

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **COMPORTAMIENTO ANTE EL DESLIZAMIENTO ALTERNANTE DE RECUBRIMIENTOS BASE PLATA DEPOSITADOS POR *RF-SPUTTERING***

Presentado ante la ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
para optar al título de  
Ingeniero Metalúrgico  
Por el Br. Gómez Ramos, Guenis Abelardo

Caracas; agosto 2005

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **COMPORTAMIENTO ANTE EL DESLIZAMIENTO ALTERNANTE DE RECUBRIMIENTOS BASE PLATA DEPOSITADOS POR *RF-SPUTTERING***

**Tutor académico:** Prof. Dra. Mariana Staia

**Tutor industrial:** Prof. Dra. Maria Teresa Vieira

Presentado ante la ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
para optar al título de  
Ingeniero Metalúrgico  
Por el Br. Gómez Ramos, Guenis Abelardo

Caracas; agosto 2005

## ACTA

Quienes subscriben, miembros del jurado designado por el Consejo de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, para examinar el Trabajo Especial de grado intitulado:

**“COMPORTAMIENTO ANTE EL DESLIZAMIENTO ALTERNANTE DE RECUBRIMIENTOS BASE PLATA DEPOSITADOS POR *RF-SPUTTERING*”**

presentado ante la ilustre **Universidad Central de Venezuela** por el Br. **Guenis Abelardo Gómez Ramos**, dejan constancia de lo siguiente:

Hemos leído este trabajo y participado en su discusión, encontrando que el mismo es suficiente en contenido, calidad y extensión para cumplir con todos los requisitos establecidos para optar por el título de Ingeniero Metalúrgico.

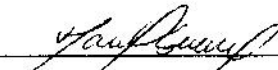
En fe de lo cual se levanta la presente acta en Caracas a los dos días del mes de agosto del dos mil cinco.

---

Prof. Mariana H. Staia

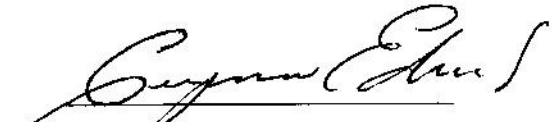
Tutora

---

  
Prof. Maribel Suárez

Jurado

---

  
Prof. Edwain Carrasquero

Jurado

## DEDICATORIA

No existen realmente tantos imposibles como los que creemos, lo que sucede es que no conocemos como hacer esos “imposibles” realidad.

Gracias a Dios existen personas que se cruzan por tu camino, esas personas dedicadas por cuestiones del destino o quizá por voluntad propia a cambiar mentalidades y a enseñar a hacer realidad “imposibles”. Éste minúsculo esfuerzo va dedicado a aquellos hacedores de imposibles que alguna vez contribuyeron a hacer realidad un “imposible” mío.

Juan Carlos Lavado, a ti mi agradecimiento por despertar en mí la necesidad del conocimiento de la física y la matemática, las ciencias base; José Fajardo, no sólo por tus clases de Álgebra sino por enseñarme altos valores; Germán Siegert, no sólo la termodinámica sino también esos breaks en horas de clase, que me enseñaron la importancia de la comunicación; Leonardo Berrio, por tu paciencia y por ser pedagogo de corazón; Mariana Staia, por enseñarme que la clave es la dedicación y que el conocimiento no tiene por que opacar la humildad.

A mi madre por traerme a la vida, por sus horas de insomnio y por ponerme siempre antes que a ella; a mi padre por siempre sumarme de su resta; a mi hermana este ejemplo es para ti; a mi abuelo Manuel por sus enseñanzas y apoyo (Dios te tenga en la gloria); a mi familia toda por su inmenso cariño, compañía y horas de alegría, a ti Ana por caminar a mi lado y compartir mis sueños e ilusiones, para esa nueva miembro de la familia, Samira, mis esfuerzos van para ti.

Quizá lo que aprendí en estos años de carrera no es mucho, en comparación con lo que hay que saber, pero sí lo suficiente para que sea el inicio para que así mas adelante pueda contribuir con un grano de arena en la búsqueda del conocimiento absoluto, cuestión que quizá sea imposible de alcanzar, pero no soy yo quien lo decide sino las generaciones futuras de hacedores de “imposibles”, Dios mediante.

Guenis A. Gómez R.

## AGRADECIMIENTOS

Un especial agradecimiento a la red ADEMAT Network (Proyecto N° II-0240-B1-AT-RT-CT) del programa ALFA II de la Unión Europea (<http://ademat.wkmp.tuwien.ac.at>) por brindarme la maravillosa oportunidad de apoyar con mi modesto esfuerzo la investigación en el área de materiales avanzados.

Al grupo CENMACOR, Zina Marcano, Carlos Castillo, Richard Prieto, Yucelys Santana, Ángela Castro, Catherine Silva, Edwuin Carrasquero, Maribel Suárez, Carlos Sánchez, Marlon Cruz, Mariela D'Allesandria por su apoyo y ayuda en el tiempo compartido. A “la profe” Mariana Staia por creer en mi capacidad y por sus sabios consejos.

Al grupo ICEMS por su hospitalidad, enseñanzas y camaradería. Especialmente a la Dra. Teresa Vieira, Dra. Ana Paula Trindade y Dr. José Cirne por su invalorable guía. A “*os meus novos amigos e alunos*” Nuno Parreira, Pedro Nuno, Engracia, Pranjál, Miguel, Marina, Maciej, Candida, Antonio, Marta, Nuria, Retana y Patricia por sus inmejorable compañía y gratos momentos.

A los profesores de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales por los conocimientos impartidos, mil gracias.

A mis amigos, los cuales, con su compañía, hicieron de esta etapa universitaria una gran experiencia Humberto, Fermín, Analis, Marijor, Luis, Juan, Horacio, Ebelio, João, Cristian, Reinaldo, José Luna, Edgar Castillo y Moraima Caicedo. La amistad verdadera continúa más allá de las etapas.

A esta bella casa de estudios por su formación, gracias mi querida Universidad Central de Venezuela, Patrimonio Cultural de la Humanidad.

## CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	1
<b>CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>2</b>
<b>1.1 PULVERIZACIÓN CATÓDICA (SPUTTERING).....</b>	<b>3</b>
<b>1.1.1 Vaporización del material a depositar y su</b> <b>transporte a la superficie del sustrato.....</b>	<b>5</b>
<b>1.1.2 Nucleación y crecimiento de la película.....</b>	<b>6</b>
<b>1.1.3 Morfología y microestructura de los recubrimientos.....</b>	<b>8</b>
<b>1.1.4 Tensiones residuales y adhesión de la película.....</b>	<b>11</b>
<b>1.2 Recubrimientos Delgados de Plata.....</b>	<b>14</b>
<b>1.2.1 Algunas aplicaciones.....</b>	<b>14</b>
<b>1.2.2 Relación parámetros de deposición-propiedades.....</b>	<b>15</b>
<b>1.2.2.1 Morfología, Orientación Preferencial y</b> <b>las Variables de Pulverización Catódica.....</b>	<b>16</b>
<b>CAPÍTULO 2 METODOLOGIA: materiales y técnicas de análisis.....</b>	<b>20</b>
<b>2.1 MATERIALES.....</b>	<b>21</b>
<b>2.1.1 Blancos.....</b>	<b>21</b>
<b>2.1.2. Substratos.....</b>	<b>21</b>
<b>2.2 MÉTODO DE DEPOSICIÓN.....</b>	<b>23</b>
<b>2.2.1 Procedimientos durante la deposición.....</b>	<b>25</b>
<b>2.3. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.....</b>	<b>27</b>
<b>2.3.1. Morfología y Espesor.....</b>	<b>28</b>
<b>2.3.2. Composición química.....</b>	<b>28</b>

2.3.3 Estructura.....	29
2.3.4 Caracterización Tribológica.....	30
2.3.4.1 Ensayos de SRV.....	30
2.3.4.1.2 Funcionamiento del SRV.....	32
2.3.4.2 Caracterización de los pares tribológicos y los productos de desgaste.....	34
<b>CAPÍTULO 3 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>36</b>
<b>3.1 MEDICIÓN DE LA RUGOSIDAD.....</b>	<b>37</b>
<b>3.2 VELOCIDAD DE DEPOSICIÓN.....</b>	<b>38</b>
3.2.1 Influencia de la presión de deposición ( $P_{dep}$ ).....	38
3.2.2 Influencia de la polarización del sustrato.....	39
3.2.3 Influencia del porcentaje de nitrógeno.....	40
<b>3.3 COMPOSICIÓN QUÍMICA.....</b>	<b>42</b>
<b>3.4 MORFOLOGÍA.....</b>	<b>43</b>
<b>3.5 ESTRUCTURA.....</b>	<b>46</b>
3.5.1 Influencia del tiempo de deposición.....	46
3.5.2 Influencia de la presión.....	46
3.5.3 Concentración de la atmósfera reactiva.....	48
3.5.4 Polarización del sustrato ( $V_s$ ).....	49
<b>3.6 CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA.....</b>	<b>50</b>
3.6.1 SRV.....	50
3.6.1.1 Influencia de la presión.....	51
3.6.1.2 Influencia de la polarización.....	55
3.6.1.3 Influencia del porcentaje de nitrógeno.....	58

<b>3.6.1.4</b> Influencia del tiempo de deposición.....	62
<b>3.6.2</b> Volumen desgastado.....	63
CONCLUSIONES.....	67
RECOMENDACIONES.....	69
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	70

## LISTA DE ILUSTRACIONES

<i>Figura 1.1.</i> Versatilidad de la técnica de bombardeo iónico.....	5
<i>Figura 1.2.</i> Morfología y estructura de películas como función de la temperatura normalizada y la presión.....	9
<i>Figura 2.2</i> - Difractograma de rayos-X del sustrato de acero 100Cr6 (AISI SAE L1).....	22
<i>Figura 2.3</i> - Equipo Edwards Coating System modelo E306A.....	23
<i>Figura 2.4</i> - Cámara de deposición del equipo de pulverización catódica.....	24
<i>Figura 2.5</i> - Esquema de construcción del cátodo preparado para funcionar en modo magnetrón.....	24
<i>Figura 2.6</i> – Cámara de ensayos SRV.....	31
<i>Figura 2.7</i> – Variación del coeficiente de fricción en función del tiempo de un ensayo de deslizamiento alternante de una película fina de Ag.....	33
<i>Figura 2.8</i> – Esquema del pin y de su volumen gastado.....	35
<i>Figura 3.1-</i> Perfil topográfico de las muestras de acero 100Cr6 (AISI SAE L1).....	37
<i>Figura 3.2-</i> Influencia de la presión.....	39
<i>Figura 3.3-</i> Influencia del % de N <sub>2</sub> en la velocidad de deposición.....	40
<i>Figura 3.4-</i> Porcentaje de nitrógeno dependiendo de la profundidad en la película para tres atmósferas reactivas.....	42
<i>Figura 3.5-</i> Micrografías de SEM de la sección transversal y superficial de recubrimientos de plata bajo diversas concentraciones de atmósfera argón-nitrógeno.....	44
<i>Figura 3.6-</i> Micrografías de SEM de la sección transversal y superficial de recubrimientos de plata bajo diversas presiones (a), (c) y (e), tiempos de deposición (b) y (e) y polarización del sustrato (d) y (f).....	45

<b>Figura 3.7-</b> Perfiles de DRX de películas de plata dependiendo del espesor.....	46
<b>Figura 3.8-</b> Evolución de los perfiles de DRX (a) y el cambio de la relación de intensidades ( $I_{(111)}/(I_{(111)} + I_{(200)})$ dependiendo de la presión de deposición.....	47
<b>Figura 3.9-</b> Evolución de los perfiles de DRX (a) y el cambio de la relación de intensidades ( $I_{(111)}/(I_{(111)} + I_{(200)})$ (b) dependiendo del %N <sub>2</sub> .....	48
<b>Figura 3.10-</b> Evolución de los perfiles de DRX (a) y el cambio de la relación de intensidades ( $I_{(111)}/(I_{(111)} + I_{(200)})$ dependiendo de Vs.....	49
<b>Figura 3.11-</b> Variación del coeficiente de fricción en función del tiempo para tres películas de Ag depositada a P <sub>dep</sub> de 0.3, 0.7 y 1.5 Pa utilizando como contracuerpo PTFE.....	53
<b>Figura 3.12-</b> Micrografías por MEB del recubrimiento de Ag depositado a P <sub>dep</sub> = 0,3Pa y ensayado a 10N utilizando como contracuerpo PTFE.....	54
<b>Figura 3.13-</b> Micrografías por MEB del recubrimiento de Ag depositado a P <sub>dep</sub> = 0,3Pa y ensayado a 30N utilizando como contracuerpo PTFE.....	55
<b>Figura 3.14-</b> Variación del coeficiente de fricción en función del tiempo para dos películas de Ag depositadas a distintas polarizaciones del substrato utilizando como contracuerpo PTFE.....	57
<b>Figura 3.15 -</b> Variación del coeficiente de fricción en función del tiempo para tres películas de Ag depositadas a distintas concentraciones de N <sub>2</sub> utilizando como contracuerpo PTFE.....	59
<b>Figura 3.16 -</b> Micrografías por MEB del recubrimiento de Ag depositado a P <sub>dep</sub> = 0,7Pa y atmósfera de deposición con 5% N <sub>2</sub> ensayado a 10 y 30N.....	60

<b>Figura 3.17</b> - Micrografías por MEB del recubrimiento de Ag depositado a $P_{dep} = 0,7Pa$ y atmósfera de deposición con 8% $N_2$ ensayado a 30N utilizando como contracuerpo PTFE.....	61
<b>Figura 3.18</b> - Variación del coeficiente de fricción en función del tiempo para una película depositada a $P_{dep} = 0,3Pa$ y $t = 5$ min utilizando como contracuerpo PTFE.....	62
<b>Figura 3.19</b> – Volumen gastado de las bolas de PTFE en ensayos de deslizamiento alternante para recubrimientos de plata en función de $P_{dep}$ (a), % $N_2$ (b) y $V_s$ (c).....	64

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla I.1</b> - Algunas propiedades de la plata.....	14
<b>Tabla II.1</b> - Composición química del acero 100Cr6 (AISI SAE L1).....	21
<b>Tabla II.2</b> - Condiciones de limpieza de los blancos y sustratos.....	26
<b>Tabla II.3</b> - Condiciones de deposición de los recubrimientos.....	26
<b>Tabla II.4</b> - Variación de la concentración de nitrógeno en la deposición en atmósfera reactiva.....	27
<b>Tabla II.5</b> - Propiedades de los recubrimientos finos y las respectivas técnicas de caracterización utilizadas.....	27
<b>Tabla II.6</b> - Condiciones de calibración y análisis en microsonda.....	29
<b>Tabla III.1</b> - Rugosidad de la película obtenida según las condiciones de deposición.....	37
<b>Tabla III.2</b> - Espesor, tiempo y velocidad de deposición de los recubrimientos obtenidos.....	38
<b>Tabla III.3</b> - Porcentaje de nitrógeno elemental a diferentes profundidades de la película.....	42
<b>Tabla III.4</b> - Coeficiente de fricción promedio ( $\mu_{prom}$ ) según la condición de deposición para 10 y 30 N de carga normal.....	50
<b>Tabla III.5</b> - Resultados de los ensayos de deslizamiento alternativo.....	63

## RESUMEN

Gómez R., Guenis A.

### COMPORTAMIENTO ANTE EL DESLIZAMIENTO ALTERNANTE DE RECUBRIMIENTOS BASE PLATA DEPOSITADOS POR *RF-SPUTTERING*

**Tutor Académico: Dra. Mariana H. Staia, Tutor Industrial: Dra. Teresa Vieira.**

**Tesis, Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería.**

**Escuela de Ingeniería Metalúrgica y**

**Ciencia de los Materiales. Año 2005, 72 páginas.**

**Palabras clave:** Plata, *Sputtering*, Coeficiente de Fricción, Deslizamiento alternante, Desgaste

Uno de los principales problemas en el diseño de implantes es la selección de las superficies y materiales disponibles, donde una alta resistencia al desgaste debe ser asociada a una superficie biocompatible. Varias innovaciones tecnológicas, en este aspecto, han sido desarrolladas incluyendo el uso de implantes con propiedades antibióticas y antisépticas. En este contexto, los recubrimientos de plata debido a su alta actividad antimicrobiana y bajo efecto toxicológico en el cuerpo humano, constituyen un posible material para ser utilizado en este tipo de aplicaciones. Debido a la excesiva ductilidad de la plata como macizo los recubrimientos delgados de este material cobran importancia como posible sustituto de materiales convencionales utilizados en varios implantes ortopédicos.

Para recubrimientos de materiales con estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (F.C.C.), por ejemplo Ag, Cu y Al, obtenidos por la técnica de pulverización catódica (*sputtering*) es comúnmente observada una orientación preferencial (111) que puede ser promovida mediante un bombardeo iónico adicional.

En este trabajo la técnica *R.F. magnetron sputtering* fue utilizada para depositar películas de plata bajo diferentes parámetros de deposición, tales como gas de descarga, tiempo y presión de deposición y la polarización del sustrato. Como es conocido, en función de los parámetros de deposición, las películas obtenidas pueden presentar el crecimiento preferencial de algunos planos cristalográficos en detrimento de otros.

El principal objetivo del presente trabajo de investigación fue enfocado en la evaluación de la influencia de las orientaciones preferenciales cristalográficas en el comportamiento mecánico de las películas obtenidas. La velocidad de deposición, composición química (*EPMA*) y la morfología (*MEB*) fueron también estudiadas. En los ensayos de deslizamiento alternante el poli(tetrafluoroetileno) (*PTFE*) fue utilizado como contraparte y las cargas normales utilizadas fueron de 10 y 30N.

Unas de las principales conclusiones de este trabajo son que ocurre una fuerte disminución de la orientación preferencial cristalográfica (111) con la aplicación de una polarización negativa al sustrato y que la superficie con mayor orientación (111) presenta una disminución en el coeficiente de fricción. Esos resultados enfatizan la importancia de películas delgadas en sustitución de la plata como macizo. Así, según la aplicación prevista, las condiciones de deposición que permiten obtener una orientación preferencial (111) en las películas de plata podrían ser preferidas.

## INTRODUCCIÓN

Uno de los problemas del diseño de los implantes con una alta resistencia al desgaste es el mejoramiento de la biocompatibilidad de los materiales utilizados. Ciertas innovaciones tecnológicas, tales como implantes recubiertos por antibióticos y antisépticos, han sido exploradas con el objetivo de reducir el riesgo de infecciones externas. La plata, por combinar una alta actividad antimicrobiana y un bajo efecto toxicológico en cuerpo humano, ha mostrado constituir un prometedor material para ser utilizado en este tipo de aplicaciones.

La contribución de la ingeniería de superficies, en el desenvolvimiento de nuevos materiales a partir de aquellos que han probado ser biocompatibles, es la de incrementar su desempeño. Basados en la variación de los múltiples parámetros de operación de la técnica de deposición por pulverización catódica (*sputtering*) es posible producir recubrimientos con características químicas y estructurales que difieren en gran medida de las previstas por la termodinámica, permitiendo así mejorar el comportamiento tribológico de los implantes recubiertos y, por tanto, su tiempo de vida útil.

A pesar de la importancia que han tenido los recubrimientos delgados de plata en diversas aplicaciones tecnológicas e industriales, las publicaciones que relacionan los parámetros de deposición y la influencia en la morfología y en el comportamiento tribológico de la película obtenida son escasas.

El presente estudio tiene como finalidad establecer la influencia de la variación de los parámetros de deposición de la pulverización catódica en la morfología y las propiedades tribológicas de recubrimientos base plata. Para tal objetivo, fue efectuada la deposición de películas finas de este material, en modo *R.F. magnetron sputtering* en atmósfera inerte (Ar) y reactiva (Ar + N<sub>2</sub>). La caracterización englobó los aspectos morfológicos, químicos y estructurales sin embargo se centró, esencialmente, en la evaluación del desgaste en ensayos de deslizamiento alternante. En éste, fueron utilizados como contracuerpos esferas de poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), polímero de larga aplicación en el área de los biomateriales.

# CAPÍTULO



## **MARCO TEÓRICO:**

### **DEPOSICIÓN POR PULVERIZACIÓN CATÓDICA (*SPUTTERING*) RECUBRIMIENTOS DE PLATA DEPOSITADOS POR ESTA TÉCNICA**

*En el presente capítulo se describirá el proceso de bombardeo iónico por la técnica de radio frecuencia así como sus principales parámetros de operación y su influencia en las propiedades del recubrimiento.*

## 1.1 PULVERIZACIÓN CATÓDICA (*SPUTTERING*)

La deposición física al vapor (*PVD*<sup>1</sup>) comprende la familia de procesos en los cuales mediante el empleo de medios físicos un material es llevado a su fase de vapor y luego condensado sobre una superficie (substrato) como una película muy delgada (recubrimiento).<sup>[1]</sup> Los procesos *PVD* se pueden dividir en dos principales categorías: la pulverización catódica, también llamado bombardeo iónico o *sputtering* (en éste trabajo se utilizan los tres términos indistintamente), y la vaporización.

Todo proceso *PVD* comprende básicamente tres fases

- Transformación del material a depositar para la fase gaseosa.
- Transporte del vapor desde la fuente al substrato.
- Condensación del vapor en la superficie del substrato y respectiva formación de recubrimientos.

Dentro de los procesos *PVD* se encuentra la técnica de bombardeo iónico (*sputtering*). *Sputtering* es un proceso mediante el cual átomo neutros o iones altamente energéticos, generados en un plasma y acelerados hacia el blanco (material a ser depositado) colocado a un potencial negativo, impactan su superficie produciendo la salida de uno o mas átomos o moléculas por transferencia de momento.<sup>[1,2]</sup> Estos átomos eyectados viajan hasta las superficies próximas depositándose en ellas en proporciones similares a las del blanco de partida. Otras veces, mediante la pulverización simultánea de dos o más materiales es posible producir capas de recubrimientos binarios, ternarios, etc. Los procesos de *sputtering* tienen el inconveniente de ser más lentos que los de evaporación, pero tienen la ventaja de ser más limpios, más versátiles, más controlables y no necesitar altas temperaturas.

Un sistema convencional de deposición por bombardeo iónico consiste de: una cámara de deposición, un sistema de alto vacío, un blanco el cual es la fuente del material del recubrimiento, un portamuestras, un supliador de gas de trabajo y una fuente de poder de corriente directa (DC) o de radio frecuencia (RF).<sup>[3]</sup>

<sup>1</sup>Del inglés: *Physical Vapor Deposition*

En el bombardeo iónico la fuente o blanco del material no es calentado, sin embargo es colocado a un potencial negativo grande, alrededor de -1000V. El blanco se convierte en cátodo en relación a la cámara de vacío y el portamuestra. Si la presión está por el orden de 1Pa, el voltaje negativo grande del sustrato iniciará la formación de un plasma y los iones positivos dentro del plasma se acelerarán a través de este potencial, golpeando el blanco con energías cinéticas suficientemente altas para sacar los átomos de la superficie del mismo. Entonces por transferencia de momento, los átomos y eventualmente grupos de átomos que se encuentran en la superficie del blanco son expulsados y acelerados hacia el sustrato atravesando el plasma en un proceso de difusión.<sup>[1-3]</sup>

Modificaciones de este proceso incluyen: calentamiento o aplicación de un voltaje al sustrato (polarización) para mejorar la difusión superficial de los adátomos, adición de gas(es) reactivo(s) al plasma para la deposición de compuestos, e incorporación de múltiples blancos para la producción de películas multicapas o dentro de una composición química.

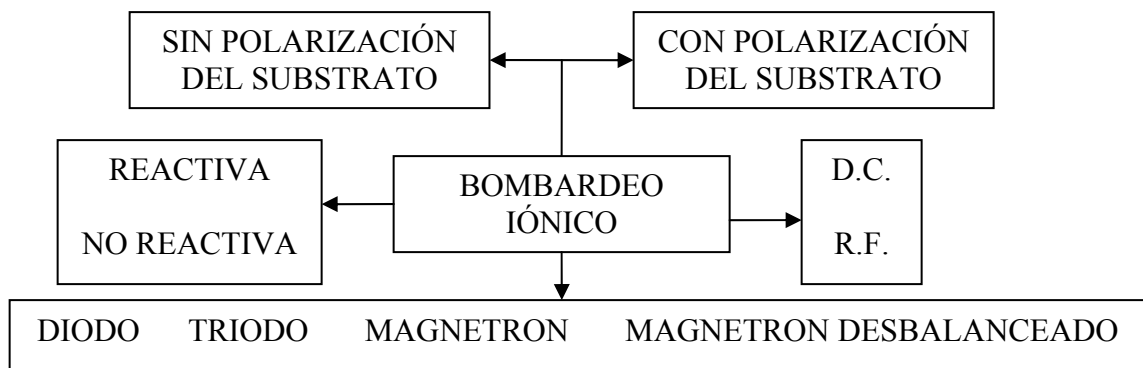
Como se mencionó anteriormente el proceso de deposición por bombardeo iónico comprende tres etapas básicas, a saber: transformación del material a depositar a la fase gaseosa, transporte del vapor desde la fuente al sustrato, condensación del vapor en la superficie del sustrato y respectiva formación de recubrimientos.

La etapa de transformación del material a depositar a la fase gaseosa esta basada en la aceleración de partículas en la dirección del blanco y excitarlas con una cantidad de energía suficiente para promover la eyección de átomos por transferencia de momento.

El proceso de aceleración de los iones se realiza sometiendo el blanco a un potencial negativo, que originará la atracción de los iones positivos y consecuentemente el aumento de su energía durante el proceso de aproximación al blanco. Si el blanco fuese constituido por un material conductor, la creación de una concentración de cargas en su superficie podrá ser fácilmente obtenida por la conexión a una fuente de corriente continua, denominándose en este caso bombardeo iónico por corriente continua (dc); si el blanco es

aislante, tal concentración se torna inestable por este proceso implicando la utilización de corriente alterna de alta frecuencia (rf).<sup>[3]</sup>

La *Figura 1* muestra las diversas condiciones de operación en las que se puede utilizar la deposición por bombardeo iónico.



*Figura 1.* Versatilidad de la técnica de bombardeo iónico.<sup>[3]</sup>

### 1.1.1 Vaporización del material a depositar y su transporte a la superficie del substrato

Cuando se aplica un potencial constante inducido por la acción de una corriente continua a los electrodos colocados en el interior de una cámara de vacío se observa un flujo de iones y electrones para cada uno de los electrodos. Cuando los electrones alcanzan una energía suficientemente grande (superior a la energía de ionización del gas contenido en la cámara) durante su movimiento, al chocar con los constituyentes neutros del gas, arrancan un electrón que a su vez es acelerado y se suma a los iniciales. Así se crea una avalancha de electrones que a su paso ionizan cada vez más y más partículas.

Para que los iones puedan adquirir una energía suficientemente elevada y así hacer posible, en el choque con el electrodo negativo, la eyección de electrones secundarios, es necesario que el potencial existente en los electrodos sea elevado. Estos electrones que van a promover durante su movimiento la ionización del gas, deberán ser un número suficiente para inducir la formación de iones capaces de originar, por choque con el cátodo, un número semejante de electrones secundarios.

La presión en el interior de la cámara no puede ser demasiado baja, pues reduce la posibilidad de que un electrón promueva diversas colisiones con los átomos de gas. Del mismo modo, si la presión fuese demasiado elevada los iones sufrirían innumerables colisiones y en su camino irían perdiendo su energía, no consiguiendo, cuando choquen con los electrodos, provocar la emisión de electrones secundarios.<sup>[3]</sup> Las presiones típicas de deposición en sistemas de diodo simple están alrededor de los 10Pa, este valor obliga a que el número de especies dentro de la cámara sea elevado. En consecuencia, las partículas eyectadas del blanco sólo podrán alcanzar el sustrato después de sufrir un elevado número de colisiones, o sea, a través de un proceso de difusión gaseosa.<sup>[2]</sup> Además de la alteración de la dirección inicial y consecuente deposición en las paredes de la cámara, se verifica una termalización de las partículas debida a la pérdida casi total de la energía inicial con que fueron eyectadas del blanco, traducándose al final en muy bajas velocidades de deposición.

Una solución para obtener altas velocidades de deposición, sin necesidad de utilizar altas presiones, es la de dotar al cátodo con un sistema magnetron. Las fuentes de bombardeo iónico por magnetron pueden ser definidas como diodos a los cuales es aplicado un campo magnético en conjunto con un campo eléctrico, de modo de crear trayectorias obligatorias para los electrones secundarios emitidos del blanco. Sin embargo, en el proceso de diodo simple los electrones expulsados del blanco se dirigen directamente para el sustrato o las paredes de la cámara de deposición, en el proceso de magnetron estos mismos electrones recorren trayectorias junto al blanco impuestas por la asociación de los campos eléctrico y magnético. Siendo la trayectoria total de los electrones sustancialmente mayor que para el caso de la técnica de diodo simple, así cada electrón puede producir un número muy grande de colisiones de ionización, lo que permite la utilización de presiones de deposición más bajas (0,05-1Pa).<sup>[3]</sup>

### **1.1.2 Nucleación y crecimiento de la película**

En el caso de los magnetrones, los electrones secundarios emitidos por el blanco son atrapados por las trayectorias impuestas tanto por el campo magnético como el eléctrico y por ello no se verifica el bombardeo electrónico del sustrato, generando así un menor

calentamiento de este componente, haciendo posible deposiciones a bajas temperaturas (50-80 °C). Las menores presiones de deposición utilizadas en esta técnica permiten que las partículas emitidas del blanco atraviesen el espacio interelectrodos sin sufrir pérdidas significativas de energía y dirección.

La condensación de los átomos de la película en la superficie del sustrato puede ser descrito en tres fases.<sup>[2]</sup> En la primera, los átomos incidentes transfieren la energía cinética a la red del sustrato y se vuelve adátomo, o sea, átomos no ligados. En la segunda fase, los adátomos difunden superficialmente sobre el sustrato cambiando energía con los átomos que lo constituyen y con otras especies no adsorbidas hasta que sean desadsorbidos por evaporación, rebombardados o se acomodan en la red en un sitio de baja energía. Finalmente, en la tercera fase, los átomos incorporados se reajustan a sus posiciones en la red por procesos de difusión en volumen.

Con la aplicación de una polarización negativa en el sustrato es posible propiciar un bombardeo iónico intencional del sustrato y/o película en formación.<sup>[1-3]</sup> Que en todo caso debe ser menor al de la fuente, sino ocurriría el riesgo de que la velocidad de deposición fuese nula, es decir, el rebombardeo (*resputtering*) de la película en formación es mayor que la llegada de partículas de material al sustrato.<sup>[3]</sup> Con la aplicación de polarización al sustrato se pueden mejorar y optimizar las propiedades de las películas,<sup>[1,3]</sup> sin embargo le son atribuidas algunas consecuencias perjudiciales, a saber:

- Disminución de la velocidad de deposición por el rebombardeo de la película.
- Heterogeneidad de la película y de las propiedades cuando son depositados en sustratos con geometrías complicadas.
- Alteración de la composición química del recubrimiento por bombardeo preferencial de algunos elementos.
- Posibilidad de la incorporación de iones del gas de descarga por la implantación en la estructura del recubrimiento.

A pesar de estas consecuencias perjudiciales se logran efectos benéficos que desempeñan un papel muy importante en el proceso de nucleación y crecimiento.<sup>[3]</sup> Por un lado, el bombardeo iónico afecta la rugosidad del sustrato originando un mayor número de sitios de nucleación y, por otro, promueve una mayor movilidad de los adátomos por transferencia cinética de los iones bombardeantes para estas especies. Como consecuencia, se obtienen recubrimientos de menor tamaño de grano y de mayor densidad.

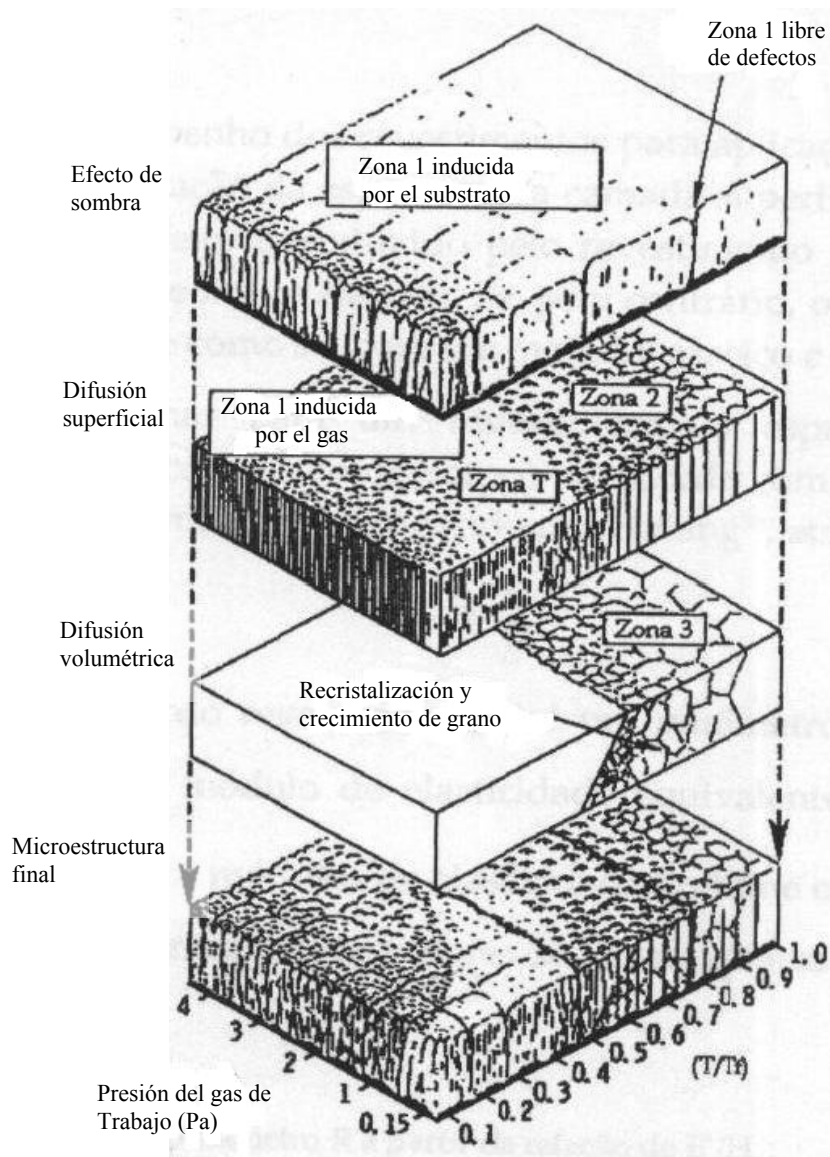
La polarización del sustrato tiene además influencia en la interfase recubrimiento-sustrato y consecuentemente en la adhesión de los recubrimientos ya que al aumentar la densidad de nucleación, la polarización del sustrato reduce la formación de porosidades que ocurren durante el crecimiento inicial de los núcleos promoviendo así un mayor número de contactos entre la película y el sustrato y una mejor adhesión.<sup>[1,2,3]</sup>

### **1.1.3 Morfología y microestructura de los recubrimientos**

La morfología de los recubrimientos obtenidos por procesos de deposición tales como pulverización catódica depende de la movilidad de los adátomos y de los efectos de sombreado.<sup>[4]</sup> En forma general, se puede decir que una baja movilidad favorece la formación de una estructura columnar, originando picos y valles, los cuales podrían propiciar el efecto de sombreado y así tener influencia en el recubrimiento obtenido.<sup>[4-6]</sup>

Los estudios efectuados sobre la morfología de recubrimientos obtenidos por la técnica de pulverización catódica muestran que dependiendo de las condiciones de deposición, en particular de la presión de deposición, temperatura del sustrato y polarización, se pueden obtener diferentes morfologías y propiciar una orientación preferencial.<sup>[1-7]</sup> Los materiales depositados por bombardeo iónico pueden ser amorfos cuando el sustrato es mantenido a bajas temperaturas. La rugosidad de la superficie, los efectos de sombra y la distribución de núcleos dan como resultado películas con una estructura de orientación preferencial del tipo columnar, los cuales tienen como característica una alta porosidad, baja adhesión y pobres propiedades tribológicas.

La *Figura 2* muestra el modelo de crecimiento original desarrollado por Movcham y Demchishin y expandido por Thornton. La contribución de Thornton involucra la adición de un eje de presión al modelo de Movcham y Demchishin. Esta modificación está específicamente dirigida a las películas obtenidas por bombardeo iónico. Thornton encontró que incrementar la presión de argón durante la deposición de la película es equivalente a reducir la temperatura de deposición ( $T$ ), es decir, reducir la temperatura normalizada ( $T/T_f$ ), donde  $T_f$  es la temperatura de fusión del blanco.



**Figura 2.** Morfología y estructura de películas como función de la temperatura normalizada y la presión; región 1: estructura porosa, región T: zona de transición, región 2: estructura columnar, región 3: recristalización del material depositado.<sup>[8]</sup>

El efecto es explicado basado en el concepto de movilidad de los adátomos.<sup>[3]</sup> La reducción de  $T/T_f$  reduce la movilidad de los adátomos dado que este es un proceso térmicamente activado el cual está relacionado exponencialmente con la temperatura. Como se mencionó anteriormente, el aumento de la presión origina una mayor cantidad de colisiones de los átomos obtenidos por bombardeo iónico antes de que alcancen la superficie del sustrato. El resultado de la mayor dispersión con el incremento de la presión de gas, es la reducción de la energía de las partículas que impactarán sobre la superficie del sustrato, y por tanto, la reducción de la energía depositada en la superficie. Por tanto, si la energía de los adátomos fuese baja, bien sea por la termalización<sup>2</sup> de las partículas en el espacio interelectrodos, debido a las altas presiones de deposición, o bien por la baja temperatura del sustrato, los adátomos se fijan prácticamente en la zona donde ocurrió la condensación, contribuyendo así a la formación de morfologías poco compactas (tipo 1 y tipo T). Esto reduce efectivamente la temperatura local del sustrato e igualmente disminuye la movilidad superficial de los adátomos. Por tanto, el incremento de la presión para el bombardeo iónico eleva los valores de  $T/T_f$  necesarios para la transición de microestructuras de la zona 1 a la zona T, de esta a la zona 2 y luego a la zona 3. La compactación de la película aumenta del tipo 1 para el tipo 3.<sup>[3]</sup>

Los efectos producidos por la temperatura y la presión pueden ser simulados en algún grado aplicando un potencial negativo al sustrato (polarización) durante la deposición. Bajo la influencia de este potencial negativo, los iones cargados positivamente (y átomos neutros energéticos) impactan la superficie del sustrato, resultando en un incremento de la movilidad de los adátomos, calentamiento del sustrato, generación de los defectos puntuales, como ya ha sido explicado. De esta forma, el inicio de formación de películas densas (zona T) se desplaza a temperaturas más bajas del sustrato, con un incremento del voltaje negativo aplicado al mismo.

---

<sup>2</sup> *termalización*- fenómeno que sufren las partículas eyectadas del blanco como consecuencia de la gran cantidad de choques en su proceso de difusión gaseosa hacia el sustrato y que se traduce en la pérdida casi total de su energía cinética, así como en un aumento de su temperatura.

### **1.1.4 Tensiones residuales y adhesión de la película**

Generalmente los recubrimientos obtenidos por bombardeo iónico están sometidos a tensiones internas.

Las tensiones residuales o internas presentes en los recubrimientos son producto de la contribución de tres grupos de acuerdo a su origen.<sup>[8]</sup> La primera atiende al desorden estructural entre la película y el sustrato, también conocido como desorden epitaxial. La segunda contribución es intrínseca del proceso de crecimiento debido a un efecto acumulativo de las fuerzas atómicas generadas a través del recubrimiento por átomos que se encuentran desplazados de su posición de equilibrio; la última contribución se designa tensión térmica, ésta es generada como un resultado de la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de la película y del sustrato.

Las tensiones inducidas por efecto térmico son de tracción, si el coeficiente de expansión del recubrimiento es superior al del sustrato y de compresión si se verifica lo contrario. El efecto de la componente intrínseca al proceso está relacionado con la morfología de los recubrimientos. El principal factor que genera el desplazamiento de los átomos de sus posiciones de equilibrio es el bombardeo del recubrimiento durante su crecimiento.

Si la morfología de la película es del tipo columnar, la inserción de partículas bombardeantes en la red del material no es determinante en las tensiones, pues los huecos existentes en el recubrimiento permiten acomodar las deformaciones así inducidas. Si por el contrario la morfología es compacta no hay posibilidad de acomodamiento de todos los desplazamientos sufridos por los átomos debido al bombardeo y son creadas fuertes tensiones de compresión. Del mismo modo que para la morfología, la presión de deposición y la polarización del sustrato tienen un papel fundamental en el grado de tensiones internas de los recubrimientos. Generalmente, la frontera entre tensiones de tracción y compresión es atribuida a la transición de la morfología del tipo 1 al tipo T según el modelo de Movcham y Demchishin posteriormente modificado por Thornton.

El bombardeo del sustrato durante la deposición se traduce por una incorporación de argón (Ar) en los recubrimientos, que generalmente aumenta con la polarización del sustrato y la disminución de la presión de deposición.<sup>[3]</sup> Cuanto mas reducida es la presión de deposición, menor es la pérdida de energía de los electrones acelerados desde el blanco y menores las trayectorias blanco-sustrato de éstos. En consecuencia, mayor es la probabilidad de ser incorporados en la película durante su crecimiento. En muchos casos, se verifica una relación entre el porcentaje de Ar de las películas y el nivel de tensiones residuales que presentan las mismas.<sup>[3,8]</sup>

La existencia de tensiones de compresión en los recubrimientos es generalmente benéfica, en particular si la adhesión del recubrimiento es buena, ya que casi todos los materiales son más resistentes a compresión que a tracción. Por otro lado, la existencia de tensiones de compresión en la superficie de los materiales se refleja en una mayor resistencia a la nucleación de fisuras y consecuentemente en la mejora del comportamiento del material recubierto sometido a sollicitaciones de fatiga.

La técnica de deposición por bombardeo iónico es reconocida por proporcionar una excelente adhesión de los recubrimientos al sustrato.

Los enlaces que intervienen en la adhesión de un recubrimiento pueden ser de tipo mecánico o químico. En el primer caso, el sustrato posee rugosidad suficiente para que el material de la película se introduzca en las porosidades, permaneciendo cautivo e impidiendo su movimiento del sustrato. Generalmente, en los recubrimientos depositados por bombardeo iónico no intervienen estos enlaces, ya que la adhesión es muy baja. Teóricamente un enlace típico de VanderWalls (0,2eV) debería ser capaz de aguantar una tensión de 500MPa<sup>[3]</sup> a pesar de este valor aparentemente elevado son observadas frecuentemente fallas adhesivas en recubrimientos a tensiones menores a las esperadas, para el valor de energía de enlace mencionado.

Entre las posibles justificaciones para las fallas adhesivas, cabe destacar las tensiones internas de los recubrimientos, que pueden alcanzar valores bastante elevados, y la resistencia mecánica de la interfase película-sustrato. De hecho, en muchos casos, en las

interfases se encuentran películas de contaminación superficial, películas de óxido o compuestos intermetálicos provenientes del propio proceso de deposición, que contribuyen decisivamente a fuerzas de enlace más débiles de las previsibles por el tipo de enlace químico presente. Entre los tipos de interfases posibles en un sistema recubrimiento-substrato (abrupta, compuesta, de difusión, de pseudo-difusión o irregular), las observadas generalmente en el caso de bombardeo iónico son la abrupta y la de pseudo-difusión. De hecho, como las temperaturas del substrato son bajas en esta técnica, no es común observar la formación de compuestos intermetálicos ni la interdifusión de elementos en la interfase substrato-recubrimiento. Las características de las interfases abruptas son dependientes de las capas de contaminación, las cuales impiden el establecimiento de enlaces químicos primarios y contribuyen en el debilitamiento de los enlaces secundarios. Por otro lado si la densidad de nucleación es reducida, el crecimiento lateral de la película entre los núcleos en las primeras etapas de su formación, conlleva a la formación de poros en la región interfacial. Estos poros reducen el área de contacto entre el recubrimiento y el substrato y consecuentemente la adhesión de la película. Las interfases de pseudo-difusión pueden ser obtenidas, bien sea por la incorporación de los elementos de la película en la red del substrato, debido al bombardeo iónico, o por la deposición de capas intermedias con gradientes de concentración entre el recubrimiento y el substrato.

En el proceso de bombardeo iónico es posible, también, promover la limpieza de los substratos antes de la deposición. Para tal efecto es creado un plasma a través de la polarización del substrato, induciendo el bombardeo iónico de la superficie del mismo antes de proceder con el bombardeo del blanco. Así, es posible reducir la contaminación superficial del substrato y mejorar la adhesión del recubrimiento.<sup>[3]</sup>

## 1.2 Recubrimientos Delgados de Plata

### 1.2.1 Algunas aplicaciones

De todos los metales, la plata es el que posee la mayor reflectancia (97,7% a  $\lambda = 500$  nm) en el espectro de luz visible y la menor resistividad (1,6  $\mu\Omega\text{cm}$ ). Estas propiedades le han conferido tradicionalmente una amplia utilización en sistemas ópticos y electrónicos.<sup>[6,7,9]</sup>

Tabla 1. Algunas propiedades de la plata <sup>[6,7]</sup>

Módulo de Young (GPa)	Dureza (HV)	Esfuerzo tensil (MPa)	Resistividad ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	Relación de Poisson
78	74	200	1,6	0,37

Dentro de las ventajas que presenta la plata con respecto a otros metales, se puede mencionar

- Presenta la mayor reflectividad para la región completa del infrarrojo y bajo una longitud de onda de 400 nm.
- Es estable en soluciones acuosas de cualquier pH siempre y cuando no estén presentes agentes oxidantes y sustancias complejantes.

Sin embargo, una desventaja de utilizar recubrimientos de plata es que ellos se deslustran bajo condiciones atmosféricas ordinarias, además de no tener una alta reflectancia por debajo de 400 nm.<sup>[9]</sup>

Los recubrimientos delgados de plata también han demostrado ser de interés para aplicaciones lubricantes. En condiciones en donde el deslizamiento crítico son extremas, como por ejemplo altas temperaturas y ambientes al vacío, muchas veces los lubricantes líquidos no son capaces de mantener una baja fricción entre los cuerpos en contacto, bajo estas condiciones, dichos lubricantes pueden evaporarse o degradarse. Además que en

ambientes muy limpios, los lubricantes líquidos podrían ser fuente de contaminación. Es por ello que lubricantes sólidos alternativos se han venido estudiando desde hace algún tiempo con satisfactorios resultados. El  $\text{MoS}_2$  y el grafito han sido ampliamente utilizados por sus excelentes propiedades lubricantes, sin embargo el  $\text{MoS}_2$  por su pobre resistencia a la oxidación está limitado a temperaturas hasta  $300\text{ }^\circ\text{C}$  además, al igual que el grafito, de presentar mal comportamiento en aire húmedo.<sup>[10]</sup> Una alternativa de lubricantes sólidos lo han constituido los recubrimientos de metales suaves como el Au y Ag, los cuales han demostrado presentar buen comportamiento en condiciones de vacío y altas temperaturas.<sup>[9,10]</sup>

Por otro lado, aproximadamente desde 1980 se ha reportado la utilización de la plata en el campo de la medicina. Ahora, es bien conocido que la plata es un potente agente antibacterial con un amplio espectro de actividad, propiedad que lo hace útil en aplicaciones médicas desde catéteres urinarios hasta implantes.<sup>[11-14]</sup>

Los iones de plata actúan como un fuerte donador de electrones en moléculas biológicas que contienen sulfuro, oxígeno y nitrógeno, desplazando otros iones esenciales como  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{Zn}^+$ .

Los recubrimientos delgados de plata debido al incremento de la resistencia de las bacterias a los antibióticos y antisépticos tradicionales, han demostrado ser una efectiva alternativa para la prevención de infecciones relacionadas con los implantes.<sup>[14]</sup> Estos recubrimientos modifican la superficie del biomaterial, proveyendo así una mejor compatibilidad e integración con el tejido receptor, permitiendo resistir la colonización microbiana y propiciando así la integración elemento-tejido.

### **1.2.2 Relación parámetros de deposición-propiedades**

Para materiales FCC, como por ejemplo Cu, Ag y Al, depositados por bombardeo iónico una elevada orientación preferencial (111) es observada. La orientación preferencial (111), en películas delgadas de estos materiales, es preferida debido a que es la orientación con

mayor densidad de empaquetamiento, lo que produce una estructura con alta adhesión y resistencia al desgaste y a la corrosión.

Este tipo de orientación proporciona al recubrimiento efectos benéficos como son:

- Mayor densidad de película,<sup>[15]</sup> lo que se traduce en la reducción de la formación de porosidades y en un mayor área de contacto substrato-película y por tanto en una mayor adhesión. Teniendo influencia, además, en un aumento de la resistencia al desgaste y la reactividad química.
- Mayor homogeneidad en la morfología y por consiguiente en las propiedades de la película, reduciéndose así los efectos anisotrópicos y por tanto la dependencia de propiedades como la conductividad eléctrica, calorífica, dilatación térmica, velocidad de propagación de la luz, etc.<sup>[16]</sup>

#### **1.2.2.1 Morfología, Orientación Preferencial y las Variables de Pulverización Catódica**

La deposición por *sputtering*, como ya se ha mencionado, es una técnica que posee múltiples parámetros de operación y con los cuales se pueden producir importantes modificaciones en la película obtenida. Es por ello que el estudio de cada uno de los parámetros y de como influye en el recubrimiento es importante para la evaluación final de las propiedades del mismo.

**Efecto de la presión:** ha sido ampliamente documentado que, para esta técnica de deposición se favorece la formación de estructuras compactas con presiones medias (cerca de 1 Pa)<sup>[4,6,7,20,21]</sup> o altas temperaturas del sustrato. La presión en el interior de la cámara no puede ser demasiado baja ya que se reduce, como ya ha sido explicado, la posibilidad de que un electrón promueva diversas colisiones con los átomos de gas. Por el contrario si la presión es demasiado elevada los iones sufrirían el fenómeno de termalización.<sup>[5]</sup>

M. Del Re y colaboradores (2002)<sup>[5]</sup> estudiaron la variación de la presión de argón en la morfología de películas delgadas de plata depositadas sobre titanio, obteniendo como

resultado que a medida que se incrementa la presión disminuye el porcentaje de “cubrimiento” de los núcleos de plata en el sustrato. Así como también se verifica un aumento en la rugosidad de la película con el incremento de la corriente de descarga.

**Efecto de la polarización:** también se ha reportado que, un bombardeo adicional durante el crecimiento de la película promueve la orientación preferencial (111) en películas de Ag.<sup>[4,6,7-9,20,21]</sup> Esto es debido a que, por un lado, el bombardeo iónico afecta la rugosidad del sustrato generando un mayor número de sitios de nucleación y, por otro, promueve una mayor movilidad de los adátomos por transferencia cinética de los iones bombardeantes para estas especies. Como consecuencia, se obtienen recubrimientos de menor tamaño de grano y de mayor densidad.

K. F. Chiu (2000)<sup>[6]</sup> estudió la influencia del bombardeo iónico en recubrimientos delgados de Ag obteniendo una mayor orientación preferencial (111) a bajas presiones ( $< 2$  Pa) y con una energía de bombardeo iónico baja ( $< 250$  eV por átomo depositado), mas recientemente Y. S. Jung y colaboradores (2004)<sup>[4]</sup> realizaron un estudio en el cual variaron los parámetros de *DC magnetron sputtering* para observar el cambio en la textura de recubrimientos de Ag, ellos observaron que un rango aproximado de presión de *sputtering* de 0,5 Pa así como un mayor poder de *sputtering* (aproximadamente 3-5 kW) propician la formación de granos en la dirección (111) además de una mayor densidad de película y una mayor reflectancia óptica, los investigadores atribuyen dicho comportamiento a una mayor movilidad de los adátomos inducida por un bombardeo iónico más efectivo durante la deposición.

Bajo la influencia de este potencial negativo, los iones cargados positivamente impactan la superficie del sustrato, resultando en un incremento de la movilidad de los adátomos, calentamiento del sustrato y generación de los defectos puntuales, como ya ha sido explicado. De esta forma, el inicio de formación de películas densas (zona T) se desplaza a más bajas temperaturas del sustrato, con un incremento del voltaje negativo aplicado al mismo.

Un incremento en la energía de iones incidentes conduce a la disminución del tamaño de grano, esto debido a que se genera una mayor cantidad de efectos superficiales y de allí una mayor densidad de sitios de nucleación en la superficie del sustrato. Por otro lado una mayor velocidad de bombardeo iónico conduce a un tamaño menor de grano.

**Efecto de la velocidad de deposición:** Según Y.S. Jung (2004)<sup>[4]</sup> un factor adicional al bombardeo iónico durante el crecimiento y que tiene influencia en la orientación preferencial del recubrimiento, es la orientación inicial del núcleo antes del crecimiento de la película, la cual es gobernada por la absorción de energía de los adátomos al sustrato y la energía de enlace entre los mismos. Si una nucleación secundaria no toma lugar durante el crecimiento de la película, la textura del recubrimiento, a cierto espesor podría, ser determinado por la velocidad de crecimiento de la película desde el núcleo inicialmente formado, lo cual es influenciado por la movilidad de los adátomos y el efecto de sombreado.<sup>[19]</sup> Es decir, que para condiciones en las que se favorezcan la movilidad de los adátomos y se reduzca el efecto de sombreado la orientación preferencial (111) podría ser promovida.

Una alta rugosidad de la superficie, efectos de sombra y la distribución de núcleos llevan a películas con una estructura de orientación preferencial en la dirección normal a la superficie del sustrato. Esta estructura columnar depende esencialmente de la presión del gas y de la temperatura del sustrato.

**Efecto de la composición del gas de deposición:** Kawamura y colaboradores<sup>[22]</sup> estudiaron el efecto de la adición de nitrógeno a la atmósfera de deposición en la obtención de películas de Cu por la técnica de *sputtering*, observando que átomos de éste gas eran incorporados en la red cristalina de películas de Cu causando una distorsión en la misma. Estos investigadores, observaron un incremento en la intensidad de pico (200) para mezclas de gas argón-nitrógeno en comparación con una atmósfera totalmente inerte en donde fue observada una orientación casi completa (111). La razón para el incremento de la intensidad de pico (200), se considera que es la misma que para el caso de películas de Pt estudiadas por Kim<sup>[23]</sup> en donde la incorporación de oxígeno en la red cristalina juega un

papel importante en el cambio de la relación de intensidad de picos. Esto es debido a que , según explican, el oxígeno incorporado en los planos Pt (111) causa una mayor distorsión que el incorporado en los planos Pt (200), resultando así en una orientación preferencial (200).

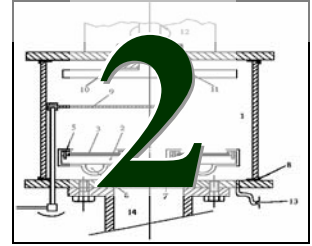
Ha sido reportado en trabajos anteriores<sup>[8,24]</sup> que, en la deposición con atmósferas reactivas, un incremento del elemento o compuesto reactivo aumenta la densidad de la película. En dichos trabajos se ha observado una transición desde una morfología columnar poco densa (zona 1 o zona T) a una morfología mucho mas compacta conocida por *featureless* con el incremento del porcentaje de la especie reactiva en la atmósfera de deposición. Una estructura de este tipo es preferida, con respecto a las poco densas (zona 1 o zona T) debido a que poseen mejores propiedades ante el desgaste<sup>[24,25]</sup>; una menor porosidad, lo que incrementa su resistencia al medio<sup>[24,25]</sup> y reduce la anisotropía de propiedades tales como la dureza, la cual es una característica típica de películas con morfología columnar.

La deposición de películas delgadas de plata depositadas por *r.f. sputtering* en atmósfera reactiva con N<sub>2</sub> ha sido estudiada<sup>[24,25]</sup> y se ha mostrado que la reactividad de átomos de plata bombardeados con nitrógeno es muy baja o nula (la energía estándar de formación para el Ag<sub>3</sub>N es de 314,4±2,5 kJ mol<sup>-1</sup>)<sup>[25]</sup>, no se alcanza la síntesis del compuesto Ag<sub>3</sub>N que es conocido por ser muy inestable y su descomposición en plata y nitrógeno ser fácil.

En la técnica de pulverización catódica el tamaño de grano es afectado por un complejo número de factores, sin embargo se puede decir que, los principales parámetros que lo modifican son la temperatura del sustrato, la energía y la velocidad de bombardeo iónico.

R. Banerjee y colaboradores (2002)<sup>[26]</sup> estudiaron la deposición de nitruro de titanio por d.c. *sputtering* reactivo, obteniendo que mayores temperaturas del sustrato resultan en una mayor movilidad de los adátomos durante el crecimiento de la película así como en un incremento en la migración de los límites de grano, produciendo ambos efectos, un mayor tamaño de grano.<sup>[26]</sup>

# CAPÍTULO



## **METODOLOGIA: MATERIALES Y TÉCNICAS DE ANÁLISIS**

*En el presente capítulo son presentados los materiales, el método de deposición y los métodos de caracterización usados en este trabajo.*

## 2.1 MATERIALES

En las técnicas de deposición se designa por blanco, el componente constituido por el material que se quiere depositar y, por substrato el material sobre el cual se va a formar el recubrimiento.

### 2.1.1 Blancos

En la deposición de los recubrimientos de plata fueron usados blancos de Ag (99,999%). Las dimensiones del blanco son 100 mm de diámetro y 5 mm de altura.

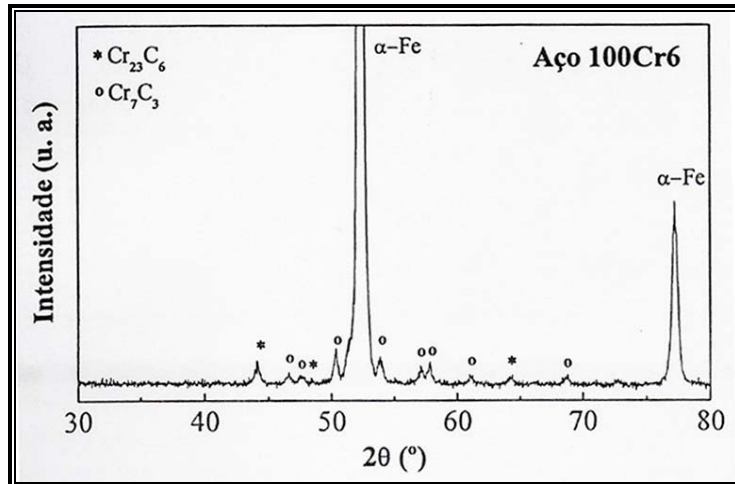
### 2.1.2. Substratos

En este trabajo fueron utilizados como substratos probetas de acero 100Cr6 (AISI SAE L1) cuyas composición química se encuentra en la *Tabla II.1*, y vidrio (SiO<sub>2</sub>). Los materiales utilizados como substratos fueron escogidos teniendo en consideración las exigencias de las diferentes técnicas de caracterización utilizadas.

**Tabla II.1** - Composición química del acero 100Cr6 (AISI SAE L1)

	Si	Mn	Cr	Fe
% ponderal	0,2	<0,3	1,3	98,8

Con el objetivo de aumentar la resistencia mecánica del acero, los substratos fueron sometidos a un tratamiento térmico de temple a 900 °C durante 10 min, con enfriamiento en aceite hasta temperatura ambiente, seguido de dos revenidos sucesivos de dos horas a 80 °C, con enfriamiento al aire. La dureza alcanzada por los substratos es de 5 GPa. Las dimensiones de los substratos son:  $\Phi$  25 x 8 mm. En la *Figura 2.2* y la *Tabla II.1* son presentadas las composiciones física y química del acero, respectivamente.



**Figura 2.2** - Difractograma de rayos-X del sustrato de acero 100Cr6 (AISI SAE L1).<sup>[27]</sup>

Antes de ser recubiertos, los sustratos de acero fueron pulidos con papel de lija de carburo de silicio (SiC) con granulometría decreciente desde 80 a 1200 *mesh*, seguido de pulido final con suspensión de diamante de 3  $\mu\text{m}$ . Después de este pulido la rugosidad media superficial ( $R_a$ ) fue del orden de  $0,01 \pm 0,001 \mu\text{m}$ ., medida en un rugosímetro de contacto marca Perther. Todos los sustratos fueron limpiados por ultrasonido en baños sucesivos de acetona y alcohol etílico, siendo posteriormente secados por una corriente de aire caliente, inmediatamente antes de ser colocados en la cámara de deposición.

## 2.2 MÉTODO DE DEPOSICIÓN

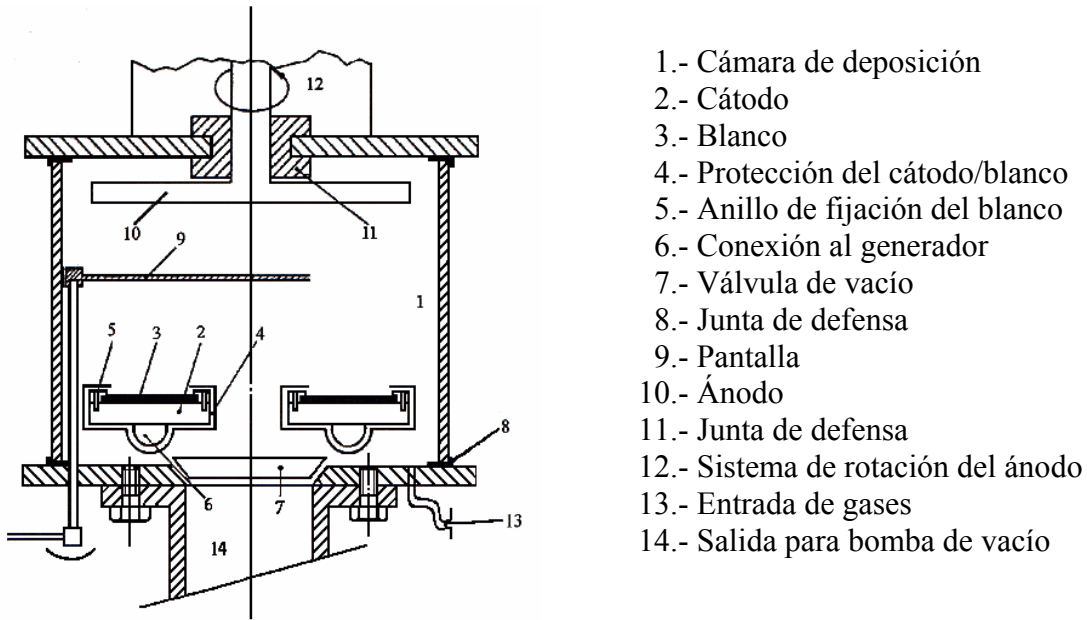
La técnica de deposición usada en este trabajo fue la pulverización catódica por radio frecuencia (r.f.) en modo magnetrón.

El equipo utilizado, Edwards Coating System modelo E306A (*Figura 2.3*), presenta la posibilidad de trabajar en modo diodo o en magnetrón, con o sin polarización del sustrato, pudiendo ser identificadas tres partes fundamentales: la cámara de deposición (*Figura 2.4*), el sistema de vacío y dos fuentes de potencia.

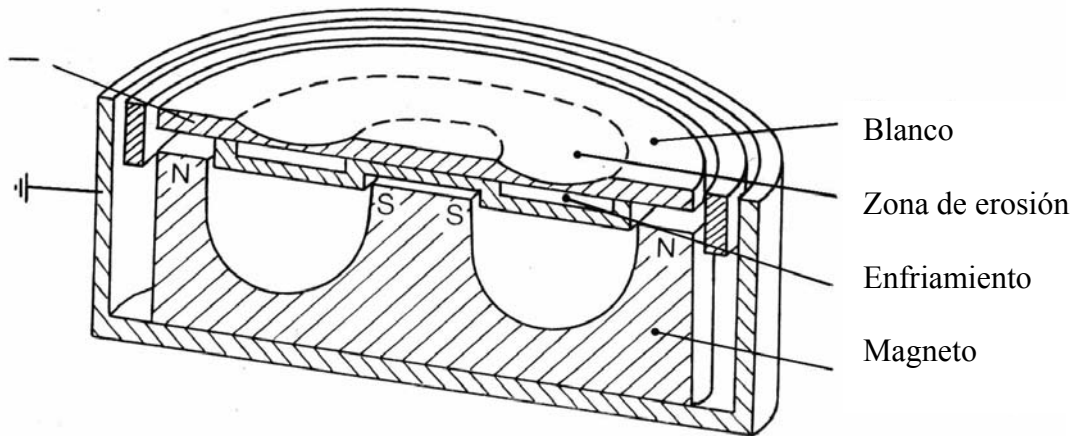


*Figura 2.3* - Equipo Edwards Coating System modelo E306A.

La cámara de deposición esta constituida por un cilindro de acero inoxidable con un diámetro de 300 mm y una altura de 250 mm, ésta posee en su base inferior dos cátodos de cobre con 120 mm de diámetro y refrigerados con agua. Uno de ellos puede funcionar en modo diodo simple, en cuanto que el segundo cátodo posee dos magnetos concéntricos (modo magnetrón) (*Figura 2.5*).



**Figura 2.4** - Cámara de deposición del equipo de pulverización catódica.<sup>[27]</sup>



**Figura 2.5** - Esquema de construcción del cátodo preparado para funcionar en modo magnetrón.<sup>[27]</sup>

En la base superior de la cámara y posicionado en frente a los cátodos, a una distancia de 65 mm, se encuentra el ánodo (de 250 mm de diámetro) que también posee un sistema de refrigeración con agua y tiene la posibilidad de rodar en torno de su eje manteniendo la polarización del sustrato ( $V_s$ ). Los sustratos a recubrir son colocados en el ánodo, de modo a que después de la rotación se posicionen sobre el blanco adecuado.

El sistema de vacío está articulado en torno a dos bombas de vacío, una bomba rotatoria de dos etapas (EDWARDS E2M8,  $9,5\text{m}^3\text{h}^{-1}$ ) la cual permite que la cámara sea inicialmente evacuada (vacío primario) a una presión inferior del orden de 1,5 Pa en la fase inicial del proceso; y otra bomba turbomolecular (EDWARDS EXT250,  $240\text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ ) responsable por el alto vacío y que permite alcanzar un vacío límite inferior del orden de los  $10^{-4}$  Pa antes de la deposición ( $P_i$ ). El vacío dentro de la cámara es controlado por dos medidores de vacío: un Pirani PRL-10 para presiones hasta el orden de los 0,1 Pa y un Penning CP25-K para presiones inferiores de aquel valor. La presión de trabajo escogida es ajustada automáticamente a través de una válvula de fuga servo-asistida MV12 acoplada a un controlador modelo 80-1. Cuando es necesaria la introducción de un segundo gas durante la deposición, una forma de posibilitar la operación en modo reactivo, es controlarla a través de una válvula de aguja.

El sistema utilizado para la deposición está equipado con dos generadores de radiofrecuencia (13,56 MHz) de la marca RFA Applications, los cuales permiten polarizar el blanco y el sustrato de forma independiente. Las fuentes debitan a una potencia máxima de 1000 W (RFG 1000) y 500 W (RFG 500) para la polarización, respectivamente, del blanco y del sustrato. Para controlar las impedancias en el interior de la cámara (ya que ellas varían durante la deposición) de modo de evitar que las intensidades de las ondas reflejadas traspasen las emitidas, y ello se traduzca en el daño de la fuente de potencia, las fuentes están acopladas a la cámara de deposición a través de un sintonizador automático de impedancias.

### **2.2.1 Procedimientos durante la deposición**

Inmediatamente antes del inicio de cada deposición, y después de la introducción de las muestras a ser recubiertas en la cámara, se inicia el proceso por la evacuación de la cámara de deposición a valores de presión del orden de  $10^{-4}$  Pa. En seguida, se introduce el gas de descarga y se efectúan las limpiezas del blanco y de los sustratos en condiciones operatorias constantes para todos los sistemas de forma de evitar la contaminación. Las condiciones de limpieza están especificadas en la *Tabla II.2*.

**Tabla II.2** - Condiciones de limpieza de los blancos y substratos.

<b>Materiales</b>	<b>Potencia (W)</b>	<b>Presión (Pa)</b>	<b>Tiempo (min)</b>
Blancos	250	0,7	10
Substratos	250	0,7	10

Después de la limpieza, sigue la fase de deposición propiamente dicha. Antes de la remoción de la pantalla, el valor de potencia en el generador que asiste el blanco y el valor de la presión de los gases dentro de la cámara son previamente seleccionados.

Las condiciones de deposición para cada sistema se encuentran en la *Tabla II. 3*.

**Tabla II.3** - Condiciones de deposición de los recubrimientos.

	<b>Ag<sub>0,3</sub></b>	<b>Ag<sub>0,7</sub></b>	<b>Ag<sub>1,5</sub></b>	<b>Ag<sub>-50</sub></b>	<b>Ag<sub>-100</sub></b>	<b>Ag<sub>2,5%N<sub>2</sub></sub></b>	<b>Ag<sub>5%N<sub>2</sub></sub></b>	<b>Ag<sub>8%N<sub>2</sub></sub></b>	<b>Ag<sup>0,3</sup><sub>5min</sub></b>
Pi <sup>1</sup> (Pa)	9·10 <sup>-4</sup>	8·10 <sup>-4</sup>	9·10 <sup>-4</sup>	9·10 <sup>-4</sup>	7·10 <sup>-4</sup>	8·10 <sup>-4</sup>	9·10 <sup>-4</sup>	8·10 <sup>-4</sup>	9·10 <sup>-4</sup>
P <sub>dep</sub> <sup>2</sup> (Pa)	0,3	0,7	1,5	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,3
DC <sup>3</sup> (V)	-660	-690	-670	-670	-680	-690	-670	-690	-690
Vs <sup>4</sup> (V)	-	-	-	-50	-100	-	-	-	-
d <sub>a-s</sub> <sup>5</sup> (mm)	65	65	65	65	65	65	65	65	65
t <sub>dep</sub> <sup>6</sup> (min)	10	10	10	10	10	10	10	10	5
Gás	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar+N <sub>2</sub>	Ar+N <sub>2</sub>	Ar+N <sub>2</sub>	Ar

<sup>1</sup> Pi = presión inicial

<sup>2</sup> P<sub>dep</sub> = presión de deposición

<sup>3</sup> DC = diferencia de potencial del blanco

<sup>4</sup> Vs = polarización del substrato

<sup>5</sup> d<sub>a-s</sub> = distancia blanco-substrato

<sup>6</sup> t<sub>dep</sub> = tiempo de deposición

Ag<sub>0,3</sub>, Ag<sub>0,7</sub>, Ag<sub>1,5</sub> = condición de presión de 0,3; 0,7 y 1,5 Pa

Ag<sub>-50</sub>, Ag<sub>-100</sub> = condición de polarización del substrato

Ag<sub>2,5%N<sub>2</sub></sub>, Ag<sub>5%N<sub>2</sub></sub>, Ag<sub>8%N<sub>2</sub></sub> = % de nitrógeno en la cámara

Ag<sup>0,3</sup><sub>5min</sub> = presión de 0,3 Pa y tiempo de 5min

Las muestras Ag<sub>2,5%N<sub>2</sub></sub>, Ag<sub>5%N<sub>2</sub></sub> y Ag<sub>8%N<sub>2</sub></sub> fueron recubiertas en una atmósfera reactiva según las condiciones presentadas en la *Tabla II.4*.

*Tabla II.4* - Variación de la concentración de nitrógeno en la deposición en atmósfera reactiva.

Tiempo (min)	% N <sub>2</sub>		
	Ag <sub>2,5%N<sub>2</sub></sub>	Ag <sub>5%N<sub>2</sub></sub>	Ag <sub>8%N<sub>2</sub></sub>
0-2	0	0	0
2-4	0,5	2	2
4-6	1,5	3	4
6-8	2	4	6
8-10	2,5	5	8

### 2.3. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

Fueron utilizadas diversas técnicas de caracterización para la evaluación de las propiedades de los recubrimientos finos a fin de comprender su comportamiento. La *Tabla II.5* presenta un resumen de todas las propiedades evaluadas así como la respectiva técnica.

*Tabla II.5* - Propiedades de los recubrimientos finos y las respectivas técnicas de caracterización utilizadas.

Propiedades evaluadas	Técnica
Espesor	Perfilometría, (FEG-SEM <sup>7</sup> )
Morfología	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FEG-SEM)
Composición química	Microsonda electrónica (EPMA <sup>8</sup> )
Estructura	Difracción de rayos X (XDR <sup>9</sup> )
Propiedades Tribológicas	SRV <sup>10</sup> , Analizador de imágenes LECO

<sup>7</sup>Del inglés *Field Emission Gun- Scanning Electronic Microscopy*

<sup>8</sup>Del inglés *Electron Probe MicroAnalysis*

<sup>9</sup>Del inglés *X-Ray Diffraction*

<sup>10</sup>Del alemán *Schwingung, Reibung, Verschleiss* (la traducción es: *Oscilación, Fricción, Desgaste*)

### **2.3.1. Morfología y Espesor**

La morfología superficial y en sección transversal de los recubrimientos fue observada con un equipo de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo FEG-SEM.

En este tipo de microscopio el cátodo cilíndrico (normalmente de tungsteno) termina, en uno de sus extremos, en una punta afilada (diámetro <100 nm). La diferencia de potencial aplicada genera un campo eléctrico muy fuerte en esta extremidad, permitiendo que ocurra la emisión electrónica sin calentamiento. Como consecuencia es producido un haz electrónico con un diámetro muy pequeño lo que permite al equipo tener una resolución lateral superior (hasta 1,2 nm). De este modo, las ampliaciones conseguidas son muy superiores a las de los microscopios de filamento tradicional, para la misma tensión aplicada y sin aumento de la temperatura. Como contrapartida, exigen un sistema de vacío mas eficiente de modo a evitar la contaminación del cátodo.

En este estudio se utilizó un equipo S4100 Hitachi, con una tensión aplicada de 25kV y que posee una resolución de 1,5 nm. Esta técnica permitió el estudio de la morfología de los recubrimientos, así como la evaluación del espesor de los mismos. Las secciones transversales observadas, bien para medir el espesor de los recubrimientos y para el análisis de la morfología transversal del recubrimiento, fueron obtenidas por fractura por medio de impacto del conjunto substrato/recubrimiento.

El espesor de los recubrimientos finos obtenida por esta técnica es, en general, concordante con los valores determinados por palpación mecánica.

### **2.3.2. Composición química**

Fue evaluada la composición de los recubrimientos utilizando una microsonda electrónica CAMECA, modelo Camebax SX 50. Esta técnica de análisis elemental utiliza un haz electrónico de elevada energía (5-30 KeV), no destructivo, para ionizar la superficie de una muestra sólida, induciendo la emisión de rayos-X, característicos de cada elemento. Los

rayos-X emitidos por la muestra son difractados en los cristales y contados en los detectores proporcionales de los diferentes espectrómetros.

En el análisis cualitativo, la identificación de varios elementos químicos de las muestras es efectuada por un espectrómetro de dispersión de longitudes de onda (WDS<sup>11</sup>).

El porcentaje de cada elemento en la muestra es determinado por la comparación de los conteos de los rayos-X característicos de cada elemento de la muestra con los de un patrón que contiene el mismo elemento, corrigiendo con un factor que engloba los efectos del número atómico, de absorción y de fluorescencia.<sup>[28]</sup>

En la *Tabla II.6* están registradas las condiciones utilizadas en la calibración y en el análisis químico elemental de los recubrimientos.

**Tabla II.6** - Condiciones de calibración y análisis en microsonda.

Elementos	Tensión (kV)	Corriente (nA)	Patrón
N	5, 10, 15	40-60	BN
O	5, 10, 15	40-60	Corindón
Ag	5, 10, 15	40-60	Ag

### 2.3.3 Estructura

La estructura de los recubrimientos fue evaluada por difracción de rayos-X. Los ensayos fueron efectuados en un difractómetro Philips, modelo X'Pert, con un goniómetro PW3020/00, utilizando una tensión de 40 kV y una intensidad de corriente de 35 mA. Una ampolla de rayos X posee un anticátodo de cobalto, con longitudes de onda ( $\lambda$ ) de valores:  $\lambda(\alpha_1) = 0,178896$  nm y  $\lambda(k\alpha_2) = 0,179285$  nm. Los ensayos fueron realizados en modo convencional, en un intervalo de difracción de  $30^\circ < 2\theta < 120^\circ$  manteniendo un paso de  $0,025^\circ$  y el tiempo de adquisición de 0,5 segundos por canal.

---

<sup>11</sup>Del inglés *Wavelength Dispersive Spectrometer*

## 2.3.4 CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA

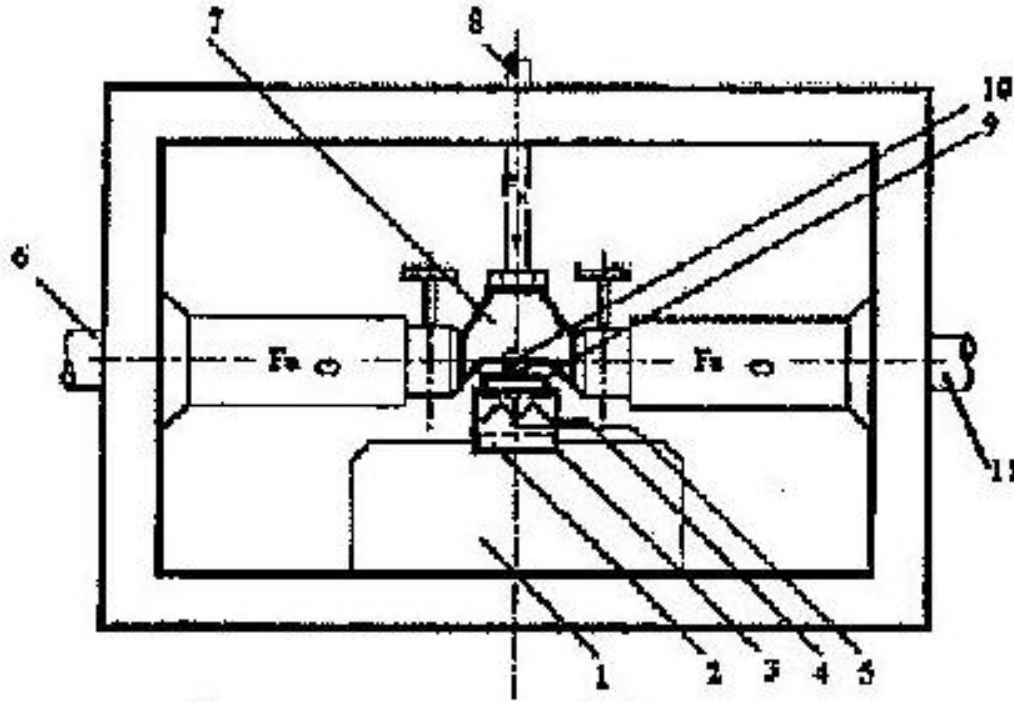
### 2.3.4.1 Ensayos de SRV

Los ensayos de deslizamiento alternante son usados con el objetivo de simular las condiciones que ocurren en aplicaciones reales. Por ese motivo, los parámetros de ensayo deben ser seleccionados, tanto como sea posible, semejantes a los de los casos reales.

El equipo SRV es un Optimol Instruments GmbH. La *Figura 2.6* presenta un esquema representativo de los elementos que constituye el interior de la cámara de ensayos. Un equipo de ensayos de deslizamiento alternante – SRV consiste esencialmente en una cámara de ensayos donde está montado un bloque de recepción de las muestras (1), que posee en la base un dispositivo piezoeléctrico (2) para medir la fuerza de fricción ( $F_a$ ) y el coeficiente de fricción ( $\mu$ ). El soporte del disco de ensayos (3) posee un elemento de calentamiento que es constituido por una resistencia eléctrica (4) y un termopar (5), controlados por un termóstato existente en el módulo de comando del equipo. Los dos ejes horizontales (6) conectados al soporte de la esfera promueven la oscilación por intermedio de un actuador electromagnético que debe ser capaz de proporcionar un movimiento alternante suave y uniforme de forma a no alterar la resistencia a la fricción de las muestras. Al eje horizontal de la derecha está acoplado un sensor de movimiento (11). El eje vertical posee en su extremidad inferior el soporte de la esfera de ensayo (7) y en la parte superior un dispositivo de carga acoplado con una célula de carga (8). Por último, el disco (9) y la esfera (10) de ensayo insertadas en sus soportes.

Los ensayos de deslizamiento alternante consisten esencialmente en un movimiento relativo lineal de una pieza relativamente a otra, de atrás para el frente y vice-versa bajo determinadas condiciones. Así, la esfera describe un movimiento oscilatorio periódico, con una determinada fuerza aplicada verticalmente en sentido descendente sobre un disco fijo. Antes de cada ensayo son definidos los siguientes parámetros: la carga normal aplicada ( $L$ ), la frecuencia ( $f$ ) y la longitud de la trayectoria de oscilación ( $l$ ), la temperatura y el lubricante (en aplicaciones lubricadas), el tiempo y el ambiente atmosférico.

La muestra inferior es generalmente un disco, no en tanto, la muestra superior puede ser una esfera (aplicación de una carga puntual), un cilindro (aplicación de una carga lineal), un disco (aplicación de una carga superficial), u otras formas con soportes adecuados para el estudio requerido.



*Figura 2.6 – Cámara de ensayos SRV.*

Dependiendo del sistema que está siendo simulado, la esfera, el disco o ambos pueden ser recubiertos y el ensayo puede ser realizado con o sin lubricante. Para servir de contracuerpo es generalmente escogida una esfera, ya que se disminuyen los problemas de alineamiento asociados con la ortogonalidad de la fuerza aplicada y el plano de deslizamiento. Por otro lado, una superficie esférica asegura que en el inicio del ensayo el área de contacto sea puntual.

La esfera es rígidamente montada para prevenir que la misma no resbale en la inversión periódica de dirección de deslizamiento y para evitar desalineamiento del contacto. El disco es fijado en la base para evitar su movimiento durante el ensayo. Es necesario que el par tribológico quede en el mismo plano, para que no sean producidas diferentes condiciones

de contacto. La elevada tensión de contacto generada por un desalineamiento puede ser particularmente perjudicial a los materiales a ser ensayos y conducir a resultados de desgaste elevados.

El desgaste resultante de este movimiento oscilatorio puede diferir del desgaste verificado por los mismos materiales en deslizamiento continuo, apenas en una dirección. Para poder ser registrados en un gráfico en función del tiempo fue grabado por un sistema de adquisición de datos.

#### **2.3.4.1.2 Funcionamiento del SRV**

Los ensayos de deslizamiento alternante fueron realizados bajo dos conjuntos diferentes de condiciones de ensayo:

1.  $L = 10 \text{ N}$ ,  $f = 6 \text{ Hz}$ ,  $l = 1 \text{ mm}$
2.  $L = 30 \text{ N}$ ,  $f = 6 \text{ Hz}$ ,  $l = 1 \text{ mm}$

Donde  $L$  = carga normal (N)  
 $f$  = frecuencia (Hz)  
 $l$  = longitud de oscilación

Los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente ( $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ), con una humedad relativa entre 35 y 40%.

El final de cada ensayo fue limitado por uno de los siguientes factores:

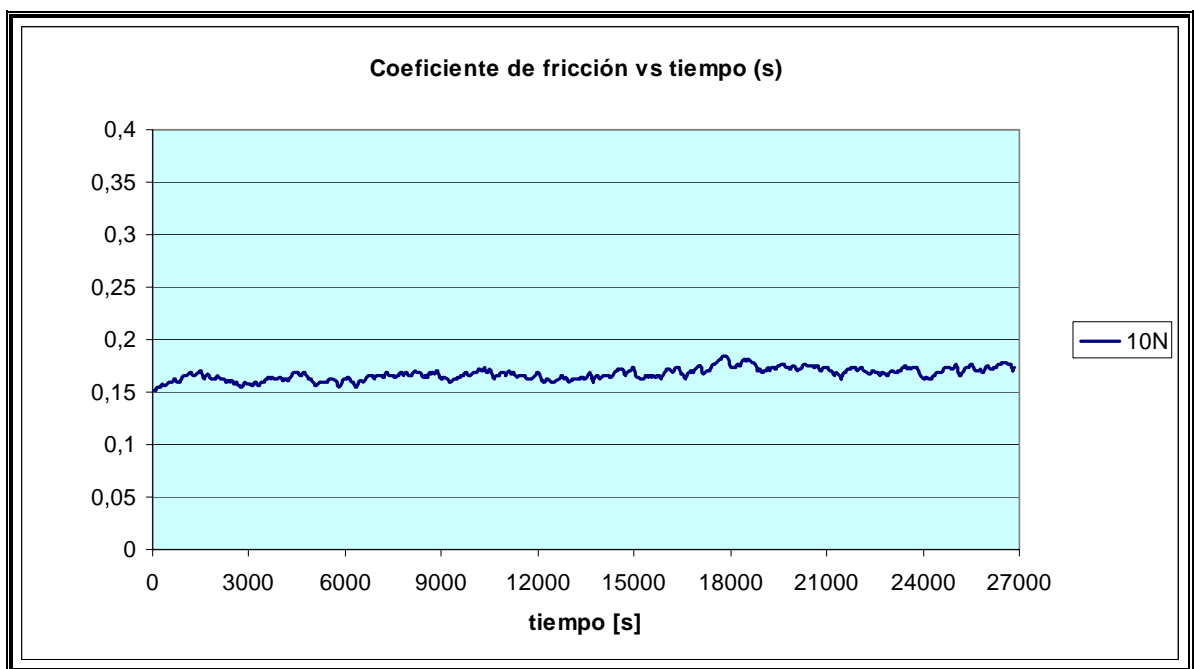
- el equipo se apagaba automáticamente si durante un período de 30 segundos el coeficiente de fricción fuese superior a 0,35
- cuando el coeficiente de fricción aumentaba bruscamente o
- cuando el tiempo de ensayo era superior a 450 min.

En el final de cada ensayo los resultados disponibles por el equipo eran presentados por las curvas de variación del coeficiente de fricción, de la temperatura, la longitud de la

trayectoria de oscilación y de la carga aplicada en cada uno de ellos en función del tiempo de duración del ensayo. El gráfico de mayor interés es el de coeficiente de fricción (*Figura 2.7*), que muestra su evolución durante el tiempo de deslizamiento por contacto de los componentes.

El ajuste de las condiciones de ensayo (carga, tasa de oscilación y frecuencia) fue efectuado manualmente.

Inmediatamente antes de realizar los ensayos, la esfera y la muestra recubierta fueron limpiadas con alcohol siendo posteriormente secados por una corriente de aire caliente, ya que la contaminación de las superficies puede tener efecto en los resultados.



**Figura 2.7** – Variación del coeficiente de fricción en función del tiempo de un ensayo de deslizamiento alternante de una película fina de Ag para  $L = 10 \text{ N}$ ,  $f = 6 \text{ Hz}$  y  $l = 1 \text{ mm}$ .

De los ensayos de deslizamiento alternante se obtuvieron las curvas del coeficiente de fricción ( $\mu$ ) versus distancia de deslizamiento y el coeficiente de fricción promedio ( $\mu_p$ ).

### 2.3.4.2 Caracterización de los pares tribológicos y los productos de desgaste

Luego de la realización de los ensayos de SRV, se tomaron micrografías de las huellas de desgaste en el sistema substrato-recubrimiento y en el contracuerpo.

Para el estudio de los mecanismos de desgaste presentes en las muestras ensayadas, se realizó el análisis morfológico de las huellas de desgaste de los discos mediante la técnica de MEB, no realizándose el mismo a los contracuerpos ya que no se disponía de los medios para tal fin.

El estudio de las huellas de desgaste de los discos se realizó en la modalidad de electrones primarios (EP) para obtener una idea de la distribución composicional de las zonas de falla, así como también en la modalidad de electrones secundarios (ES) para obtener un análisis topográfico de las mismas. También se realizó un análisis cuantitativo de las huellas de desgaste por microanálisis químico elemental por espectroscopia dispersiva en la energía (E.D.X.).

Debido a las características del material de contracuerpo no se pudo realizar el análisis topográfico en 3D de las huellas de desgaste en las muestras recubiertas para la determinación del volumen gastado del recubrimiento, ya que se observa una transferencia de material del contracuerpo hacia el disco por lo que se procedió a la determinación del volumen gastado de los contracuerpos en cada una de las condiciones ensayadas.

La determinación del volumen gastado de los contracuerpos se realizó por medio de la ecuación 1:

$$V_p = \frac{\pi}{3} [R - \sqrt{(R^2 - r^2)}]^2 * [R + \frac{R - \sqrt{(R^2 - r^2)}}{3}] \quad (1)$$

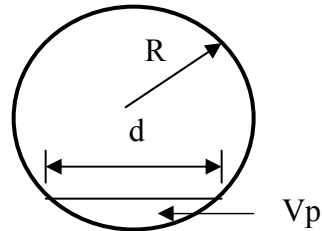
En donde:

$V_p$  = volumen perdido ( $\text{mm}^3$ )

$R$  = radio del pin (mm)

$r$  = radio promedio de la huella de desgaste del pin (mm)

La ecuación (1) es producto del análisis geométrico de pin y las relaciones de interés mostradas en la figura 2.8.



**Figura 2.8** – Esquema del pin y de su volumen gastado

Los radios promedios de las huellas fueron obtenidos utilizando un analizador de imágenes marca LECO modelo 3001, a partir de diez mediciones del diámetro de la huella de desgaste del pin.

Luego del cálculo del volumen gastado de la bola se determinó la constante de desgaste ( $k$ ) mediante la ecuación de Archard<sup>[29]</sup>:

$$K = \frac{V_p}{S * P} \quad (2)$$

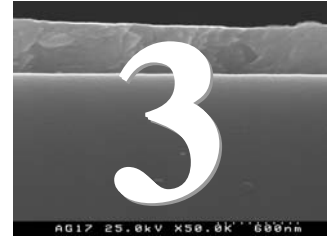
Donde:

$V_p$  = volumen gastado ( $\text{mm}^3$ )

$S$  = carga normal utilizada (N)

$P$  = distancia de deslizamiento (m)

# CAPÍTULO

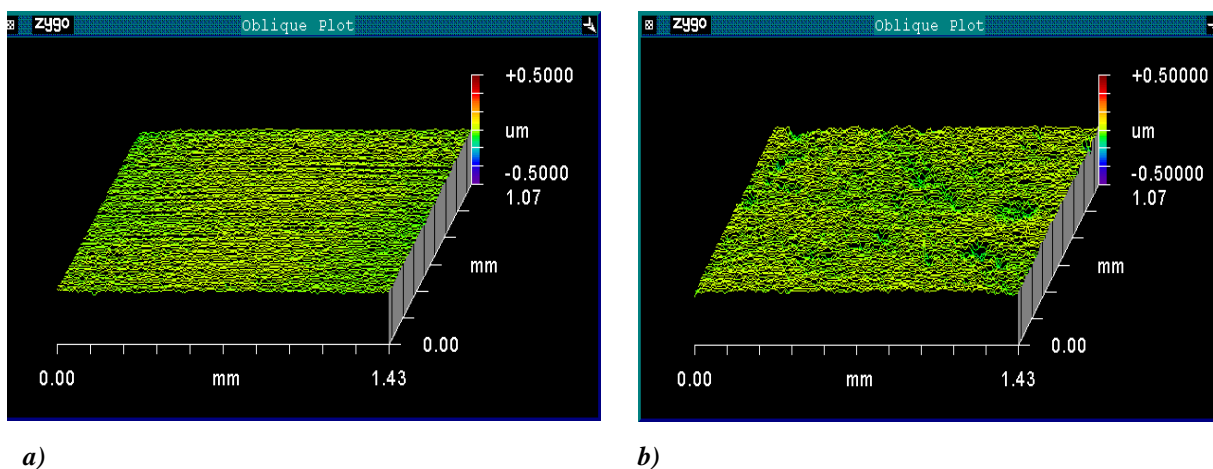


## RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

*En el presente capítulo son presentados y discutidos los resultados experimentales de la caracterización química, estructural y tribológica de recubrimientos finos de plata obtenidos en diferentes condiciones de deposición.*

### 3.1 MEDICIÓN DE LA RUGOSIDAD

En la *Figura 3.1* se muestra en *a)* un perfil topográfico representativo de las muestras de acero 100Cr6 (AISI SAE L1) sin recubrimiento, con la preparación superficial indicada en el procedimiento experimental y en *b)* el perfil correspondiente a una muestra recubierta a una presión de deposición de 0,7Pa. Estas muestras presentaron un valor promedio de rugosidad ( $R_a$ ) de  $0,010 \pm 0,001 \mu\text{m}$  y  $0,024 \pm 0,0035$  respectivamente. Para las demás muestras recubiertas el valor de rugosidad es mostrado en la *tabla III.1*.



*Figura 3.1-* Perfil topográfico de las muestras de acero 100Cr6 (AISI SAE L1) *a)* sin recubrimiento *b)* con recubrimiento de Ag depositado a una  $P_{dep} = 0,7 \text{ Pa}$ .

*Tabla III.1-* Rugosidad de la película obtenida según las condiciones de deposición

Muestra	Rugosidad ( $\mu\text{m}$ )	Desviación Estándar
$\text{Ag}^{0,7}$	0,024	0,004
$\text{Ag}^{0,3}$	0,025	0,002
$\text{Ag}^{1,5}$	0,045	0,002
$\text{Ag}_{-50}$	0,34	0,003
$\text{Ag}_{-100}$	0,28	0,003
$\text{Ag}_{2,5\%N_2}$	0,022	0,002
$\text{Ag}_{5\%N_2}$	0,018	0,003
$\text{Ag}_{8\%N_2}$	0,015	0,002
$\text{Ag}^{0,3}_{5\text{min}}$	0,023	0,003

### 3.2 VELOCIDAD DE DEPOSICIÓN

En la *Tabla III.2* son presentados los espesores de los recubrimientos obtenidos en cada condición, así como, la velocidad de deposición ( $V_{dep}$ ). Se observa que el espesor varió entre 700 y 3500 nm según la condición de deposición utilizada.

*Tabla III.2-* Espesor, tiempo y velocidad de deposición de los recubrimientos obtenidos.

Muestra	Espesor (nm)	$t_{dep}$ (s)	$V_{dep}$ (nm/s)
Ag <sup>0,7</sup>	3500 ± 300	600	5,8 ± 0,5
Ag <sup>0,3</sup>	3500 ± 250	600	5,8 ± 0,4
Ag <sup>1,5</sup>	1250 ± 150	600	2,1 ± 0,3
Ag <sub>-50</sub>	1100 ± 150	600	1,8 ± 0,3
Ag <sub>-100</sub>	2000 ± 200	600	3,3 ± 0,3
Ag <sub>2,5%N2</sub>	1000 ± 100	600	1,7 ± 0,2
Ag <sub>5%N2</sub>	800 ± 100	600	1,3 ± 0,2
Ag <sub>8%N2</sub>	1000 ± 100	600	1,7 ± 0,2
Ag <sup>0,3</sup> <sub>5min</sub>	700 ± 100	300	2,3 ± 0,3

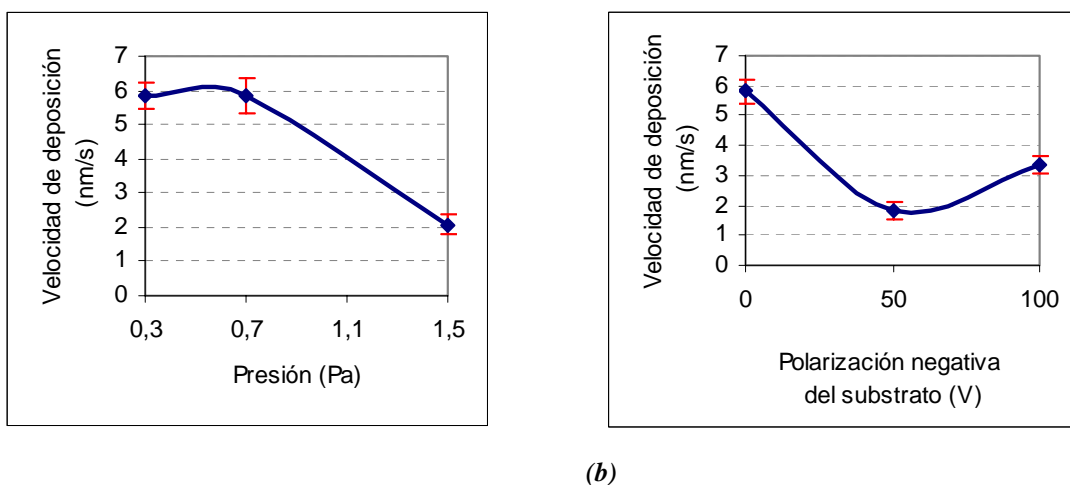
#### 3.2.1 Influencia de la presión de deposición ( $P_{dep}$ )

Se observa para la *Figura 3.2* (a) una disminución de  $V_{dep}$  con un aumento en la  $P_{dep}$ , esto puede ser explicado por el efecto que tiene el aumento de las colisiones que sufren los átomos de Ar en el espacio interelectrodos y la consecuente disminución de la energía con que impactan con la superficie del blanco, así como la disminución de la energía de las partículas eyectadas del blanco, por un posible proceso de termalización, debido al elevado número de colisiones que sufren en su camino hacia el substrato resultando en una baja movilidad de los adátomos y por tanto de los procesos difusivos de la película en crecimiento. [3]

Con el aumento de la presión de deposición, los átomos eyectados del blanco y los iones de Ar reflejados en el mismo, están sujetos a un mayor número de colisiones en el espacio interelectrodos. Estas partículas tienen un efecto contrario en la tasa de deposición [30]. Las partículas eyectadas del blanco, debido al proceso de difusión gaseosa, son desviadas de sus

trayectorias al sustrato y la energía con que llegan al mismo es menor, haciendo que un menor número de estas partículas alcancen el sustrato provocando así una disminución de la  $V_{dep}$  con el aumento de  $P_{dep}$ . Por otro lado, la película en crecimiento es bombardeada por iones de Ar que debido a la elevada presión y a la gran cantidad de colisiones, no llegan a impactar el sustrato con energías suficientes para promover la repulverización de la película (*resputtering*). Esto tiene como consecuencia un aumento en  $V_{dep}$  debido a la atenuación del proceso de repulverización, promoviendo también la formación de una película poco compacta.<sup>[3]</sup>

Se puede deducir entonces que el efecto que gobierna  $V_{dep}$  bajo las condiciones experimentales es el producido por la densificación del plasma y su influencia en los átomos eyectados desde el blanco.



**Figura 3.2-** Influencia de la presión (a) y la polarización del sustrato (b) en la velocidad de deposición.

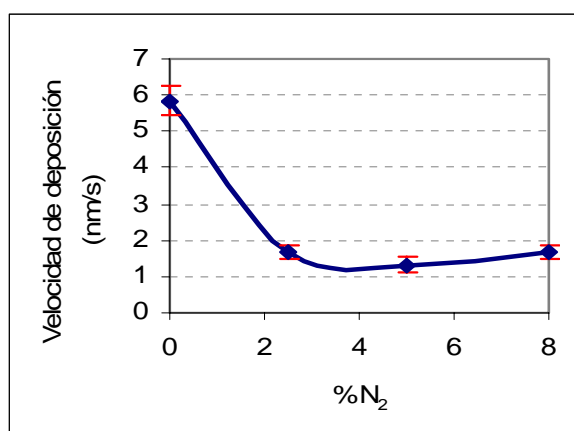
### 3.2.2 Influencia de la polarización del sustrato

Es presentado en la *Figura 3.2 (b)* los cambios de la  $V_{dep}$  en función de la polarización del sustrato (Vs). Las muestras fueron depositadas a una  $P_{dep} = 0,7$  Pa en atmósfera de argón. Se observa también un mínimo en la velocidad de deposición para una polarización del sustrato de -50 V produciéndose un ligero incremento para -100 V. La disminución en la velocidad de deposición observada entre las muestras sin polarización y aquellas sometidas a un potencial negativo puede ser explicada por el efecto que causa el incremento en la energía de los iones del plasma por la polarización negativa del sustrato los cuales causan

un efecto de rebombardo de los adátomos de la película en crecimiento y por tanto en la atenuación de la velocidad de deposición. Similares observaciones han sido reportadas en otras investigaciones.<sup>[4]</sup> Generalmente es observada una disminución constante en la velocidad de deposición con el incremento de la polarización, sin embargo una  $V_s$  de -50 V es muy baja y difícil de mantener por lo que el ajuste de este valor debió realizarse de forma manual en el equipo de deposición.

### 3.2.3 Influencia del porcentaje de nitrógeno

En la *Figura 3.3* es presentada la variación de  $V_{dep}$  en función del porcentaje de nitrógeno en la atmósfera de deposición. Las deposiciones fueron realizadas a  $P_{dep} = 0,7Pa$  y  $V_s = 0$  y variando la atmósfera de la cámara de deposición según fue mostrado en la *Tabla II.5*. Se observa una gran disminución de  $V_{dep}$  para las muestras depositadas en presencia de gas conteniendo nitrógeno en comparación con una atmósfera completamente inerte. No hay mayor variación de  $V_{dep}$  entre los distintos porcentajes de atmósfera reactiva. Se han reportado estudios de deposiciones de películas de plata depositadas bajo diferentes porcentajes de atmósfera reactiva Ar-N<sub>2</sub>,<sup>[22,25]</sup> observándose una ligera disminución de la velocidad de deposición con el incremento del porcentaje de N<sub>2</sub>, este efecto es atribuido a la menor eficiencia de los iones de nitrógeno para el bombardeo iónico en comparación con los iones argón.



**Figura 3.3-** Influencia del % de N<sub>2</sub> en la velocidad de deposición.

Por tanto, la disminución en la  $V_{\text{dep}}$  con el aumento de la concentración de nitrógeno y la consecuente disminución de iones Ar en el plasma, puede ser explicada con base en la disminución de la velocidad de pulverización del cátodo generada por la reducción de los iones de Ar en la atmósfera de deposición.

En resumen, se puede decir que, la variación de  $V_{\text{dep}}$  dependerá de la acción conjunta del efecto individual de los parámetros anteriormente mencionados, o sea:

- La disminución del número de átomos eyectados que alcanzan la superficie del sustrato debido al desvío de sus trayectorias y las colisiones en el espacio interelectrodos.
- El efecto del mayor rebombardo de los adátomos debido al incremento de la aceleración de los iones del plasma causado por la polarización del sustrato.
- La disminución de la velocidad de repulverización provocada por los electrones reflejados en el blanco debido a las pérdidas de energía en el espacio interelectrodos.

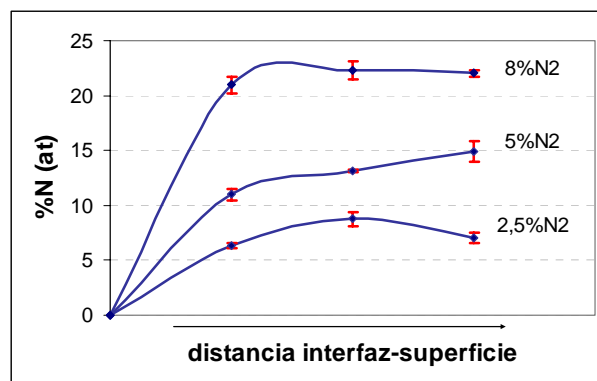
### 3.3 COMPOSICIÓN QUÍMICA

El porcentaje de nitrógeno elemental a diferentes profundidades del recubrimiento presentado en la *Tabla III.3* es el resultado de la medición de tres análisis realizados en puntos escogidos aleatoriamente sobre la superficie de la película. La desviación estándar del porcentaje atómico de nitrógeno varía para todos los recubrimientos entre  $\pm 0,2$  y  $\pm 0,94$ . Las mediciones fueron realizadas bajo tres tensiones de aceleración (5, 10 y 15 keV), permitiendo hacer un análisis elemental a diferentes profundidades de la película. Cabe destacar que adicionalmente se realizó la medición del porcentaje de oxígeno para todas las condiciones de deposición, no observándose presencia del mismo.

**Tabla III.3-** Porcentaje de nitrógeno elemental a diferentes profundidades de la película.

	Tensión (keV)					
	5		10		15	
	%N(at)	Std Dev	%N(at)	Std Dev	%N(at)	Std Dev
Ag <sub>2,5%</sub> N <sub>2</sub>	7,06	$\pm 0,20$	8,77	$\pm 0,63$	6,33	$\pm 0,47$
Ag <sub>5%</sub> N <sub>2</sub>	14,85	$\pm 0,48$	13,14	$\pm 0,14$	10,98	$\pm 0,94$
Ag <sub>8%</sub> N <sub>2</sub>	22,02	$\pm 0,78$	22,33	$\pm 0,82$	20,97	$\pm 0,25$

Estos resultados están graficados en la *Figura 3.4*. Como se mencionó en el capítulo 2 (*Tabla II.5*), el porcentaje de N<sub>2</sub> en la atmósfera de deposición se fue aumentando a medida que avanzaba la deposición. Esto provocó la deposición de la película con un gradiente de concentraciones de N en forma creciente a medida que se avanza desde la interfaz substrato-recubrimiento hasta la superficie.



**Figura 3.4-** Porcentaje de nitrógeno dependiendo de la profundidad en la película para tres atmósferas reactivas.

### 3.4 MORFOLOGÍA

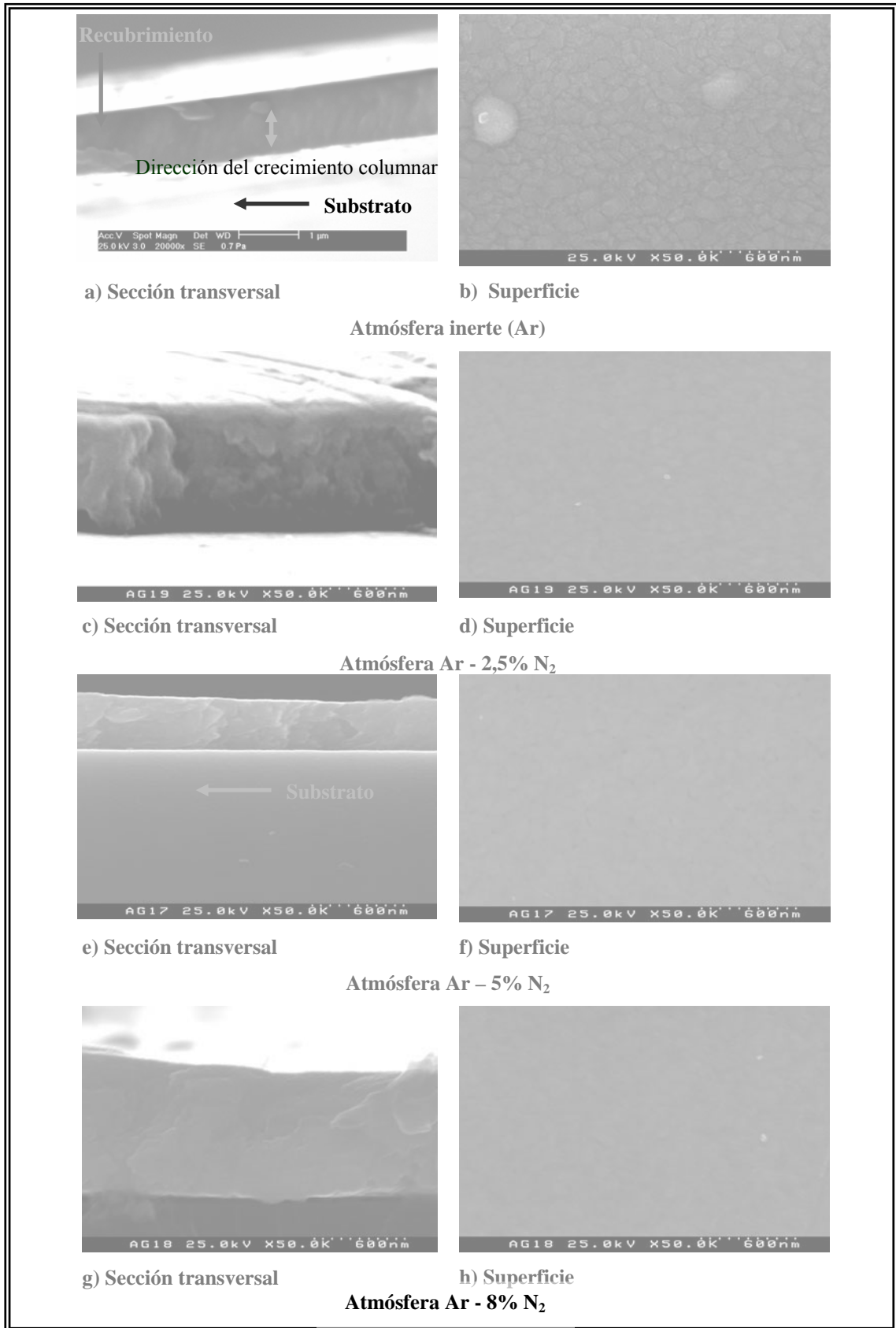
La morfología de la superficie y la sección transversal de los recubrimientos fueron observadas por microscopia electrónica de barrido (MEB). Las películas fueron depositadas con  $P_{\text{dep}} = 0,7 \text{ Pa}$  y  $V_s = 0$ . Las micrografías de sección transversal *Figuras 3.5 (a), (c), (e)* y *(g)* revelan una estructura mas compacta, conocida como *featureless*<sup>1</sup>, para las condiciones en que aumenta la concentración de nitrógeno en la atmósfera de deposición. También es observada en las *Figuras 3.6 (d)* y *(f)* una densificación de la película con la aplicación de polarización del sustrato. Estas observaciones son concordantes con los valores de rugosidad mostrados en la *Tabla III.1*, en donde es mostrada una disminución de la rugosidad con los incrementos de la concentración de nitrógeno y la polarización del sustrato.

Trabajos previos se han realizado<sup>[6]</sup>, reportando una densificación de la película con el aumento del porcentaje de nitrógeno en una atmósfera con una mezcla Ar + N<sub>2</sub>. Kawamura<sup>[22]</sup> y sus colaboradores en su investigación demostraron que átomos del gas reactivo pueden ser incorporados en la red cristalina de la película en crecimiento, propiciando la formación de planos de baja energía que en otras condiciones no se desarrollarían, el efecto de la incorporación de nitrógeno dentro de la red cristalina en la morfología del recubrimiento será mejor entendido cuando, más adelante, se presenten los resultados de los patrones de difracción de rayos X.

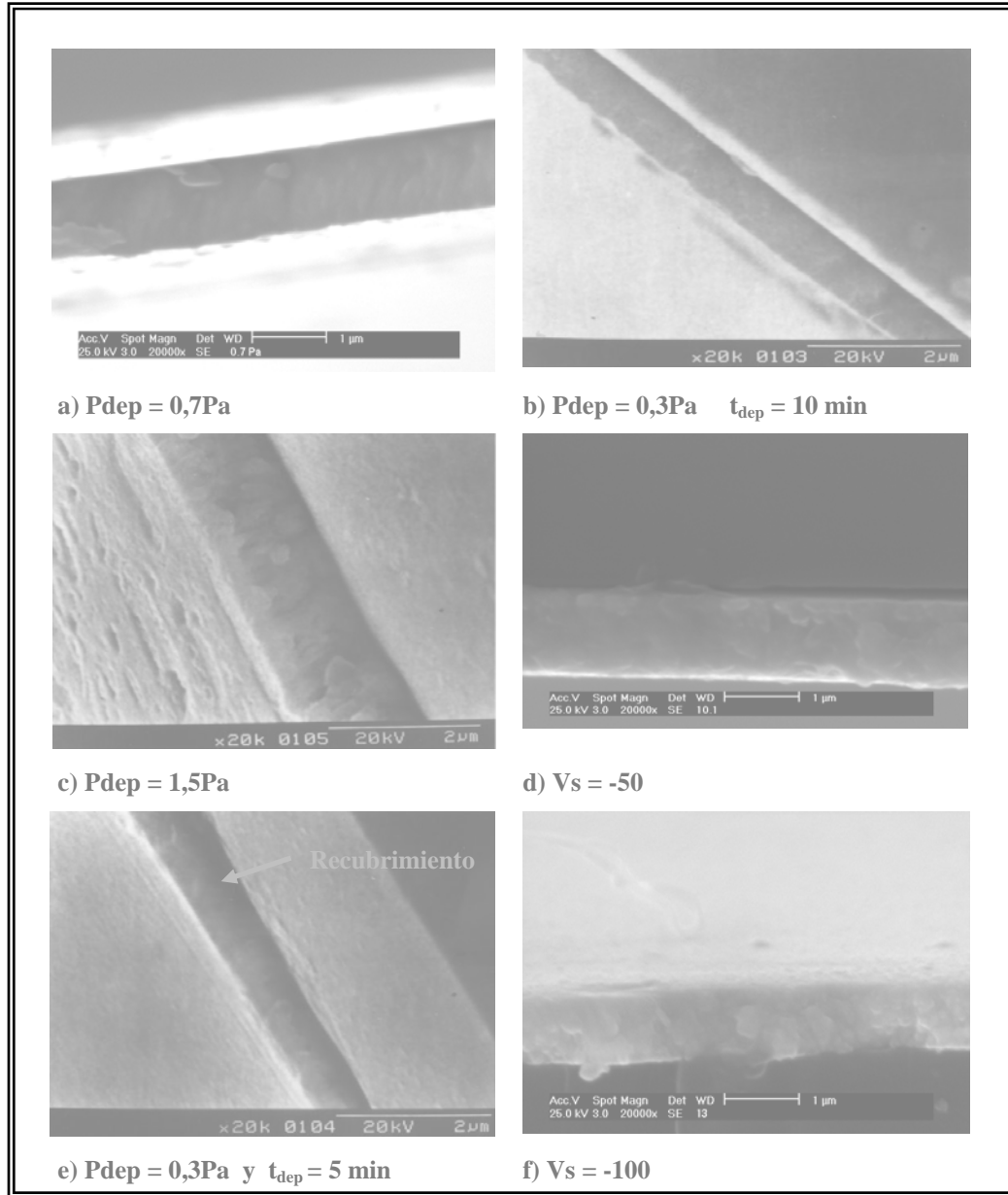
*Las Figuras 3.6 (a), (b), (c)* y *(e)*, en las que la deposición se realizó sin polarización del sustrato y variando la presión de deposición (0,3; 0,7 y 1,5Pa), muestran una morfología del tipo columnar. De acuerdo al diagrama de Thornton la microestructura, según las condiciones de deposición, podría ser clasificada como la correspondiente a una microestructura comprendida entre la zonas 1 y T, la cual esta asociada a un valor de la relación temperatura del sustrato / temperatura de fusión (T/T<sub>f</sub>) que corresponde a un intervalo de 0,1 – 0,2.

---

<sup>1</sup> *Featureless*- Del inglés: sin morfología aparente



**Figura 3.5-** Micrografías de SEM de la sección transversal y superficial de recubrimientos de plata bajo diversas concentraciones de atmósfera argón-nitrógeno.

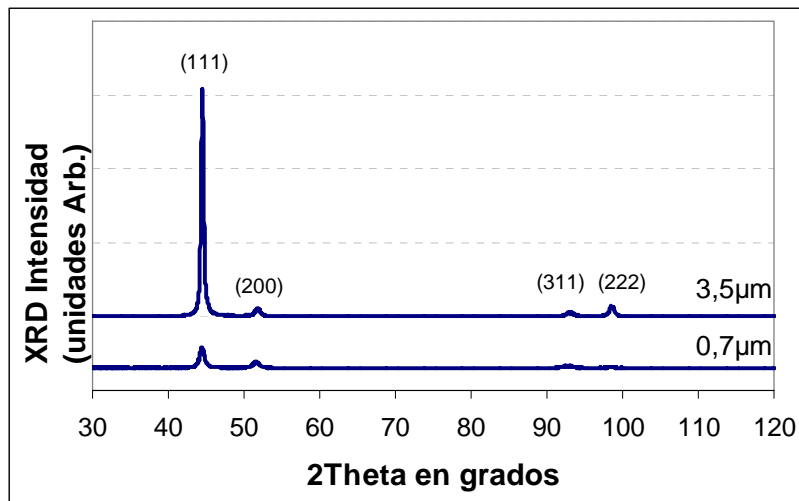


**Figura 3.6-** Micrografías de SEM de la sección transversal y superficial de recubrimientos de plata bajo diversas presiones (a), (c) y (e), tiempos de deposición (b) y (e) y polarización del sustrato (d) y (f).

### 3.5 ESTRUCTURA

#### 3.5.1 Influencia del tiempo de deposición

En la *Figura 3.7* se observa los cambios en los perfiles de DRX de dos películas delgadas de plata obtenidas a diferentes  $V_{\text{dep}}$  (2,33 y 5,83 nm/s), una  $P_{\text{dep}} = 0,3$  Pa y  $V_s = 0$ . Como se mencionó anteriormente, los recubrimientos de plata depositados por la técnica de pulverización catódica desarrollan generalmente una fuerte orientación preferencial (111), sin embargo, bajo las condiciones ensayadas se observa cierta proporción de picos correspondiente a la orientación (200). Es observado, con el incremento del espesor de la película, un aumento en la intensidad de picos (111). Se verifica que, con el tiempo de deposición, el crecimiento de granos con orientación (111) es favorecido por ser este plano el de menor energía superficial.<sup>[4]</sup> Observaciones similares han sido realizadas por Yung y colaboradores<sup>[4]</sup> en donde la intensidad relativa de picos (111) se incrementa con el espesor. Para un espesor de  $0,7 \mu\text{m}$  se observa que los granos con orientación (200) presentan una fuerte intensidad relativa a la orientación (111) con lo que se verifica que el recubrimiento tiene una orientación mixta.

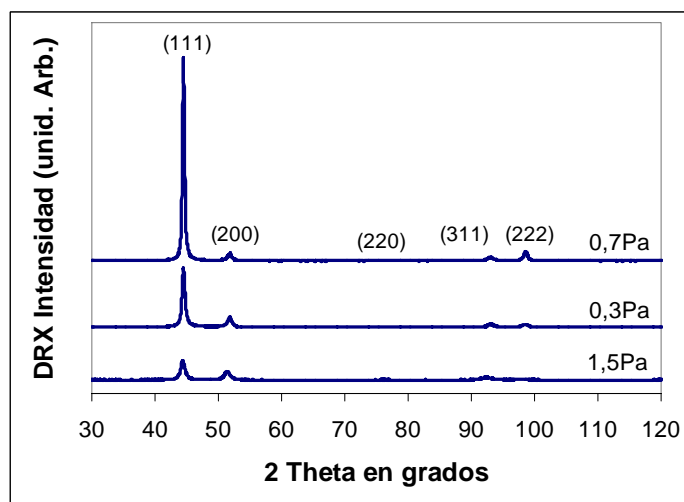


*Figura 3.7-* Perfiles de DRX de películas de plata dependiendo del espesor.

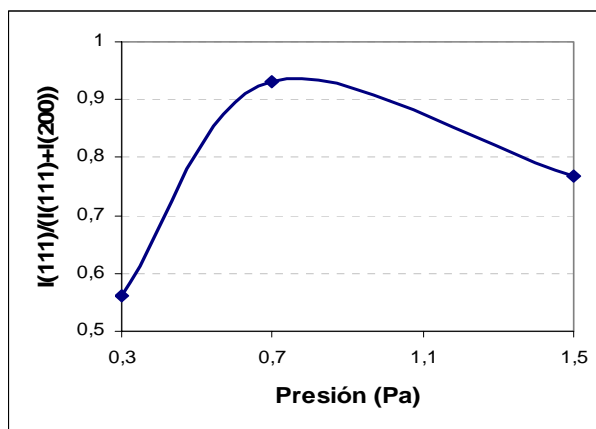
#### 3.5.2 Influencia de la presión

En la *Figura 3.8 (a)* y *(b)* se presentan los cambios en la intensidad de picos y la proporción relativa de intensidad de picos ( $I_{(111)}/(I_{(111)} + I_{(200)})$  en función de  $P_{\text{dep}}$ . Tres deposiciones fueron realizadas bajo similares condiciones variando la presión (0,3; 0,7 y 1,5 Pa). Para la

presión mas baja (0,3 Pa) es observada en la película una orientación mixta (111) y (200), a una presión de 0,7 Pa se observa una fuerte orientación (111) alcanzando casi hasta un 95% como es mostrado en la *Figura 3.8 (b)*, un incremento de la presión hasta 1,5 Pa se traduce en una disminución de la orientación (111).



a)



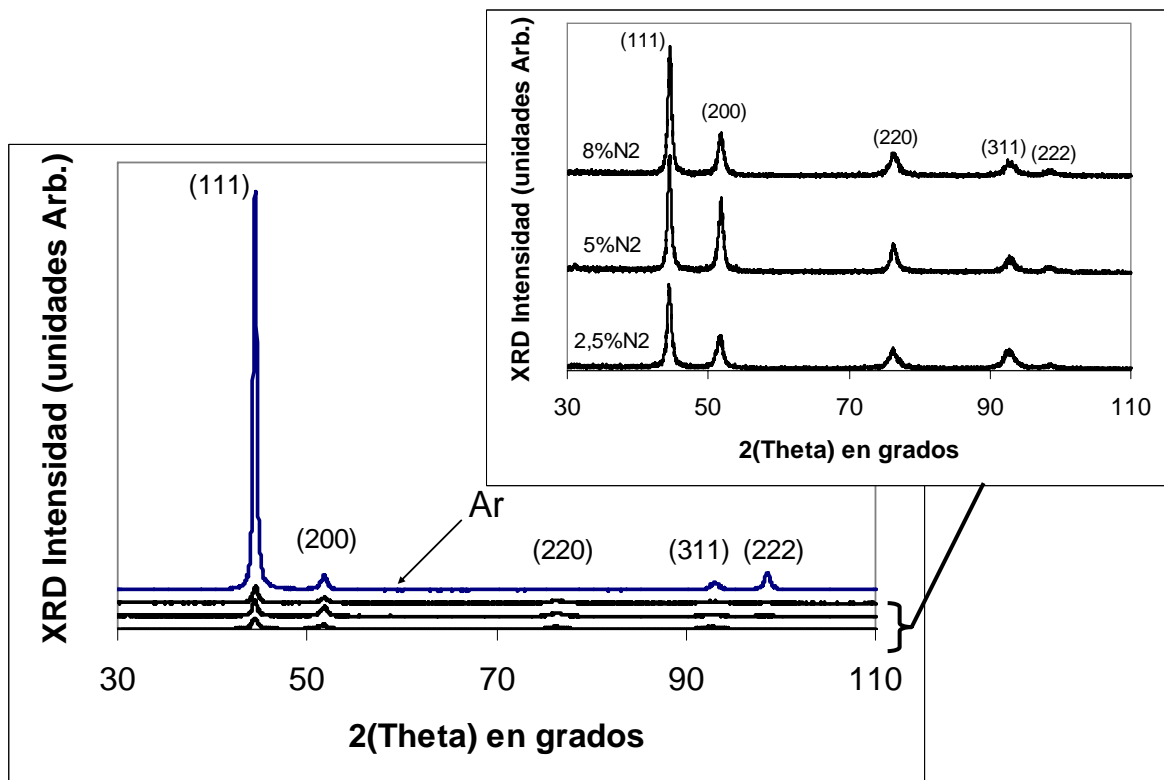
b)

**Figura 3.8-** Evolución de los perfiles de DRX (a) y el cambio de la relación de intensidades ( $I_{(111)}/(I_{(111)} + I_{(200)})$ ) dependiendo de la presión de deposición.

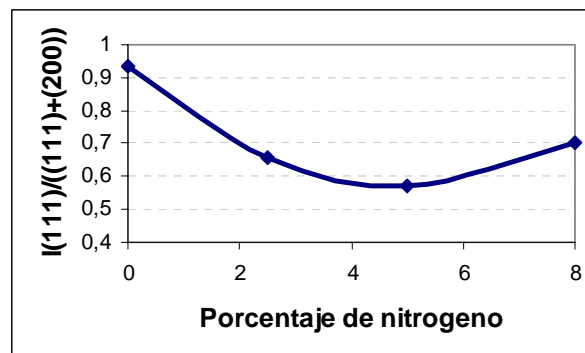
Ha sido reportado que para un rango de presiones similar que 0,7 Pa se favorece una mayor orientación preferencial (111).<sup>[4,6,7]</sup> Como se ha discutido en capítulos previos, bajas o altas presiones dificultan la movilidad de los adátomos y un efectivo bombardeo iónico de la superficie de la película en crecimiento; impidiendo, en el primer caso, que los adátomos se desplacen a posiciones de mayor estabilidad energética y en el segundo que no se cree suficiente densidad de sitios de nucleación en las primeras etapas de la deposición.

### 3.5.3 Concentración de la atmósfera reactiva

En la *Figura 3.9 (a)* es presentado los cambios en los perfiles de DRX de recubrimientos de plata obtenidos en atmósfera inerte y a diferentes concentraciones de una mezcla Ar + N<sub>2</sub>, a saber 2,5; 5 y 8 % de nitrógeno. Para las películas obtenidas en una atmósfera reactiva se observa una fuerte disminución de la intensidad de picos con orientación (111), sin presentar mayor variación entre aquellas con diferentes concentraciones de nitrógeno. La gran diferencia en la intensidad de la orientación (111) se puede atribuir a la disminución del bombardeo de la superficie debido a la reducción de la presión parcial de iones Ar.



a)



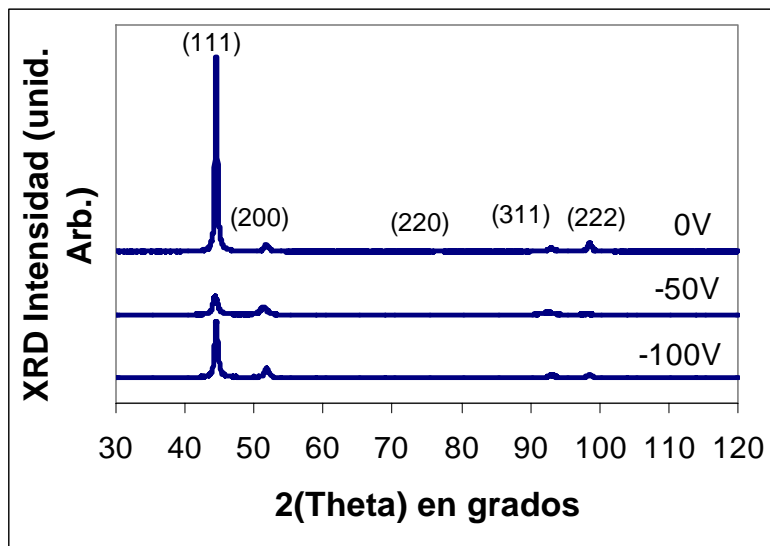
b)

**Figura 3.9-** Evolución de los perfiles de DRX (a) y el cambio de la relación de intensidades ( $I_{(111)} / (I_{(111)} + I_{(200)})$ ) (b) dependiendo del %N<sub>2</sub>.

### 3.5.4 Polarización del sustrato (Vs)

Es mostrado en la *Figura 3.10* la evolución de los perfiles de DRX con la variación de  $V_s$ . Han habido algunos reportes que señalan una mayor orientación preferencial (111) con el incremento de la energía iónica.<sup>[4,6,7]</sup> Sin embargo, en el presente estudio se obtuvo una disminución en la orientación preferencial (111) cuando se aplica una polarización negativa al sustrato. Aunque se observa un incremento de la orientación relativa (111) con el aumento de la polarización de -50 V a -100 V, la intensidad relativa, comparada con la condición de  $V_s = 0$ , es mucho menor.

Chiu<sup>[6]</sup>, en su trabajo sugiere que los granos con orientación (200) tienen mayor oportunidad de sobrevivir bajo condiciones de rebombardeo ya que estos planos tienen menor cedencia al *re-sputtering*. Como fue mostrado en la *Figura 3.2 (b)*, la velocidad de deposición es fuertemente disminuida la con la aplicación de  $V_s$  lo que es causado por el mayor efecto de eyección de los adátomos (*re-sputtering*) en la película en crecimiento. Esto permitiría atribuir la disminución de la orientación preferencial (111) a la aplicación de  $V_s$ .



*Figura 3.10-* Evolución de los perfiles de DRX (a) y el cambio de la relación de intensidades ( $I_{(111)}/(I_{(111)} + I_{(200)})$  dependiendo de  $V_s$ .

### 3.6 CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA

#### 3.6.1 SRV

A continuación se presentan los resultados de ensayos de deslizamiento alternativo realizados a cada uno de los recubrimientos en función de las condiciones utilizadas. Estos fueron realizados sin lubricante, hasta un tiempo límite de 27000 segundos y siendo el ensayo limitado cuando el coeficiente de fricción excedía los 0,35 en cuyo caso el equipo se apagaba automáticamente. Como contracuerpos fueron utilizadas bolas de PTFE de 1cm de diámetro. Las cargas normales utilizadas fueron 10 y 30 N para todas una frecuencia de 6 Hz y una longitud de deslizamiento de 1mm.

En la *Tabla III.4*, son mostrados los valores del coeficiente de fricción promedio ( $\mu_{prom}$ ) y la longitud total recorrida (P) obtenidos para cada una de las condiciones de deposición. Como se observa en la tabla, a una carga de 30 N, únicamente para el recubrimiento depositado bajo la condición de 0,7 Pa se alcanzó el recorrido total (162 m). Para las demás la longitud recorrida es menor, esto debido a que el  $\mu_{prom}$  excedió su valor preestablecido de 0,35 para detener el ensayo antes de alcanzar la longitud mencionada.

*Tabla III.4-* Coeficiente de fricción promedio ( $\mu_{prom}$ ) según la condición de deposición para 10 y 30 N de carga normal.

Condición	Coeficiente de fricción promedio ( $\mu_{prom}$ )			
	10N		30N	
	$\mu_{prom}$	P (m)	$\mu_{prom}$	P (m)
Ag <sub>0,3</sub>	0,170	162	0,315	125,7
Ag <sub>0,7</sub>	0,126	162	0,298	162
Ag <sub>1,5</sub>	0,158	162	0,303	50,8
Ag <sub>-50</sub>	0,165	162	0,306	96,1
Ag <sub>-100</sub>	0,167	162	0,316	119
Ag <sub>2,5%N2</sub>	0,163	162	0,295	89,7
Ag <sub>5%N2</sub>	0,165	162	0,313	10,3
Ag <sub>8%N2</sub>	0,171	162	0,320	75,5
Ag <sub>5min</sub> <sup>0,3</sup>	0,180	162	0,293	59,1

### 3.6.1.1 Influencia de la presión

En las *Figuras 3.11, 3.12 y 3.13* se muestran los resultados de los ensayos realizados a recubrimientos de plata obtenidos bajo tres condiciones de presión (0,3; 0,7 y 1,5 Pa), utilizado como contracuerpo PTFE y cargas de 10 y 30 N.

#### 3.6.1.1.1 PTFE

De los tres recubrimientos el que presentó un mejor comportamiento es el correspondiente a la presión de 0,7 Pa *Figura 3.11 (d)*. Observándose un coeficiente de fricción promedio ( $\mu_{\text{prom}}$ ) de 0,298 y 0,126 para una carga de 30 N y 10 N. Para los 30 N en las primeras etapas del ensayo se observa un rápido aumento del coeficiente de fricción, alcanzando un máximo y luego estabilizándose debido a la transferencia de polímero a la superficie del sustrato. Como se observa en la micrografía correspondiente el sustrato (*Figura 3.11 (e)*) hay una alta transferencia desde el material de contracuerpo al recubrimiento. En la micrografía del contracuerpo correspondiente a éste ensayo no es observable a la magnificación de (5X) presencia de material del recubrimiento.

Para la carga de 10 N se observa un comportamiento bastante estable en donde el coeficiente de fricción ( $\mu$ ) no excede en ningún momento los 0,15.

En el gráfico correspondiente a 0,3 Pa de  $P_{\text{dep}}$ , *Figura 3.11 (a)*, y para la carga de 30 N se observa un alto coeficiente de fricción ( $\mu$ ) desde el inicio del mismo, alcanzando el límite máximo de fricción de 0,35 ( $\mu_{\text{max}}$ ) a un tiempo aproximado de 24000 segundos. Para este recubrimiento la micrografía correspondiente a una carga de 10 N muestra un alto desgaste de la película (*Figura 3.11 (b)*) así como una alta transferencia de material desde el contracuerpo a la superficie del recubrimiento. Se observa alguna transferencia del material del recubrimiento a la superficie del contracuerpo (*Figura 3.11 (c)*). Para el ensayo a 10 N se observó un comportamiento regular en el  $\mu$  según el tiempo, no excediendo éste los 0,2. En la micrografía correspondiente al sistema sustrato-recubrimiento (*Figura 3.11 (b)*) se observa menor transferencia de material desde el contracuerpo y un desgaste mucho mayor en comparación a la condición de 30 N de la *Figura 3.11 (e)*.

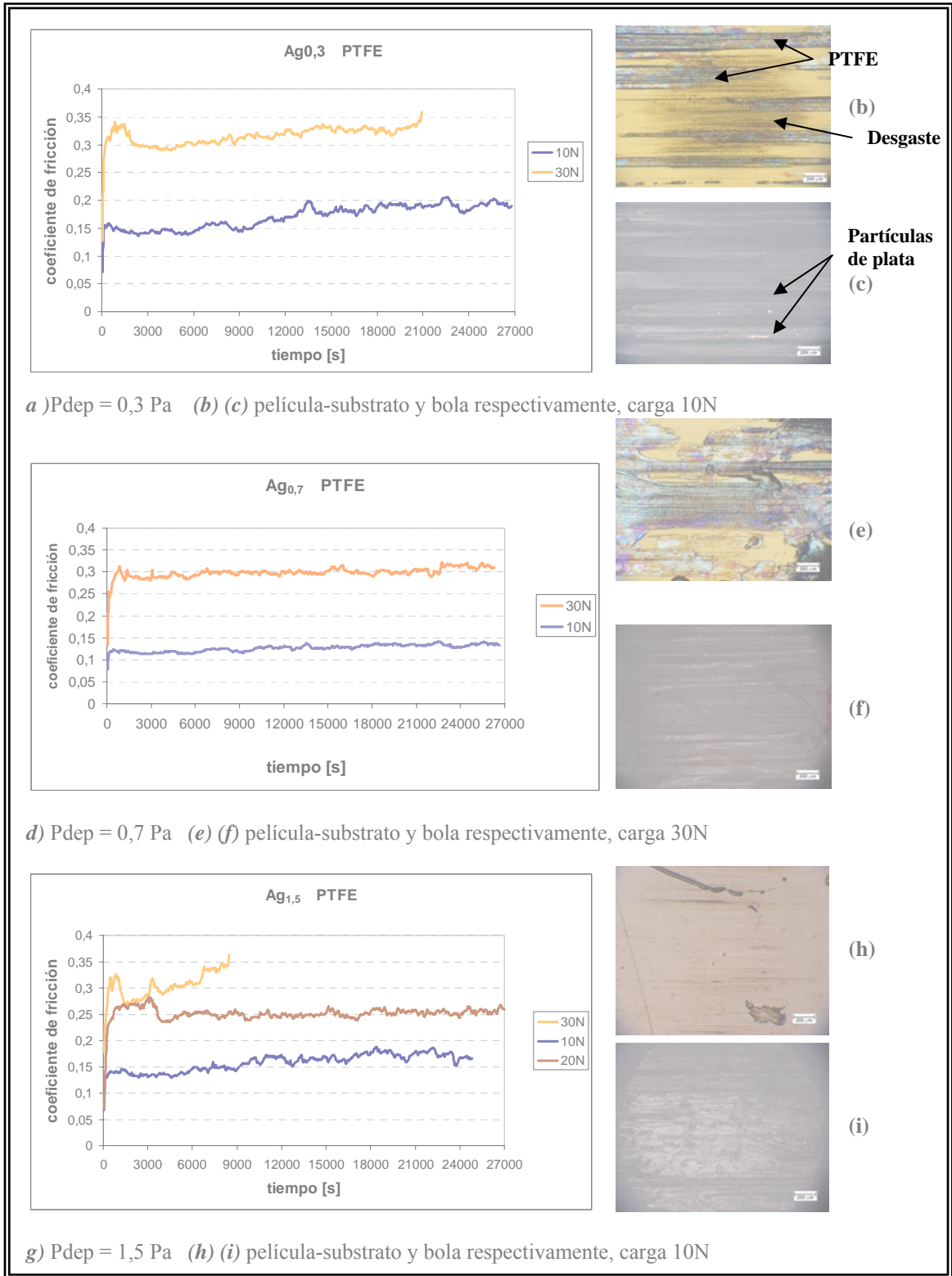
Para la Figura 3.11 (g) correspondiente a la condición de  $P_{dep} = 1,5$  Pa se observa una reducción de la resistencia al desgaste a 30 N de carga, sin embargo para 20 y 10 N presenta una buena estabilidad. La fotografía (Figura 3.11 (h)) muestra que no hay aparente transferencia del material del contracuerpo al sustrato. La fotografía (Figura 3.11 (i)) muestra un menor desgaste del contracuerpo comparada con las correspondientes a las otras condiciones y cierta presencia del recubrimiento.

Los resultados obtenidos en los ensayos de SRV para la variación de la  $P_{dep}$  se pueden explicar en base a la orientación preferencial alcanzada según la presión de deposición correspondiente y por tanto en la densidad final de la película.

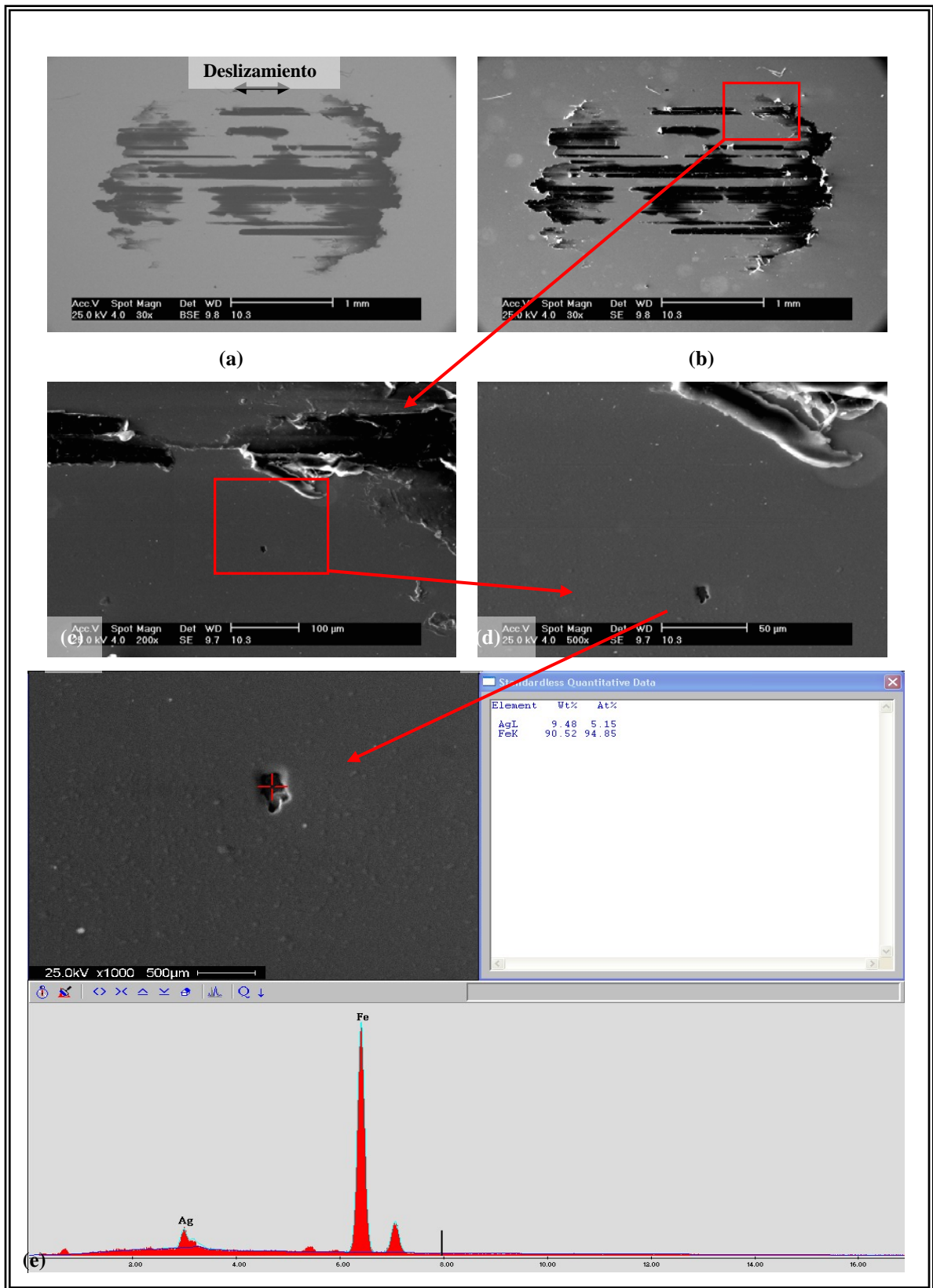
La película depositada a una  $P_{dep} = 0,7$  Pa demostró tener una mayor proporción de planos con orientación preferencial (111), el cual es el plano de mayor compactación en la plata. Éste hecho hace que la película tenga una mayor resistencia que aquellas con menor proporción de planos con orientación (111) a la resistencia al desgaste. Si se aplica el mismo razonamiento para comparar los recubrimientos (a) y (g), se debería esperar un mejor comportamiento, para una carga de 30N, de la película depositada a una  $P_{dep} = 1,5$  Pa por presentar ésta una mayor proporción relativa de orientación (111), sin embargo, hay que considerar que la velocidad de deposición, y por tanto del espesor final ( $1,1 \mu\text{m}$ ), es mucho menor que el espesor obtenido a la presión de  $0,3$  Pa ( $3,5 \mu\text{m}$ ).

En las Figuras 3.12 y 3.13 se muestran las micrografías mediante MEB de dos huellas para la condición de  $P_{dep} = 0,3$  Pa bajo cargas de 10 y 30 N respectivamente. En la modalidad de electrones primarios (EP) se observa una mayor transferencia de material del contracuerpo al sustrato en la Figura 3.12 (b) correspondiente a la carga de 10 N en comparación con la condición de 30 N Figura 3.13 (b).

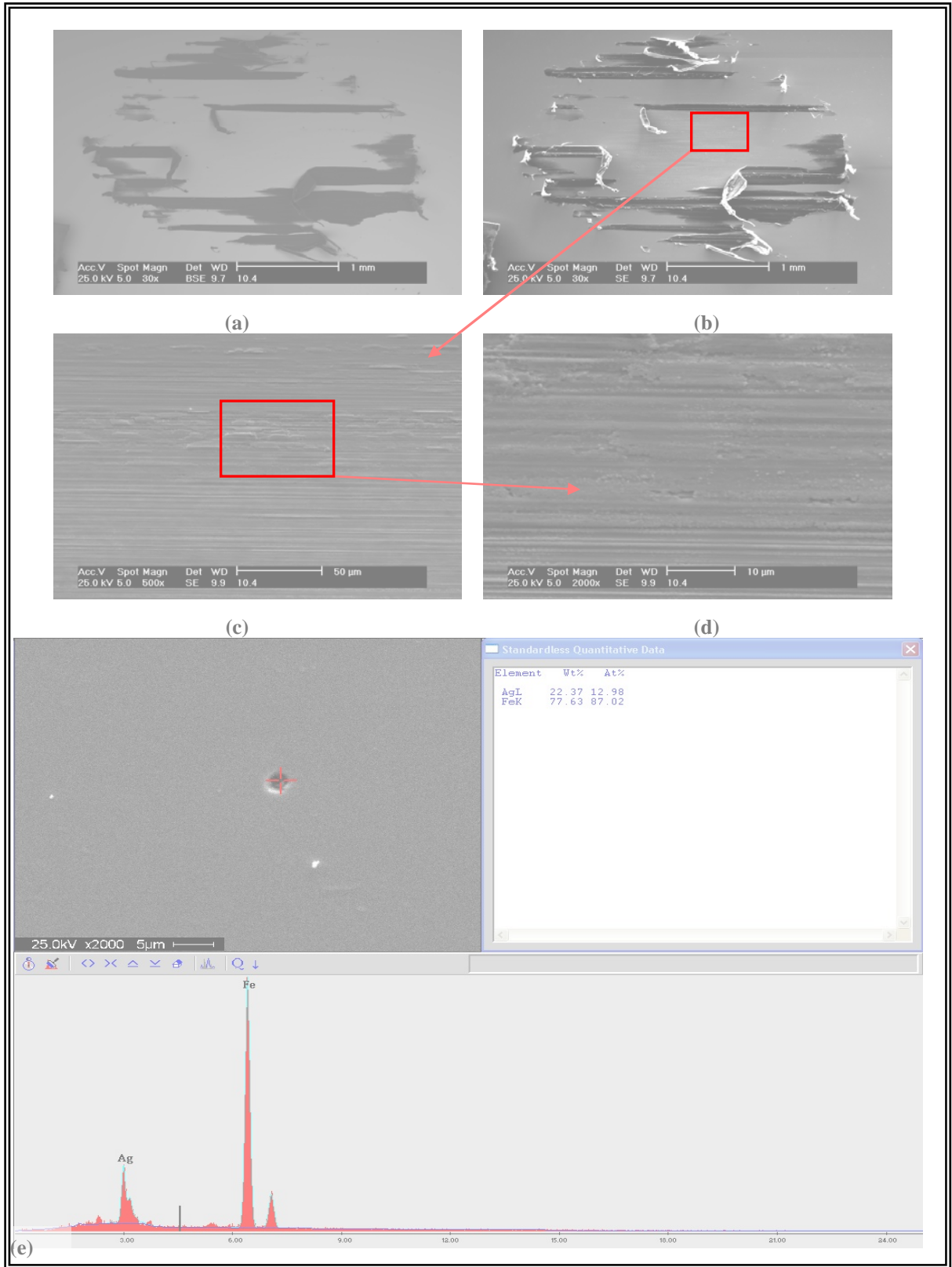
Para ambas figuras los microanálisis químicos realizados en pequeñas zonas de falla revelan una presencia mayoritaria de Fe lo que indica que el sustrato fue alcanzado en esa zona.



**Figura 3.11-** Variación del coeficiente de fricción en función del tiempo para tres películas de Ag depositada a  $P_{dep}$  de 0.3, 0.7 y 1.5 Pa utilizando como contracuerpo PTFE.



**Figura 3.12-** Micrografías por MEB del recubrimiento de Ag depositado a  $P_{dep} = 0,3\text{Pa}$  y ensayado a 10N utilizando como contracuerpo PTFE. Se muestran las huellas de desgaste y una zona de falla con su respectivo microanálisis por EDX, a) EP 30X, b) ES 30X, c) y d) zona de falla y e) EDX zona oscura.



**Figura 3.13-** Micrografías por MEB del recubrimiento de Ag depositado a  $P_{dep} = 0,3\text{Pa}$  y ensayado a 30N utilizando como contracuerpo PTFE. Se muestran las huellas de desgaste y una zona de falla con su respectivo microanálisis por EDX, a) EP 30X, b) ES 30X, c) y d) zona de falla y e) EDX zona oscura.

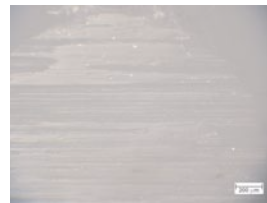
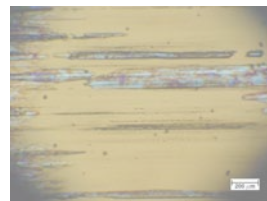
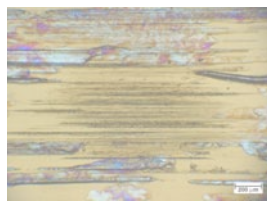
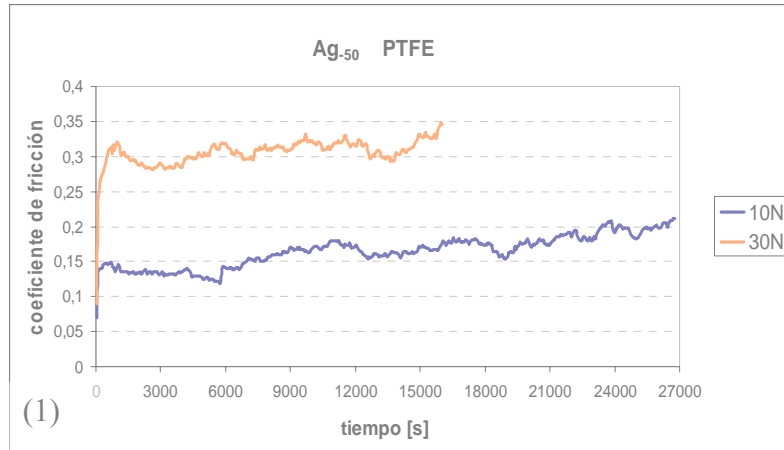
### **3.6.1.2 Influencia de la polarización**

#### **3.6.1.2.1 PTFE**

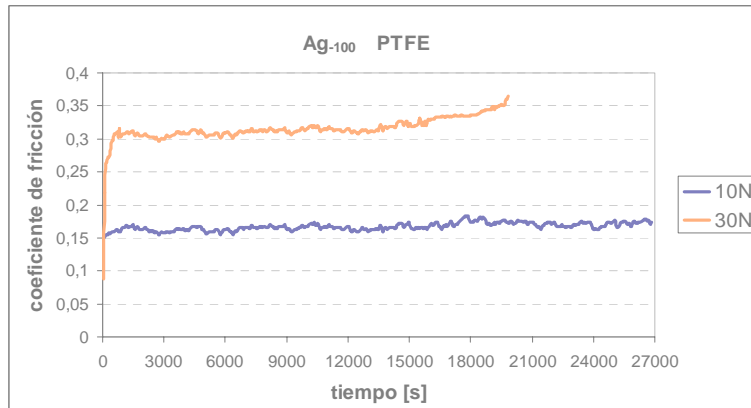
En la *Figura 3.14(a)* son presentados los resultados de los ensayos realizados a la película correspondiente a una polarización del substrato de -50 V. Para una carga de 30 N se observa que el límite de coeficiente de fricción es alcanzado para un tiempo aproximado de 16000 segundos, así como una transferencia media de material del contracuerpo a la superficie de la película (*Figura 3.14 a*) (2)) como también huellas de desgaste más severas en comparación con la carga a 10 N (*Figura 3.14 a*) (3)).

La película depositada con una polarización del substrato de -100 V, *Figura 3.14 (b)*, muestra un excelente comportamiento para una carga de 10 N cuando es ensayada con un contracuerpo de PTFE, siendo el  $\mu$  prácticamente constante ( $\mu_{prom} = 0,167$ ) desde el inicio del ensayo y oscilando entre los 0,15 y 0,20.

Es observado un aumento en el coeficiente de fricción con la aplicación de una polarización negativa al substrato.



a) Ensayo SRV para  $V_s = -50$  V y  $P_{dep} = 0,7$ ; (2), (4) carga de 10 N y (3), (5) carga de 30 N



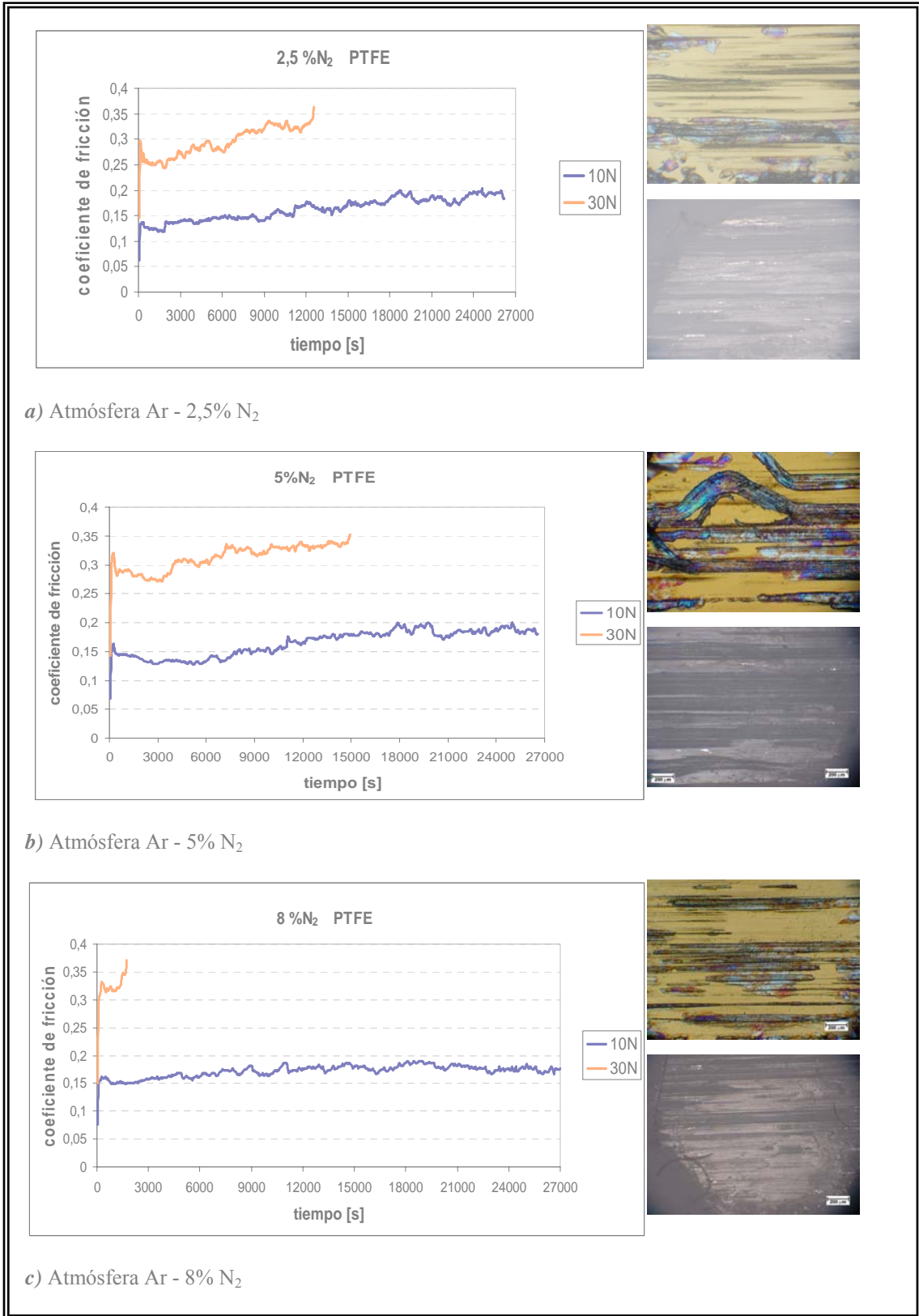
b) Ensayo SRV para  $V_s = -100$  V y  $P_{dep} = 0,7$  Pa; (1), (2) carga de 30 N

**Figura 3.14-** Variación del coeficiente de fricción en función del tiempo para dos películas de Ag depositadas a distintas polarizaciones del sustrato utilizando como contracuerpo PTFE.

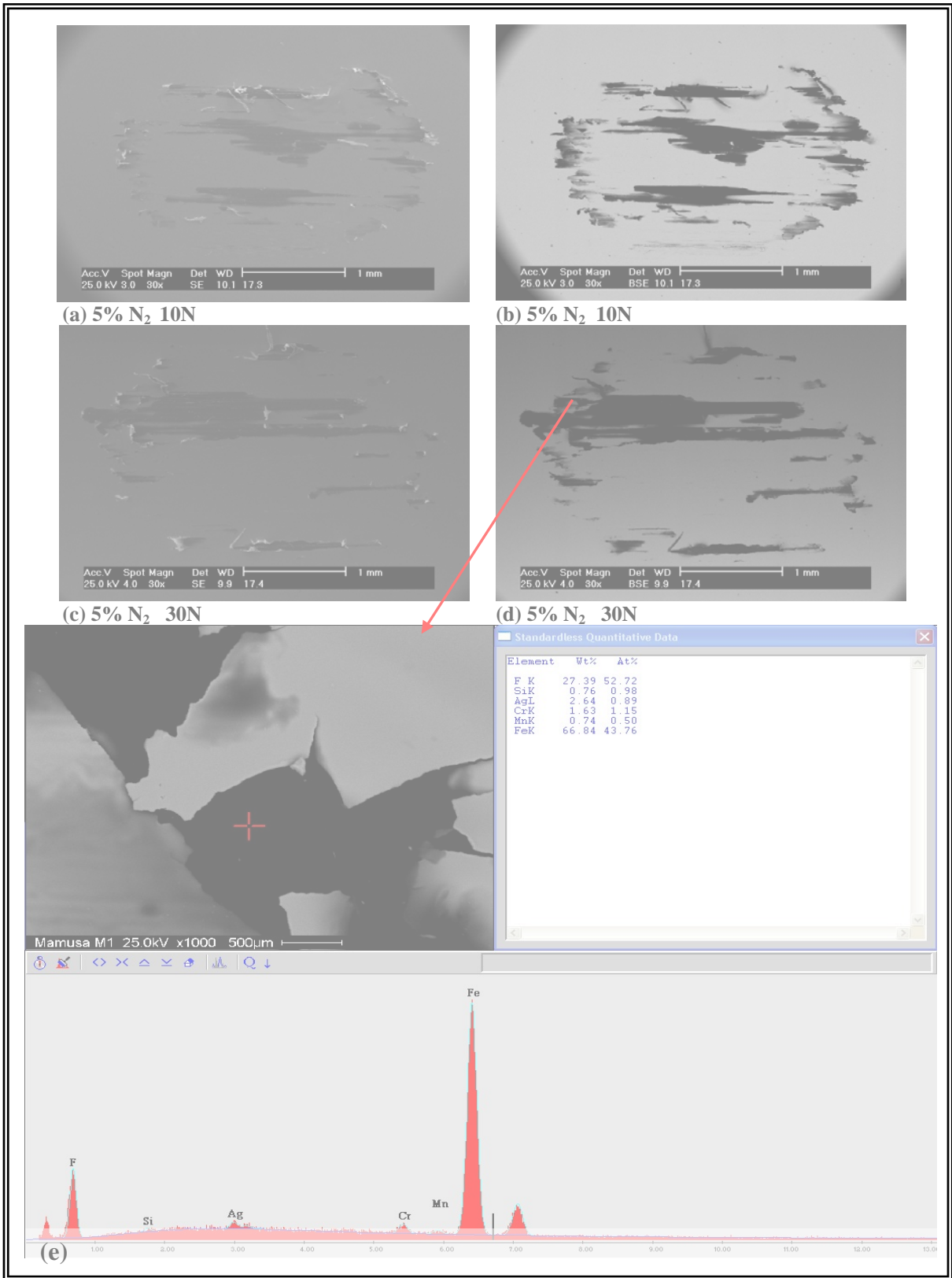
### 3.6.1.3 Influencia del porcentaje de nitrógeno

La *Figura 3.15* es correspondiente a los ensayos de SRV realizados a recubrimientos obtenidos bajo distintas concentraciones de atmósfera reactiva, 2,5, 5 y 8% N<sub>2</sub> en una mezcla Ar-N<sub>2</sub>. Se observa un comportamiento similar ante el desgaste en régimen alternante para la carga de 10N en los tres recubrimientos lo que es observado en sus valores promedio del coeficiente de fricción (0,163; 0,165 y 0,171 respectivamente) (*Tabla III.4*). Ninguna de las condiciones de deposición proporciona una película capaz de soportar la carga de 30N, sin embargo para las deposiciones efectuadas con 2,5 y 5% de N<sub>2</sub>, para las cuales se observa un comportamiento similar, el límite máximo de  $\mu$  es alcanzado alrededor de los 15000 s, en comparación con la atmósfera de 8% de N<sub>2</sub> para la cual ocurre falla para un tiempo de 2500 segundos de iniciado el ensayo. Para una carga de 10N se observa un comportamiento bastante regular en todas las películas, en ningún caso excediendo el valor de 0,2 de  $\mu$ .

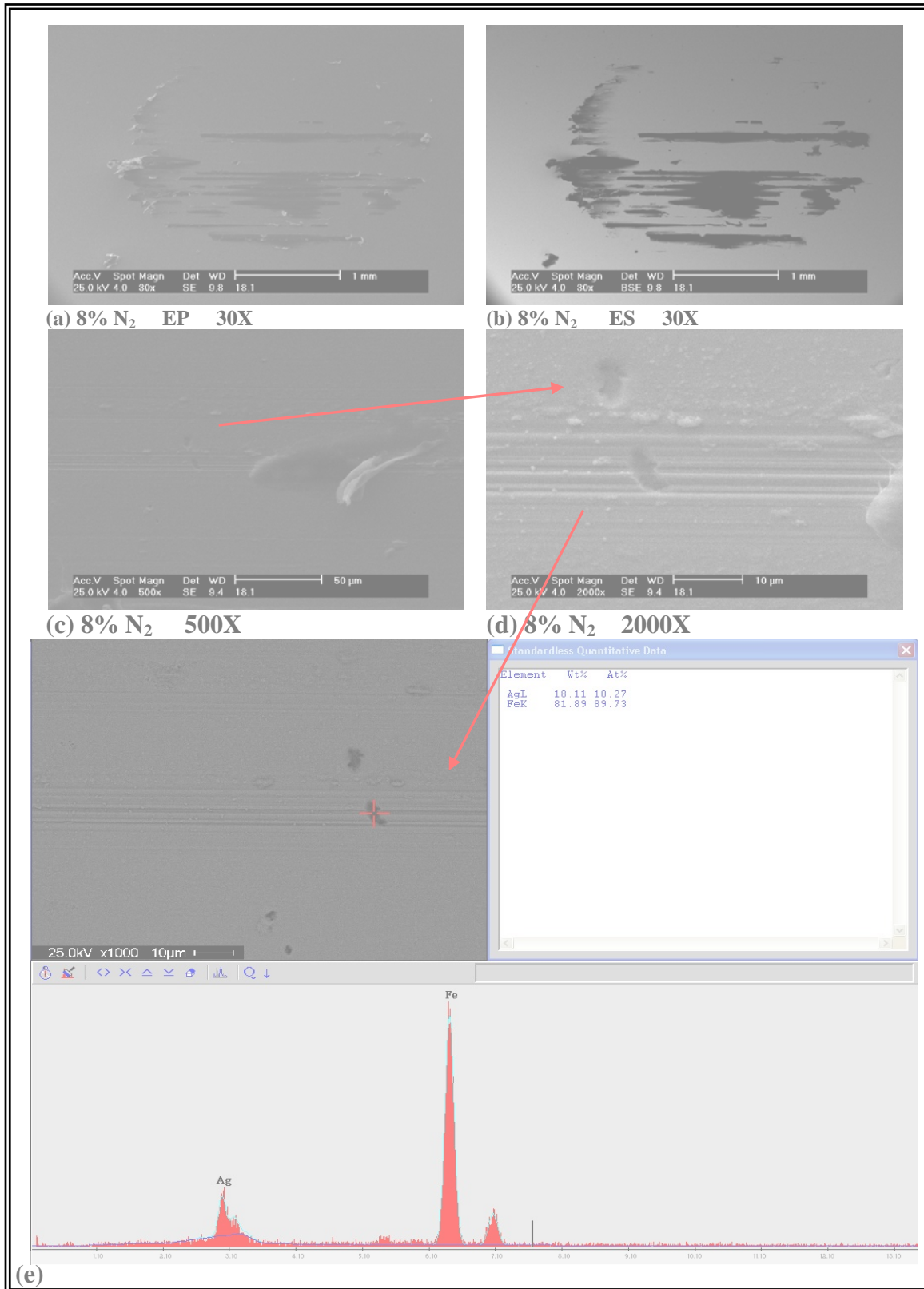
La transferencia de material del contracuerpo al sustrato y severidad de la huella de desgaste es similar en todos los casos, observándose una media transferencia de PTFE a la superficie de la película. Se observa también transferencia del recubrimiento al contracuerpo siendo mayor la cantidad transferida para la película correspondiente a 2,5% de N<sub>2</sub>.



**Figura 3.15** - Variación del coeficiente de fricción en función del tiempo para tres películas de Ag depositadas a distintas concentraciones de N<sub>2</sub> utilizando como contracuerpo PTFE.



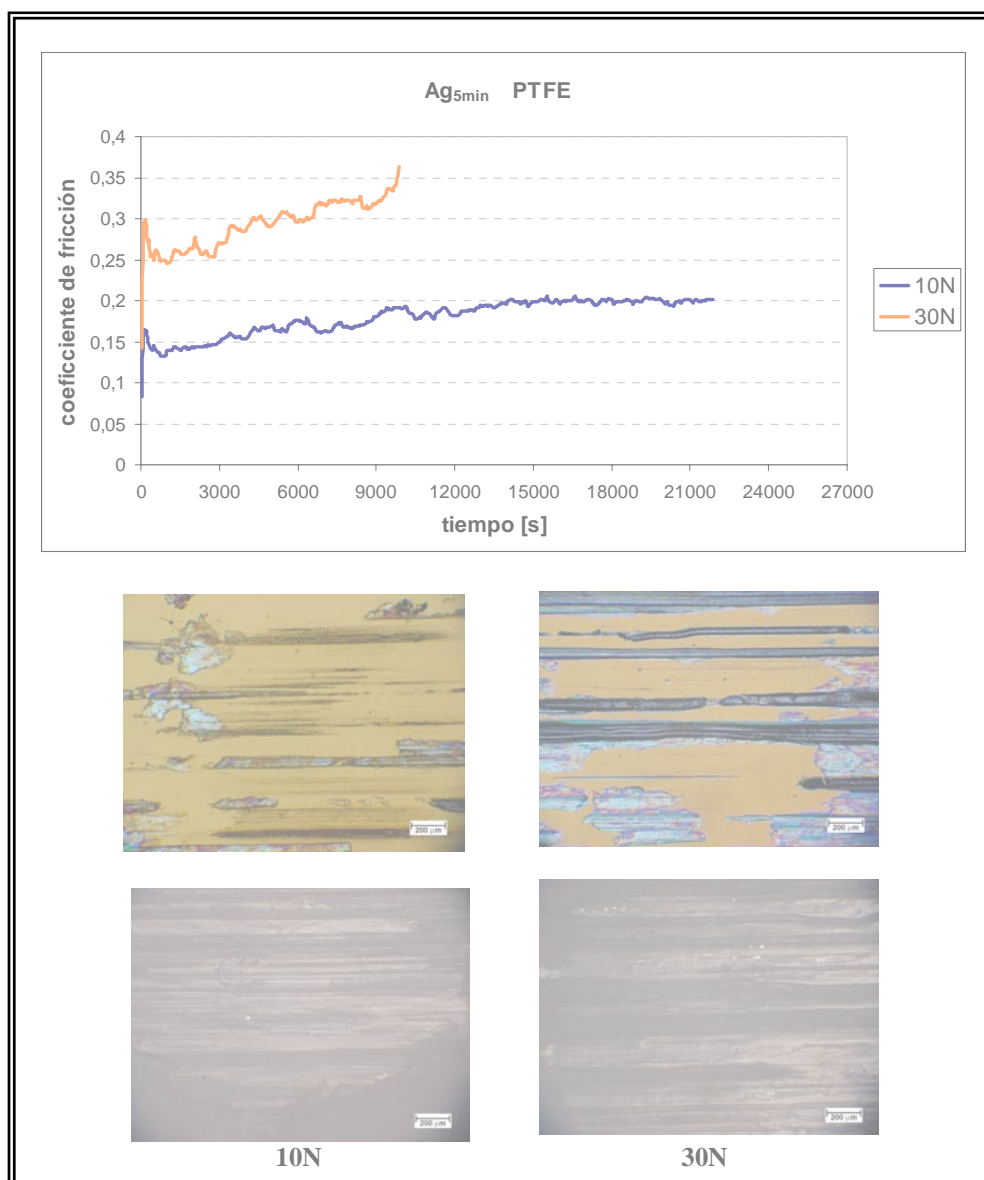
**Figura 3.16** - Micrografías por MEB del recubrimiento de Ag depositado a  $P_{dep} = 0,7\text{Pa}$  y atmósfera de deposición con 5% N<sub>2</sub> ensayado a 10 y 30N utilizando como contracuerpo PTFE. a) 10N EP 30X, b) 10N ES 30X, c) 30N EP 30X d) 30N ES 30X y e) EDX zona de falla.



**Figura 3.17** - Micrografías por MEB del recubrimiento de Ag depositado a  $P_{dep} = 0,7\text{Pa}$  y atmósfera de deposición con 8% N<sub>2</sub> ensayado a 30N utilizando como contracuerpo PTFE. a) 30N EP 30X, b) 30N ES 30X, c) 30N EP 500X d) 30N ES 2000X y e) EDX zona de falla

### 3.6.1.4 Influencia del tiempo de deposición

La *Figura 3.18 (a)* es comparada con la *Figura 3.11 (a)*, para las cuales no se observa mayor diferencia en cuanto a la magnitud del coeficiente de fricción para las respectivas cargas, así como de la cantidad de material transferido del contracuerpo a la superficie del sustrato.



**Figura 3.18** - Variación del coeficiente de fricción en función del tiempo para una película depositada a  $P_{dep} = 0,3Pa$  y  $t = 5$  min utilizando como contracuerpo PTFE.

### 3.6.2 Volumen desgastado

Debido a las características de desgaste del sistema en estudio y a la adhesión de material del pin al sistema película-substrato no fue posible realizar la evaluación del volumen desgastado del recubrimiento por lo que se procedió a la evaluación de la pérdida de material de la bola. En la *Tabla III.5(a)* y *(b)* se presentan los valores de los resultados de los ensayos de deslizamiento alternativo: volumen desgastado de la bola ( $V_p$ ) con su desviación estándar (DE) y la constante de desgaste. En la *Tabla III.5(a)* se observa que todos los recubrimientos ensayados a una carga de 10N alcanzaron la distancia total de ensayo (162 m) lo que indica que en ningún caso se excedió el límite máximo de coeficiente de fricción preestablecido para el ensayo (0,35). También se observa que al incrementar la carga el volumen desgastado de la bola es mayor.

**Tabla III.5-** Resultados de los ensayos de deslizamiento alternativo realizados a una frecuencia de 6Hz, una longitud de recorrido de 1mm y cargas de 10 y 30 N, (a) y (b) respectivamente, para los recubrimientos obtenidos bajo diferentes condiciones.

**a)**

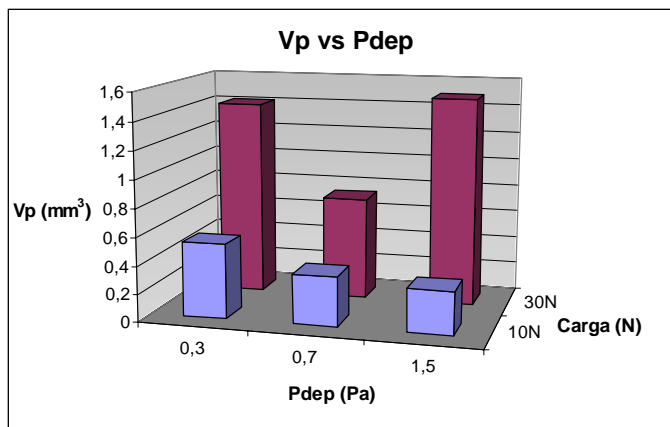
<b>10N</b>				
Condición	$V_p$ (mm <sup>3</sup> )	DE	P(m)	k (mm <sup>3</sup> /N.m)
Ag <sup>0,3</sup>	0,5	0,01	162	$3,3 \cdot 10^{-4}$
Ag <sup>0,7</sup>	0,4	0,02	162	$2,2 \cdot 10^{-4}$
Ag <sup>1,5</sup>	0,3	0,01	162	$1,9 \cdot 10^{-4}$
Ag <sub>-50</sub>	0,6	0,02	162	$3,6 \cdot 10^{-4}$
Ag <sub>-100</sub>	0,4	0,02	162	$2,6 \cdot 10^{-4}$
Ag <sub>2,5%N2</sub>	0,7	0,02	162	$4,2 \cdot 10^{-4}$
Ag <sub>5%N2</sub>	0,5	0,03	162	$2,8 \cdot 10^{-4}$
Ag <sub>8%N2</sub>	0,4	0,03	162	$2,3 \cdot 10^{-4}$
Ag <sup>0,3</sup> <sub>5min</sub>	0,5	0,03	162	$3,3 \cdot 10^{-4}$

**b)**

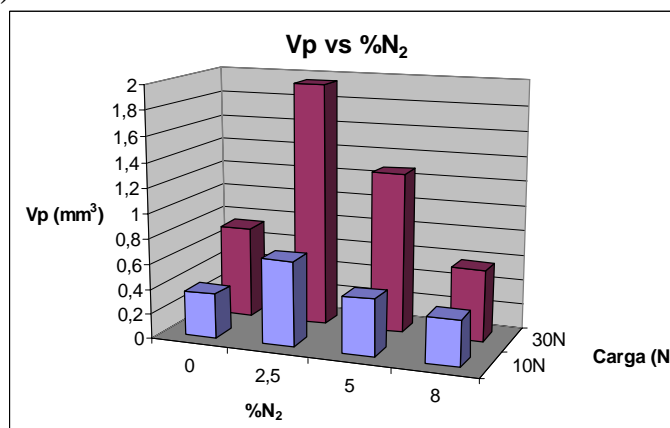
<b>30N</b>				
Condición	$V_p$ (mm <sup>3</sup> )	DE	P(m)	k (mm <sup>3</sup> /N.m)
Ag <sup>0,3</sup>	1,4	0,03	125,7	$3,8 \cdot 10^{-4}$
Ag <sup>0,7</sup>	0,7	0,02	162	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Ag <sup>1,5</sup>	1,5	0,02	50,8	$9,8 \cdot 10^{-4}$
Ag <sub>-50</sub>	1,4	0,02	96,1	$4,7 \cdot 10^{-4}$
Ag <sub>-100</sub>	1,0	0,03	119	$2,7 \cdot 10^{-4}$
Ag <sub>2,5%N2</sub>	2,0	0,02	89,7	$7,3 \cdot 10^{-4}$
Ag <sub>5%N2</sub>	1,3	0,01	10,3	$4,1 \cdot 10^{-3}$
Ag <sub>8%N2</sub>	0,6	0,01	75,5	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Ag <sup>0,3</sup> <sub>5min</sub>	1,4	0,02	59,1	$8,0 \cdot 10^{-4}$

En la *Figura 3.19* se muestran los valores del volumen promedio desgastado para las diferentes condiciones de ensayo. En esta figura se puede observar que el volumen

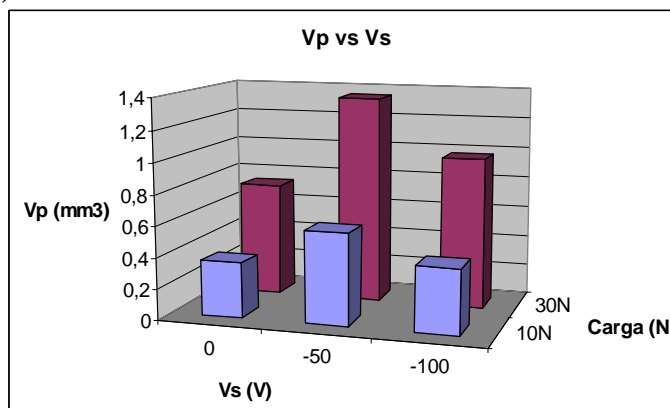
desgastado de la bola se incrementa con el aumento de la carga normal aplicada. La *Figura 3.19 b)* muestra también una disminución del volumen desgastado de la bola con el incremento de el % de nitrógeno en la atmósfera de deposición.



a)



b)



c)

**Figura 3.19** – Volumen gastado de las bolas de PTFE en ensayos de deslizamiento alternativo para recubrimientos de plata en función de  $P_{dep}$  (a),  $\%N_2$  (b) y  $V_s$  (c).

A continuación se resume la influencia de cada uno de los parámetros de deposición de la técnica *RF sputtering* y como afectan las propiedades de la película de plata depositada.

En cuanto a la variación de  $V_{\text{dep}}$ , se puede decir que, dependerá de la acción conjunta del efecto individual de los parámetros de deposición, o sea:

- La disminución del número de átomos eyectados que alcanzan la superficie del sustrato debido al desvío de sus trayectorias y las colisiones en el espacio interelectrodos, esto influenciado en muy gran medida por la  $P_{\text{dep}}$ .
- El efecto del mayor rebombardo de los adátomos debido al incremento de la aceleración de los iones del plasma causado por la polarización del sustrato.
- La disminución de la velocidad de repulverización provocada por los electrones reflejados en el blanco debido a las pérdidas de energía en el espacio interelectrodos.

Las micrografías obtenidas revelan una estructura mas compacta, conocida como *featureless*<sup>1</sup>, para las condiciones en que aumenta la concentración de nitrógeno en la atmósfera de deposición. Este efecto es atribuido a que átomos del gas reactivo pueden ser incorporados en la red cristalina de la película en crecimiento, propiciando la formación de planos de baja energía (planos 111 en el caso de la plata) que en otras condiciones no se desarrollarían.

Se verifica que, con el tiempo de deposición, el crecimiento de granos con orientación (111) es favorecido por ser este plano el de menor energía superficial.

Para un rango de presiones similar que 0,7 Pa se favorece una mayor orientación preferencial (111). Bajas o altas presiones dificultan la movilidad de los adátomos y un efectivo bombardeo iónico de la superficie de la película en crecimiento; impidiendo, en el primer caso, que los adátomos se desplacen a posiciones de mayor estabilidad energética y

en el segundo que no se cree suficiente densidad de sitios de nucleación en las primeras etapas de la deposición.

Granos con orientación (200) tienen mayor oportunidad de sobrevivir bajo condiciones de rebombardo ya que estos planos tienen menor cedencia al *re-sputtering*. La velocidad de deposición es fuertemente disminuida la con la aplicación de  $V_s$  lo que es causado por el mayor efecto de eyección de los adátomos (*re-sputtering*) en la película en crecimiento. Esto permitiría atribuir la disminución de la orientación preferencial (111) a la aplicación de  $V_s$ .

## CONCLUSIONES

Del estudio realizado sobre la deposición y caracterización de recubrimientos de plata depositados por la técnica de pulverización catódica por radio frecuencia en modo magnetrón, se pueden realizar algunas conclusiones que permiten tener una mejor comprensión de las propiedades y comportamiento de éste tipo de recubrimientos.

- Se verifica una disminución en la velocidad de deposición de la película con la incorporación de nitrógeno en la atmósfera de deposición. No observándose mayor variación de la misma entre los distintos porcentajes de concentración. Pudiéndose explicar este efecto en el menor bombardeo iónico generado por la reducción de iones Ar en la atmósfera de deposición.
- Con el incremento en el contenido de nitrógeno de la atmósfera de deposición se observa una estructura mucho más densa (conocida como *featureless*) en comparación con aquellas obtenidas en atmósfera totalmente inerte. Este efecto puede ser atribuido a la incorporación de nitrógeno en la estructura cristalina de la película en crecimiento.
- La orientación cristalográfica de recubrimientos de plata depositados por la técnica de pulverización catódica por radio frecuencia en modo magnetrón, tanto en atmósfera inerte como reactiva envuelve mayoritariamente los planos (111), los cuales son los de menor energía superficial para este material.
- Con el aumento en el tiempo de deposición se observa un incremento en la proporción de la orientación (111), teniendo la película, en las primeras etapas de deposición, una mezcla mayoritaria de orientación (111) y (200).
- Para la deposición con una presión de 0,7 Pa se observa la mayor fracción de granos (111) así como el menor coeficiente de fricción (0,298) en ensayos de deslizamiento alternativo hasta una carga normal de 30N. Lo cual puede ser atribuido a una mayor

movilidad de los adátomos inducido por un más efectivo bombardeo de la película en crecimiento durante la deposición.

- Se observa, en general en los ensayos de SRV realizados utilizando como contracuerpo PTFE, una alta transferencia del polímero a la superficie del sistema substrato-recubrimiento, siendo ésta mayoritaria para la condición de presión de 0,7 Pa creando así un deslizamiento polímero-polímero estabilizando el coeficiente de fricción a un valor promedio de 0,298 para una carga de 30 N.
- Por un efecto similar al de la presión era de esperarse una mayor orientación (111) para incrementos de la polarización del substrato, sin embargo fue observado un aumento de la proporción relativa de la orientación (200) en comparación con la película obtenida sin polarización, que pudiera ser atribuido a la menor cedencia al *sputtering* para granos con esta orientación. Se verificó que los recubrimientos depositados bajo esta condición presentan un incremento en el coeficiente de fricción lo que pudiera ser atribuido a la menor densidad de la película.
- La película con mejor comportamiento en desgaste deslizante, utilizando como contracuerpo PTFE, de las obtenidas bajo las diferentes condiciones de deposición es la correspondiente a una presión de 0,7 Pa sin polarización del substrato, observándose también un buen comportamiento del recubrimiento depositado con una presión de 0,7 Pa y una polarización del substrato de -100 V.

## **RECOMENDACIONES**

- Realizar estudios de rayado para evaluar la adherencia de los recubrimientos.
- Realizar ensayos de deslizamiento alternativo para mayores cargas y con una solución lubricante como solución de Ringer o suero bovino, para simular los fluidos humanos.
- Realizar ensayos de microdureza a los recubrimientos para mejorar la caracterización y tener mayor idea de la relación condiciones de deposición-propiedades.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] J. M. Albella *Ingeniería de superficies*, Departamento de física e Ingeniería de Superficies. Instituto de Ciencia de Materiales, Madrid-España, 2004. 360 pág.
- [2] M. Staia *Guía de clases sobre Bombardeo Iónico (sputtering)*, Universidad Central de Venezuela, Caracas-Venezuela, 1994. 30 pág.
- [3] M. T. Vieira Guia de Engenharia de superficies, Universidade de Coimbra, Portugal. 1996, 46 pág.
- [4] Y. S. Jung Study on texture evolution and properties of silver thin films prepared by sputtering deposition, **Applied Surface Science** 221 (2004) 281-287
- [5] M. Del Re Growth and morphology of magnetron sputter deposited silver films, **Surface and Coating Technology**, 151-152 (2002) 86-90
- [6] K. F. Chiu Texture development in silver films deposited by ionised magnetron sputter deposition, **Thin Solid Films** 358 (2000) 6264-269
- [7] A. Rizzo Structural and optical properties of silver thin films deposited by RF magnetron sputtering, **Thin Solid Films**, 396 (2001) 29-35
- [8] A. Cavaleiro The influence of the addition of C and N on the wear behaviour of W-S-C/N coatings, **Surface and Coatings Technology** 469-470 (2004) 491-494
- [9] T. Suzuki Optical and electrical properties of pure Ag and Ag-based alloy thin films prepared by RF magnetron sputtering, **Vacuum**, 66 (2002) 501-504
- [10] Dong-Seob Jang Tribological behavior of ultra-thin soft metallic deposits on hard substrates, **Wear**, 196 (1996) 171-179

- [11] Metal Handbook ASTM 1987 Vol. 15 pag. 475
- [12] Yoshio Abe Characterization of Ag oxide thin films prepared by reactive RF sputtering, **Vacuum**, Article in Press, Available online 15 June 2004
- [13] D. P. Dowling Deposition of anti-bacterial silver coatings on polymeric substrates, **Thin Solid Films** 398-399 (2001) 602-606
- [14] D. P. Dowling Anti-bacterial silver coatings exhibiting enhanced activity through the addition of platinum, **Surface and Coating Technology** 163-164 (2003) 637-640
- [15] J. Castanho, **Vacuum** 45 (1994) 1051.
- [16] D. Depla, R. De Gryse **Vacuum** 69 (2003) 529.
- [17] M. Bosetti Silver coated materials for external fixation devices: in vitro biocompatibility and genotoxicity, **Biomaterials** 23 (2002) 887-892
- [18] J. M. Schierholz Efficacy of silver-coated medical devices, **Journal of Hospital Infection** 40 (1998) 257-262
- [19] E. Ando Sputtered silver-based low-emissivity coatings with high moisture durability, **Vacuum** 59 (2000) 792-799
- [20] J. Endrino Magnetron sputter deposition of WC-Ag and TiC-Ag coatings and their frictional properties in vacuum environments, **Scripta Materialia** 47 (2002) 613-618
- [21] J. Endrino Microstructure and vacuum tribology of TiC-Ag composite coatings deposited by magnetron sputtering-pulsed laser deposition, **Surface and Coating Technology**, 157 (2002) 95-101

[22] M. Kawamura Orientation of metal films deposited by sputtering using Ar/N<sub>2</sub> gas mixtures, **Thin Solid Films** 469-470 (2004) 491-494

[23] M. Kim Changes in preferred orientation of Pt thin films deposited by magnetron sputtering using Ar/O<sub>2</sub> gas mixtures, **Journal of Materials Research**, Vol. 14 No 4 (1999) 1255-1260

[24] H. Qiu, **Vacuum** 66 (2002) 447-452.

[25] J. F. Pierson Reactive magnetron sputtering of copper, silver and gold, **Thin Solid Films** 478 (2005) 196-205

[26] R. Banerjee Influence of the sputtering gas on the preferred orientation of nanocrystalline titanium nitride thin films, **Thin Solid Films** 405 (2002) 64-72

[27] Alvano Cavaleiro, “*Estudo de revestimentos W-C-(Co) depositados sobre aço rápido por pulverização catódica*”. Trabajo de Doctoramiento. Facultad de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Coimbra, 1990.

[28] J. H. Wittke; “Electron Microprobe Techniques Class Notes”, <http://jan.ucc.nau.edu/~wittke/Microprobe/ProbeNotes.html>

[29] R. Liu y D. Li. *Modification of Archard's equation by taking account of elastic/pseudoelastic properties of material*. **Wear**. Vol. 251, 2001, pp 956-964.

[30] M. T. Vieira, “*Analyse des Processus Developpes au Cours des transformations Structurales dans l'Acier Rapide Z100WDCV06050402*”, Tesis de doctoramiento, Universite de Paris-Sud, Centre D'Orsay, 1983.