficiente de rozamiento, lográndose una reducción de hasta el 42% con respecto del valor del sustrato. A una misma potencia, se observó una relación de aumento proporcional entre el flujo de CH₄ y la rugosidad de los recubrimientos, caso contrario ocurrió al aumentar la potencia.

- ✚ Se encontró un resultado muy poco reportado, como fue la relación inversamente proporcional entre los coeficientes de fricción y de desgaste. Lo anterior posiblemente se deba a que los recubrimientos con mayor coeficiente de rozamiento fueron los de más elevada dureza, y por tanto tuvieron una merma en la tasa de desgaste. De otra parte, el incrementar el flujo de CH₄ conllevó un aumento en el coeficiente de desgaste.

- ✚ Las capas crecidas en este trabajo pueden ser exploradas como recubrimientos con posibles aplicaciones como lubricantes sólidos. Dado su baja dureza y su alto módulo de Young estos recubrimientos pueden comportarse en procesos tribológicos como un tercer cuerpo con un bajo comportamiento abrasivo.

Anexos

1. TRABAJOS FUTUROS

- ❖ Realizar un estudio detallado alrededor de la potencia de ignición, con el objetivo de obtener la energía más apropiada, con la cual obtener películas de carbono amorfo con estructura tipo diamante, esto es elevada dureza. O estudiar teóricamente la relación entre la potencia de ignición y la energía de bombardeo iónico, ya que el valor apropiado de esta última para obtener películas de carbono amorfo con carácter tipo diamante es de 100 eV.
- ❖ Con la Potencia de ignición encontrada, se sugiere realizar un estudio de las propiedades mecánicas y tribológicas, variando el flujo de CH₄ en un rango de 0 a 4 sccm, teniendo en cuenta los demás parámetros de deposición de esta investigación.

REFERENCIAS

-
- [1]. Candido, A. A., & Tschiptschin, A. P. *Structural and Mechanical Characterization of Duplex Multilayer Coating Deposited onto H13 Tool Steel*. Journal of Materials Research and Technology, Vol 1, pp. 182-188, 2012.
- [2]. H. Tsai, D.B. Bogy. J. Vac. Sci. Technol. A5 (1987) 3287.
- [3]. M. Ham, K.A. Lou. J. Vac. Sci. Technol. A8 (1990) 2143.
- [4]. X.R. Deng, Y.X. Leng, X. Dong, H. Sun, & Nan Huang. Effect of hydrogen flow on the properties of hydrogenated amorphous carbon films fabricated by electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition. Surface and coatings technology 206 (2011) 1007-1010.
- [5]. J. Robertson. Diamond-like amorphous carbon. Materials Science and Engineering R 37 (2002) 129-281.
- [6]. Mishra. Handbook of performability engineering. Pág. 970.
- [7]. O. Wanstrand, M. Larsson, P. Hedeqvist. Surf. Coat. Technol. 111 (1999) 247.
- [8]. K. Holmberg, A. Matthews. "Coatings Tribology". Tribology series N. 28, D. Dawson editions. Elsevier, Amsterdam (1994). Pág. 44, 53, 54, 271.
- [9]. Thin film deposition and characterization techniques [en línea], [fecha de consulta: noviembre 17 de 2014] disponible en: http://shodhganga.inflibnet.ac.in:8080/jspui/bitstream/10603/4023/8/08_chapter%202.pdf
- [10]. Q.Weï, A.K. Sharma, J. Sankar, J. Narayan Mechanical properties of diamond-like carbon composite thin films prepared by laser deposition.

-
- [11]. A.C. Ferrari, J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*. 2000.
- [12]. P.P. Hernández. Elaboración y optimización de espejos concentradores dobles (Al/Si₂/Al/SiO₂) de primera superficie para el sistema híbrido solar-geotérmico. Tesis que para optar por el grado de Maestro en Ingeniería. Universidad Autónoma de México, México, 2006.
- [13]. Studies on selenide semiconducting thin films prepared from nanoparticles. Chapter 2: Thin films. shodhganga.inflibnet.ac.in/handle/10603/10563
- [14]. Handbook of Sputter Deposition technology - Principles, Technology and applications. Pág. 10, 18.
- [15]. Freund L.B, Suresh S. Thin film materials, stress, defect formation and surface evolución. 2003. Pág. 4
- [16]. Physics of Thin Films [en línea]. [Fecha de consulta 1 de Septiembre de 2013]. Disponible en: <http://www.uccs.edu/~tchriste/course/PHYS549/549lectures/intro.html>
- [17]. Roadmap report on Thin films and coatings. Willems & Van del Wildenberg. 2005, [en línea]. [fecha de consulta: septiembre 16 de 2014]. Disponible en: http://nanotech.sc.mahidol.ac.th/plastronics/Thinfilm_Roadmap.pdf
- [18]. M. Gómez. "Caracterización de las Propiedades Tribológicas de los Recubrimientos Duros". PhD tesis, Universitat de Barcelona (2005).
- [19]. Konrad Herrmann. Hardness testing: Principles and applications. pág. ASM International. 2011. pág 3.
- [20]. A.C. Fischer-Cripps. Introduction to contact mechanics. 2ed. Springer, 2007. pág 155.

-
- [21]. M. Ohring. "The Material Science of Thin Films", Academic Press, San Diego, CA (1992).
- [22]. P. B. Bozano. "Análisis sobre la dureza de recubrimientos superficiales antidesgaste producidos en fase de vapor", departamento de materiales, CNEA, Buenos Aires (1993).
- [23]. A.C. Fischer-Cripps. The IBIS handbook of nanoindentation. Fischer-Cripps Laboratories Pty Ltd, 2009. pág 9.
- [24]. PVD coatings, [en línea]. [fecha de consulta septiembre 16 de 2014]. Disponible en: <http://www.northeastcoating.com/products/pvd-coating>
- [25]. Donald M. Mattox. Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing, second Edition 2010. pág. 2-5.
- [26]. Recubrimientos duros: Deposición física en fase vapor (PVD), [en línea]. [fecha de consulta octubre 10 de 2014]. Disponible en http://www.metalactual.com/revista/24/procesos_pdv.pdf
- [27]. What is sputtering?, [en línea]. [fecha de consulta septiembre 4 de 2014]. Disponible en: <http://www.ajaint.com/whatis.htm>
- [28]. M.B. Sahana, G.N. Subbanna, S.A. Shivashankar. "Phase transformation and semiconductor-metal transition in thin films of VO₂ deposited by low pressure metal organic chemical vapour deposition", Journal of Applied Physics, 92, 11, 6495-6504 (2002).
- [29]. B. Chapman. "Glow Discharge Processes", John Wiley & Sons Inc, Canada (1980).

-
- [30]. D. Cáceres, “Estudio de las propiedades mecánicas en monocristales y láminas delgadas de MgO mediante la técnica de nanoindentación”, Universidad autónoma de Madrid, Madrid, Mayo (2002).
- [31]. C. Angus, C.C. Hayman, Science 241 (1988) 913.
- [32]. A. Grill. Diamond and Related Materials 8 (1999) 428–434.
- [33]. Mattews, A. Eskildsen, S.S. 1994. Engineering applications for diamond-like carbon. Diamond and Related Materials. Vol.3, pp. 902-911.
- [34]. Bloyse, A. 2000. Carbon PVD coatings wear it well. Materials World, March, pp. 13-15.
- [35]. Lettington, A.H. 1998. Applications of diamond-like carbon thin films. Carbon, Vol.36, No. 5-6, pp. 55-560.
- [36]. Talke, F.E. 2000. Tribology in magnetic recording technology. In: Bartz W.J. (ed.). Proceedings of 12th International Colloquium. Tribology 2000-Plus. Esslingen, Germany. January 11-13, 2000. Ostfildern: Technische Akademie Esslingen. pp. 55-61.
- [37]. Grischke, M., et al. 2000. Metal-carbon and DLC-films in industrial applications. Abstracts of the Seventh International Conference on Plasma Surface Engineering. Garmisch-Partenkirchen, Germany, September 17-21, 2000. Düsseldorf. Deutsche Gesellschaft für Galvanound Oberflächentechnik e.V.P.5.
- [38]. Optical and stylus profilometer, [en línea]. [fecha de consulta: septiembre 16 de 2014]. Disponible en: <http://le-csss.asu.edu/profilometry>
- [39]. Sun D., Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Infrared Spectroscopy for food quality analysis and control, United States, 145-174, 2009

[40]. Smith B., How an FTIR Works, Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, United States, 19-53, 2011.

[41]. T.P. Weihs, S. Hong, J.C. Bravnan, and W.D. Nix, "Mechanical deflection of cantilever microbeams: A new technique for testing the mechanical properties of thin films," J. Mater. Res. 35, 1988, 931-942.

[42]. A.C. Fischer-Cripps. Naonindentation. 2004. pág. 132

[43]. J.L. Hay, M.E. O'Hern, and W.c. Oliver, "The importance of contact radius for substrate-independent property measurement of thin films," Mat. Res. Soc. Symp. Proc.522,1998,pp.27-32.

[44]. Diamond-like carbon coatings, [en línea]. [fecha de consulta: agosto 20 de 2014]. Disponible en: www.azom.com/article.aspx?ArticleID=623

[45]. Y. Yuryev et al. Deposition of diamond-like carbón films from the magnetron discharge plasma, 2012.

[46]. R.D. Manzano, et al. Effects of the methane content on the characteristics of diamond like carbon films produced by sputtering.

[47]. Conference Proceedings of the Society for Experimental Mechanics Series, Tom Proulx-MEMS and Nanotechnology, Volume 4-Springer (2011), pag. 65-74.