

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD QUERETARO

**Correlación de la estructura de películas de carbono con sus
propiedades mecánicas y su coeficiente de fricción**

Tesis que presenta

Francisco Javier Flores Ruiz

para obtener el Grado de

Doctor en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

Directores de la Tesis:

Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán[†]

Dr. Alberto Herrera Gómez

Santiago de Querétaro, Qro.

Enero de 2015

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
LIBROS**

CLASIF..	CQ 00242
ADQUIS..	CQ-257-SS1
FECHA:	08 - Septiembre - 2015
PROCED..	DM - 2015
	\$ _____

ID: 223893 - 1001

2015
08-09-2015

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo no habría sido posible sin la ayuda y soporte de muchas personas, quienes hicieron mi trabajo de investigación más fácil y divertido.

Por lo tanto, doy un agradecimiento especial a:

Dr. Francisco J. Espinoza Beltrán mi director de tesis, quien me motivo a desarrollar ideas propias y la inquietud de desarrollar constantemente nuevos métodos de caracterización.

Dr. Alberto Herrera Gómez mi segundo director de tesis, por elucidar los aspectos químicos y alotrópicos de materiales base carbono con la técnica de XPS. Gracias a sus aportaciones fue posible finalizar exitosamente mi trabajo de tesis.

Dr. Fernando Chiñas Castillo, quien me motivo a estudiar mi maestría y doctorado en la ciencia e ingeniería de los materiales desde que fue mi director de tesis en la carrera de Ingeniería mecánica.

Dr. Esteban Broitman profesor de la universidad de Linkoping Suecia por darme la oportunidad de realizar mi estancia de investigación con él, en el departamento de física, química y biología.

Dr. Christian I. Enríquez Flores, por su apoyo y capacitación en el sputtering y AFM en mis primeros años.

Dr. Milton Oswaldo Vázquez Lepé, por el apoyo técnico durante las mediciones de XPS y por las valiosas discusiones de los enlaces del carbono.

Dr. Enrique Camps del ININ por las facilidades en el procesamiento de películas de carbono con el sistema de ablación laser.

Doctores: Martín Yáñez Limón, Rafael Ramírez Bon, Yuri Vorobiev V. por sus valiosos comentarios y correcciones como parte del comité de tesis.

C. Janani Diliegros Godines, mi compañera incondicional durante estos últimos cinco años, le agradezco todo el apoyo personal y profesional que me ha brindado sin esperar nada a cambio.

Mi padre, quien fue mi primer maestro y me enseñó el valor del conocimiento y la humildad.

Mi madre y hermanos quienes siempre me han motivado a seguir adelante.

Ingenieros: Carlos A. Ávila Herrera por su asistencia en el sistema de sputtering, Alfredo Muñoz por su asistencia en el sistema de evaporación, Francisco Rodríguez M. por su asistencia en las mediciones de dispersión Raman, Martín A. Hernández por los valiosos cursos de capacitación en difracción de rayos X y a Eleazar Urbina por su asistencia en el análisis EDS y SEM.

Al consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para mis estudios de doctorado.

Al centro de investigación y de estudios avanzados del instituto politécnico nacional (CINVESTAV-Querétaro) por acogerme durante estos 4 años de mis estudios de doctorado.

A los proyectos TAMU-2460770000-Conacyt 2012 013 Karaman, FP7-NMP-2010 EU-México BisNano 263878, FSIDTE-CFE 2009-C08-120653 y LIDRA-123630-2009 por el apoyo otorgado para presentación en congresos.

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	i
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABLAS	ix
RESUMEN	xi
ABSTRACT	xiii
Capítulo 1. INTRODUCCIÓN	1
Capítulo 2. ANTECEDENTES Y FUNDAMENTO TEORICO	5
2.1.1 <i>Distribución de propiedades elásticas del carbono tipo diamante</i>	5
2.1.2 <i>Comportamiento tribológico de películas de CNx</i>	9
2.1.3 <i>Comportamiento tribológico de películas ultra-delgadas DLC y H-DLC</i>	12
Capítulo 3. OBJETIVOS	17
3.1 Objetivo general	17
3.2 Objetivos particulares	17
Capítulo 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	19
4.1 Procesamiento de películas	19
4.1.1 <i>Películas DLC</i>	19
4.1.2 <i>Películas CNx</i>	23
4.1.3 <i>Películas ultra-delgadas DLC y H-DLC</i>	23
4.2 Caracterización de películas	24
4.2.1 <i>Películas DLC</i>	24
4.2.2 <i>Películas CNx</i>	28
4.2.3 <i>Películas ultra-delgadas DLC y H-DLC</i>	29
Capítulo 5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	33
5.1 Películas DLC	33
5.1.1 <i>ARXPS</i>	33
5.1.2 <i>Nanoindentación</i>	34
5.1.3 <i>RT-AFAM</i>	35
5.1.4 <i>Propiedades elásticas de la superficie</i>	40
5.1.5 <i>Relación de las propiedades nano-mecánicas con la estructura</i> . 43	

5.2 Películas CNx	46
5.2.1 <i>Espectroscopia de dispersión Raman</i>	46
5.2.2 <i>XPS</i>	48
5.2.3 <i>Nanoindentación</i>	50
5.2.4 <i>Nano-tribología-Microscopia de fuerza de fricción</i>	52
5.3 Películas ultra-delgadas DLC y H-DLC	55
5.3.1 <i>ARXPS</i>	55
5.3.2 <i>Micro-tribología-TI-950 Triboindentador</i>	57
5.3.3 <i>Influencia de los enlaces SiC en el comportamiento tribológico de películas DLC y H-DLC</i>	64
Capítulo 6. CONCLUSIONES FINALES	71
6.1 Películas DLC	71
6.2 Películas CNx	71
6.3 Películas ultra-delgadas DLC y H-DLC	72
6.4 PERSPECTIVA DE TRABAJO FUTURO	73
REFERENCIA BIBLIOGRAFICA	75
ANEXO - PUBLICACIONES	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 Diagrama esquemático del sistema de ablación láser.	20
Figura 4.2 Esquema de conexión y adquisición de datos con la sonda de Langmuir.	21
Figura 4.3 Curva de tiempo de vuelo TOF, utilizada para el cálculo de la energía cinética promedio de los iones y densidad de plasma tomado de la referencia [53].	22
Figura 4.4 Diagrama esquemático de microscopia acústica de fuerza atómica en modo de búsqueda de la resonancia, b) Espectro de frecuencia de resonancia del contacto punta muestra.	26
Figura 4.5 Geometría de un cantiléver AFM. La longitud (L), ancho mayor (W1), ancho menor (W2) y espesor (t) son los parámetros principales durante la simulación. Los parámetros $htip=15 \mu m$, $L0= 500 \mu m$, $tt= 4\mu m$ y $\theta = 12.5^\circ$ se mantienen constantes.	27
Figura 4.6 Esquema de los ciclos fricción-desgaste, la información se obtiene como se describe a continuación: primero se realiza una exploración en una línea con longitud de 10 micrones a carga de $3 \mu N$, esta exploración tiene como objetivo obtener una línea de topografía de la superficie virgen (a), después de esta exploración la carga se incrementa hasta un valor deseado ($10 \mu N$, $100 \mu N$ y $1000 \mu N$) y se realiza un primer ciclo en 5 micrones de longitud (b), ahora el indentador regresa a la carga base ($3 \mu N$) y se obtiene otro perfil de topografía en 10 micrones para explorar los efectos del ciclo 1 (c), después de esta exploración la carga se incrementa nuevamente sobre la misma línea en 5 micrones de longitud (d). Los pasos c y d son hecho 11 veces para obtener información acerca de la fricción como una función de los ciclos de fricción-desgaste.	31
Figura 5.1 Espectros XPS de alta resolución para el C 1s a 7 diferentes ángulos de apertura para la película DLC200. Las fracciones relativas de las componentes sp^2 y sp^3 como una función del ángulo (Inserto) indican que la composición alotrópica es relativamente homogénea. El pequeño incremento de la fracción sp^3 para ángulos grandes indica que la concentración de enlaces sp^3 es ligeramente mayor en el volumen que cercano a la superficie.	33
Figura 5.2 Espectros de alta resolución de XPS obtenidos a 75° para las muestras bajo estudio. La contribución de enlaces sp^2 disminuye con la energía del ión.	34
Figura 5.3 Curvas carga-desplazamiento obtenidas desde las pruebas de Nanoindentación. Ya que la rigidez esta directamente asociada con el módulo de elasticidad, estos datos muestran una clara correlación entre rigidez y contenido sp^3	35
Figura 5.4 Espectros de frecuencia experimentales de un cantiléver AFM, los picos mostrados en (a) y (b) son resonancias flexionantes mientras que los mostrados en (c) son resonancias torsionales.	36

Figura 5.5 Espectros de frecuencia de resonancia en contacto para los modos de vibración de flexión en contacto (f_c), a) cinco, b) seis y c) siete de las películas bajo estudio.	37
Figura 5.6 Espectro de resonancia en contacto de la muestra DLC150, estas frecuencias se usaron para simular el contacto.	38
Figura 5.7 Dependencia de la frecuencia de resonancia en contacto como una función del módulo de elasticidad. El módulo de elasticidad se obtiene desde rigidez de contacto normal a través de la relación $k_N=2a_cE^*$.	40
Figura 5.8 Mapas de frecuencia (a) y de módulo de elasticidad (b) para la película DLC150 a frecuencia de ~ 1649 kHz. Las flechas indican regiones rígidas (color rojo) y regiones suaves (color azul). Mapas de módulo de elasticidad (c) y fase (d) para la frecuencia de resonancia a ~ 2197 kHz.	41
Figura 5.9 Corrimientos en frecuencia de resonancia para los modos flexiones seis (a) y siete (b) de la película DLC150. Cada espectro corresponde a un promedio de 25 espectros (5×5 pixeles).	41
Figura 5.10 Espectros de frecuencia de resonancia en contacto para el modo flexión seis (a) y siete (b). La línea sólida indica el ajuste del modelo de oscilador armónico simple [55] a los datos experimentales.	42
Figura 5.11 Resultados del análisis RT-AFAM para las tres películas bajo estudio. (a, b y c) son los resultados para la película DLC200 a frecuencia de resonancia experimentales de ~ 1161 kHz, (d, e y f) son resultados para la película DLC150 a ~ 1649 kHz y (g, h e i) para ~ 2195 kHz. (j, k y l) son resultados para la muestra a frecuencia de resonancia experimental de ~ 1654 kHz.	43
Figura 5.12 Relación entre propiedades mecánicas ($E_{\text{película}}$ y $H_{\text{película}}$), el corrimiento de la frecuencia de resonancia del contacto punta-muestra ($\text{frec} \rightarrow k_N \rightarrow E$) y la estructura (enlaces de carbono con hibridación sp^3).	44
Figura 5.13 (Módulo de elasticidad) ^{2/3} versus coordinación atómica promedio para diferentes películas DLC. El símbolo de diamante vacío es el dato para la película DLC150, los otros datos son obtenidos desde Ferrari <i>et al.</i> [19] y Schultrich <i>et al.</i> [66].	46
Figura 5.14 Espectros de dispersión Raman para todas las películas CNx.	47
Figura 5.15 Espectros XPS de alta resolución para el C 1s (izquierda) y N 1s (derecha) de películas CNx.	49
Figura 5.16 Curvas carga-desplazamiento para las películas CNx obtenidas por pruebas de Nanoindentación.	50
Figura 5.17 Módulo de elasticidad reducido obtenido con el método de Oliver y Pharr [71] y recuperación elástica obtenido de curvas carga-desplazamiento para las películas CNx bajo estudio.	51
Figura 5.18 Fuerza de fricción de películas CNx como una respuesta de la carga aplicada (izq), la pendiente indica los valores de coeficiente de fricción. Valores de coeficiente	

de fricción para todas las películas CN _x bajo estudio (der) El experimento se realizó con un microscopio de fuerza atómica en modo de fuerza de fricción.....	53
Figura 5.19 Espectros de XPS del C 1s para las películas FCA (a) y metano (b) con espesores ~1.5 nm. El pico G2 se discute en el texto.....	56
Figura 5.20 Dependencia con el ángulo de apertura de las tres principales contribuciones al espectro de C 1s de las películas con espesores de ~1.5 nm, a) película FCA, b) película etano, c) película metano.....	57
Figura 5.21 Coeficiente de fricción como una función del número de pasadas (ciclos) para las películas de carbono tipo diamante a carga de 1000 μN.....	59
Figura 5.22 a) Valores de coeficiente de fricción como una función de la carga aplicada de las películas de carbono tipo diamante, b) curvas carga-desplazamiento para las películas bajo estudio a carga máxima de 1000 μN.....	60
Figura 5.23 a) Dependencia del coeficiente de fricción como una función de la carga aplicada y como función del esfuerzo de corte, esta dependencia se obtiene al realizar una sustitución numérica en la Ecuación 5.3 con los siguientes valores: $R=5.02 \mu\text{m}$, $E_r=300 \text{ GPa}$ y esfuerzos de corte $S= (0.1, 0.2, 0.3, 0.4) \text{ GPa}$., b) Dependencia del coeficiente de fricción en la etapa estable (C11) como una función de la carga aplicada, se realizó un ajuste a los datos experimentales con la Ecuación 5.3 para obtener los valores de esfuerzo de corte bajo condición puramente elástica. Los esfuerzos de corte experimentales son: 0.249 GPa para la película FCA, 0.370 GPa para la película etano y 0.176 GPa para la película metano. R es el radio de curvatura del indentador y E_r es el módulo de elasticidad reducido de cada muestra.....	63
Figura 5.24 Perfiles de desgaste de las películas de carbono tipo diamante (DLC y H-DLC) con espesores de ~1.5 nm, el rectángulo con líneas punteadas indica la pista de desgaste.....	64
Figura 5.25 Espectro de inspección (survey) para la película etano con espesor de 10 nm, se observa que la señal de Si 2p (99 eV) está ausente.....	65
Figura 5.26 Dependencia con el ángulo de apertura de las principales contribuciones al espectro de C 1s de las películas DLC y H-DLC con espesores de ~10 nm.....	66
Figura 5.27 a) Valores de coeficiente de fricción para películas DLC y H-DLC con espesores de 10 nm (símbolos llenos y líneas punteadas) para la etapa estable. Por comparación, los valores de coeficiente de fricción de las películas de 1.5 nm también se grafican (símbolos abiertos con líneas continuas) b) Perfiles de desgaste de las películas DLC y H-DLC de 10 nm de espesor. Perfil de topografía sobre la superficie virgen (C0), perfil después del primer ciclo de fricción-desgaste (C1), perfil después del último ciclo de fricción-desgaste (C11). Los valores de rugosidad son indicados en la Tabla 5.6.....	69

LISTA DE TABLAS

Tabla 5.1 Valores de frecuencias de resonancia experimentales en vibración libre, estos valores se toman a partir de los espectros de resonancia de la Figura 5.4. Los valores de frecuencia de resonancia desde el modelo de elemento finito también se muestran además de los modos de vibración asociado a cada resonancia.	36
Tabla 5.2 Porcentaje de nitrógeno en gas, dureza y fracción atómica de nitrógeno en cada película CN _x bajo estudio.....	47
Tabla 5.3 Energías de enlace y fracciones de área de los diferentes tipos de enlace presentes en los espectros de C 1s y N 1s desde la Figura 5.15.....	49
Tabla 5.4 Energías de enlace para el C 1s de las películas de carbono tipo diamante con espesores de ~1.5 nm depositadas filtrado de alta corriente (FCA) y por plasma en atmosfera de etano y metano.	56
Tabla 5.5 Presión de contacto promedio calculada usando la Ecuación 4.3 para diferentes cargas. Los valores de módulo de elasticidad son 344 GPa, 300 GPa y 200 GPa para FCA, etano y metano, respectivamente. Las relaciones de Poisson se asumieron constantes en 0.3. El módulo de elasticidad y la relación de Poisson para el indentador de diamante son 1044 GPa y 0.07, estos valores son dados por el fabricante.....	57
Tabla 5.6 Valores de rugosidad para las películas DLC y H-DLC de 10 nm y 1.5 nm.....	66

RESUMEN

El objetivo de esta tesis está dividido en dos partes, primero, identificar experimentalmente si existe una distribución no homogénea de las constantes elásticas (Heterogeneidades) en películas de carbono tipo diamante (DLC) y proponer el posible origen de estas heterogeneidades. Segundo, establecer como la estructura y los estados de hibridación de la superficie de películas DLC y nitruro de carbono, CN_x, controlan el comportamiento tribológico. En particular, las películas DLC fueron estudiadas a micro-escala debido a que estas son usadas en sistemas micro-electromecánicos. Por otro lado, las películas CN_x fueron estudiadas a nano-escala debido a que estas películas son aplicadas para protección contra el desgaste mecánico y corrosión de la superficie de discos duros. Se hizo un particular esfuerzo en procesar la llamada estructura tipo fullereno del nitruro carbono y comparar su comportamiento tribológico con la estructura amorfa de CN_x a nano-escala.

Para la primera parte, esta tesis presenta evidencia experimental de la existencia de regiones rígidas y suaves sobre la superficie de películas DLC y como estas regiones están asociadas con el número de coordinación promedio. Las regiones rígidas son ricas en enlaces sp³ mientras que las regiones suaves son ricas en enlaces sp².

Para la segunda parte, los resultados muestran que las películas CN_x con estructura tipo fullereno tienen un coeficiente de fricción ($\mu \sim 0.009-0.020$) que es menor que las películas amorfas CN_x ($\mu \sim 0.028-0.032$). Análisis de los especímenes caracterizados por espectroscopia de fotoelectrones excitados por rayos X (XPS) mostraron que las películas con estructura tipo fullereno tiene el mayor número de enlaces sp³ CN y exhiben las mejores propiedades mecánicas con altos valores de módulo de elasticidad ($E > 180$ GPa) y dureza ($H > 20$ GPa). La recuperación elástica determinada sobre los especímenes con estructura tipo fullereno fue de 95% mientras que los de estructura amorfa CN_x tuvo solamente 75% de recuperación elástica. Para las películas ultra-delgadas DLC fue posible establecer que los cambios en estados de

hibridación a través de la superficie tienen influencia en el comportamiento tribológico a micro-escala. Además, se propuso un mecanismo de transformación desde sp^3 a sp^2 debido al deslizamiento en películas DLC y H-DLC. XPS en configuración angular permitió identificar diferencias en la energía de enlace para la componente asociada con enlaces sp^3 , mostrando que las películas no hidrogenadas tienen su energía de enlace en 285.2 eV mientras que las películas hidrogenadas tienen su energía de enlace en 284.9 eV, sugiriendo que la componente a 284.9 eV tiene una fuerte contribución de enlaces sp^3 de carbono-hidrógeno.

ABSTRACT

The subject of this thesis is divided in two parts, first, to identify experimentally if exist a non-homogeneous distribution of the elastic constants (heterogeneities) in diamond like carbon films, DLC, and suggest the possible origin of these heterogeneities. Second, establish how the structure and hybridization states of the surface of DLC and carbon nitride, CN_x, films control the tribological behavior. In particular, DLC films were studied at micro-scale because they are used in micro-electromechanical systems. On the other hand, the CN_x films were studied at nano-scale since these films are applied for protection against mechanical wear and corrosion of hard-drive surfaces. Particular effort was employed to process so called "fullerene-like" carbon nitride structure and compare their tribological behavior with the amorphous structure of CN_x at the nanoscale.

For the first part, this thesis presents experimental evidence of the existence of rigid and floppy regions on the surface of DLC films and how these regions are associated with the mean coordination number. The rigid regions are rich in sp³ bonds while the floppy regions are rich in sp² bonds.

For the second part, the results show that CN_x films with fullerene-like structure have a friction coefficient ($\mu \sim 0.009-0.020$) that is lower than amorphous CN_x films ($\mu \sim 0.028-0.032$). Analysis of specimens characterized by X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, shows that the films with fullerene-like structure have a higher number of sp³ CN bonds and exhibit the best mechanical properties with high values of elastic modulus ($E > 180$ GPa) and hardness ($H > 20$ GPa). The elastic recovery determined on specimens with a fullerene-like CN_x structure was of 95% while specimens of amorphous CN_x structure had only 75% elastic recovery. For the ultrathin DLC films it was possible establish that the change in hybridization states through the surface do have an influence in the tribological behavior at the micro-scale. Also, it was suggested a mechanism of transformation from sp³ to sp² due to sliding in DLC and H-DLC films. Angle resolved XPS was able to discern small differences in the binding energy for the component associated with sp³

bonds, showing that the non hydrogenated films have its binding energy at 285.2 eV while the hydrogenated films have its binding energy at 284.9 eV, suggesting that the component at 284.9 eV has a strong contribution of sp^3 CH bonds.

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

La demanda de materiales avanzados en forma de recubrimiento que cubran una amplia variedad de propiedades conduce al desarrollo de nuevas técnicas de procesamiento y caracterización. Un solo material en volumen raramente llena todas las propiedades requeridas. Sin embargo, si este volumen que tiene ciertas propiedades se recubre con otro material que tiene propiedades de superficie suplementarias, las propiedades del sistema volumen-recubrimiento pueden ser adaptadas a diversas necesidades. Hoy en día, los recubrimientos son aplicados en una amplia variedad de aplicaciones industriales dependiendo de las propiedades requeridas [1], ej., ópticas [2] [3], eléctricas, mecánicas [4], térmicas, etc. En el campo la ingeniería, el desarrollo de maquinaria con escalas de longitud de 10^{-6} o 10^{-9} requiere de materiales que, encontrándose bajo condiciones de contacto mecánico y deslizamiento presenten características como buena resistencia al desgaste y bajo coeficiente de fricción [5] [6].

Durante muchos años los materiales más buscados para cubrir estas características fueron el TiN, AlN y el TiC o aleaciones Ti-Al-C-N [7]. Sin embargo, el desarrollo en el procesamiento de materiales base carbono, tales como carbono tipo diamante (DLC) y nitruro de carbono (CN_x), que presentan excepcionales propiedades mecánicas y buen comportamiento tribológico a provocado que materiales como el TiN y TiC sean desplazados. Los materiales base carbono no solo tienen buena resistencia al desgaste, sino además bajo coeficiente de fricción cuando son puestos en contacto contra diversos materiales ($\mu < 0.2$) [8]. Esta característica hace a los materiales base carbono buenos candidatos como sólidos lubricantes.

Como se mencionó anteriormente, la característica de sólido lubricante hace al DLC y CN_x un material ideal para aplicaciones donde la lubricación por técnicas convencionales es complicada, es decir, en maquinaria con escalas de longitud de 10^{-6} o 10^{-9} (sistemas micro- y nano-electromecánicos, MEMS y NEMS) [9] [10]. Un problema al que se han enfrentado los diseñadores de dispositivos MEMS y NEMS es que

consideran que el buen comportamiento tribológico que se observa en pruebas a macro-escala seguirá cumpliéndose a micro- o nano-escala. Sin embargo, en un dispositivo MEMS, las fuerzas asociadas con el área de la superficie incrementan miles de veces cuando son comparadas con dispositivos de escala de longitud de 10^{-3} m debido a que la relación superficie-volumen incrementa [11]. Como consecuencia, las fuerzas de superficie tales como fricción, adhesión, fuerzas de menisco y tensión superficial que son proporcionales al área, se convierten en un serio problema tribológico que limita el tiempo de vida y la rentabilidad de los dispositivos MEMS y NEMS [11]. Con base en estos argumentos, es necesario caracterizar el comportamiento tribológico de los materiales base carbono en la escala donde serán aplicados. Para poder realizar un estudio profundo del comportamiento tribológico, es necesario conocer la estructura y distribución de los estados de hibridación en la superficie de materiales base carbono, contar con las herramientas necesarias para caracterizar de manera cuantitativa el comportamiento tribológico a escala nano-y micro-métrica. Por las razones antes mencionadas se establecieron objetivos particulares para la caracterización de materiales base carbono (ver sección 3.2).

La tesis está estructurada de la siguiente manera,

El Capítulo 2 presenta el estado del arte en la caracterización de heterogeneidades elásticas en películas de carbono tipo diamante para entender la distribución de enlaces en la superficie del material.

El Capítulo 3 presenta el objetivo general y objetivos particulares planteados para el desarrollo de esta tesis.

El Capítulo 4 presenta las técnicas de procesamiento que se utilizaron para producir películas de carbono tipo diamante y nitruro de carbono con estructura amorfa y fulerenica, y las técnicas que se utilizaron para caracterizar la estructura, respuesta mecánica y comportamiento tribológico de los materiales.

El Capítulo 5 da una discusión en base a los resultados obtenidos con las técnicas de caracterización.

El Capítulo 6 muestra las conclusiones a las que se llegó en base a la discusión de resultados para películas DLC y CNx.

Capítulo 2. ANTECEDENTES Y FUNDAMENTO TEORICO

En esta tesis se procesaron y caracterizaron materiales base carbono. A pesar de que el procesamiento de estos materiales es importante para obtener propiedades específicas como alta dureza, módulo de elasticidad y bajo coeficiente de fricción, esta tesis se enfoca en las técnicas de caracterización mecánica y tribológica que se aplicaron para entender el comportamiento de los materiales base carbono. Este capítulo está dirigido en tres direcciones

- Estado del arte de la distribución elástica en películas de carbono tipo diamante (ver sección 2.1.1)
- Estado del arte del comportamiento tribológico a nano-escala de películas CNx con estructura amorfa y tipo fulerenica (ver sección 2.1.2)
- Estado del arte del comportamiento tribológico a micro-escala de películas ultra-delgadas de carbono tipo diamante hidrogenadas y no hidrogenadas (ver sección 2.1.3).

2.1.1 Distribución de propiedades elásticas del carbono tipo diamante

Como un resultado de variaciones estadísticas de la energía potencial, se ha postulado teóricamente que los materiales amorfos, en contraste a su contraparte cristalina, deberían exhibir una distribución de las constantes elásticas dependientes de la escala [12]. Estas variaciones locales en el estado de esfuerzos de átomos individuales llevan a un movimiento cooperativo a gran escala y se observan a menudo como heterogeneidades dinámicas en estudios de modos de relajación [12].

Las películas de carbono tipo diamante (DLC) son de naturaleza amorfa con una mezcla de átomos de carbono con hibridación sp^3 o sp^2 . Esta mezcla de enlaces híbridos controla las propiedades mecánicas y tribológicas. Solo algunos métodos de depósito como ablación laser y depósito de alta corriente de arco filtrado son capaces de producir películas de carbono con alta fracción de enlaces sp^3 y libres de hidrogeno debido a la

alta energía de los iones de carbono (>50 eV). [13] [14] [15]. Estudios previos [16] han mostrado que el comportamiento de las películas DLC está influenciado no solo por la composición alotrópica, sino además por su distribución a través de la película. Esto sugiere que los cambios en las propiedades elásticas locales (a nano-escala) podrían ser debido a variaciones en de los estados de hibridación en enlaces locales. La pérdida de periodicidad atómica de largo alcance en películas DLC lleva a heterogeneidades elásticas a nano-escala que dan lugar a la formación de grupos atómicos con diferente número de coordinación promedio. Regiones suaves y rígidas se convierten en una posibilidad debido al arreglo atómico local. La teoría de cuentas limitadas de las propiedades de redes aleatorias covalentes (constrain-counting theory of the elastic properties of random covalent networks) [17] [18] predice que el módulo de elasticidad (E) debería depender del número de coordinación promedio (Z) como $E=E_0+(Z-Z_0)^{1.5}$, donde Z_0 es el número de coordinación crítico por debajo del cual la red tiene rigidez cero. Las redes de carbono tipo diamante tiene una mezcla de enlaces sp^2 y sp^3 donde el número de coordinación promedio Z varía con la fracción sp^3 , χ_{sp^3} , como $Z=3+ \chi_{sp^3}$ [19]. La fracción sp^3 y, como consecuencia, el número de coordinación promedio puede ser obtenida usando técnicas tales como espectroscopia de fotoelectrones excitados por rayos X (XPS) y dispersión Raman. Dispersión Raman tiene la limitación que esta requiere cambios abruptos en propiedades mecánicas con el fin de obtener una estimación de la fracción de enlaces sp^3 . Por otro lado, mediciones de XPS en configuración angular, permiten obtener información acerca de la distribución de enlaces a través de los primeros 8 nm de la superficie de la película y es una técnica bastante asediada para películas ultra-delgadas (espesores menores a 8 nm). Para películas por encima de 10 nm, esta técnica da una muy buena estimación de la fracción de enlaces sp^3 . Las propiedades mecánicas de las películas DLC se obtienen usualmente por pruebas de Nanoindentación. Bajo esta técnica, Usualmente se usa un indentador con geometría Berkovich con radio de curvatura de alrededor de

100 nm, y la información de las propiedades mecánicas se extrae desde las curvas carga-desplazamiento. Una limitación de esta técnica es que las curvas carga-desplazamiento pueden estar afectadas por las propiedades mecánicas desde el sustrato, y el módulo de elasticidad y dureza de la película pueden ser sobre-estimadas o sub-estimadas dependiendo del sistema (película suave/sustrato duro o película dura/sustrato suave). Para evitar este fenómeno, se utiliza una penetración máxima de menos o igual al 10 % del espesor de la película. Por otro lado, la resolución espacial es pobre debido al radio de curvatura del indentador. Como consecuencia, no es posible observar variaciones en las propiedades elásticas de las películas DLC a nano-escala. Debido a las limitaciones en radio de curvatura del indentador, se ha propuesto utilizar la punta de un cantiléver de un microscopio de fuerza atómica (AFM) para mostrar si existen o no heterogeneidades elásticas en películas DLC. La técnica más apropiada para propiedades mecánicas a nano-escala es microscopía acústica de fuerza atómica, el cual es un modo de operación dinámica del AFM, debido al radio de curvatura de la punta del cantiléver AFM ($R < 15$ nm). Esto permite obtener información de la rigidez del contacto punta-muestra con alta resolución espacial. En AFAM, la punta de un cantiléver se pone en contacto con la superficie de la muestra. La muestra está montada sobre un dispositivo piezoeléctrico el cual es excitado con una señal sinusoidal, con amplitud ajustable, a la frecuencia del sistema punta-muestra. La resonancia del sistema punta-muestra crece con la rigidez de la muestra. Los primeros reportes de caracterización de películas de carbono utilizando la técnica de AFAM son del año de 2001 por Amelio y Arnold [20], este último junto con Ute Rabe [21] fueron los desarrolladores de la técnica AFAM. Ellos estudiaron las propiedades elásticas de las películas DLC en función de su espesor (5 nm, 20 nm y 100 nm) depositadas por dos técnicas; alta corriente de arco filtrado y erosión catódica por radio-frecuencia. El cantiléver que utilizaron es de silicio mono-cristalino recubierto con carbono tipo diamante para evitar desgaste de la punta. Sus resultados mostraron que las películas

depositadas por alta corriente de arco filtrado (FCA) tienen resonancias superiores a aquellas depositadas por erosión. Las variaciones en resonancia como función del espesor son imperceptibles para su arreglo. De esta forma, Amelio y Arnold no observaron variaciones espaciales de rigidez ya que sus mediciones solo fueron hechas en un punto de la superficie de la muestra. En el año 2011 Wagner y Arnold [12] estudiaron las propiedades elásticas espaciales de vidrios metálicos (PdCuSi) utilizando la técnica de AFAM, aunque no se trata de un material base carbono, los vidrios metálicos son de naturaleza amorfa como el caso de películas DLC. Sus resultados mostraron corrimientos de frecuencia de resonancia con respecto a la frecuencia de resonancia inicial de aproximadamente 4%. Estos resultados sugieren que existen variaciones locales en rigidez de contacto, probablemente asociados a agrupamiento de átomos con diferente configuración de enlaces. Lamentablemente ellos no muestran los espectros de resonancia ni el ajuste realizado para obtener la posición de la frecuencia. De esta manera, no es posible saber si los corrimientos en resonancia están realmente asociados a aglomeraciones atómicas o son corrimientos debido a problemas experimentales. Como se ha visto hasta ahora, los trabajos para caracterizar heterogeneidades elásticas de películas DLC o vidrios metálicos usando AFAM no han dado suficiente información para observar estas variaciones elásticas locales, esto se debe a principalmente a dos problemas: Primero, el cantiléver siempre se considera con una sección rectangular (geometría no realista) y sin considerar la anisotropía del silicio mono-cristalino, además un cantiléver real está inclinado con respecto a la superficie de la muestra y si la intención es realizar un mapa de propiedades elásticas, las fuerzas en el plano de desplazamiento (en la dirección en la que el cantiléver hace la exploración) también deben ser consideradas. Si estas condiciones no son tomadas en cuenta, la respuesta en frecuencia utilizando ecuaciones analíticas para una viga en cantiléver estará lejos de las frecuencias de resonancia obtenidas experimentalmente. Para sobrellevar estos problemas, se utilizó análisis dinámico de vibración del

cantiléver utilizando método de elemento finito [22] [23], lo que permitió obtener respuestas más realistas de la vibración del cantiléver (ver detalles en la sección 4.2.1.4). Segundo, la configuración del sistema de AFAM. Como se mencionó anteriormente, el sistema punta-muestra se excita a través de una onda sinusoidal a una frecuencia fija (frecuencia de resonancia). Si la intención es obtener un mapa de frecuencia de resonancia, se realiza un barrido alrededor de la frecuencia de resonancia y se obtiene el espectro correspondiente, posteriormente el cantiléver se mueve a otra región y nuevamente se realiza el barrido y se almacena el espectro. Claramente este es un procedimiento impráctico si se pretende obtener un mapa de resonancia debido a la cantidad de tiempo invertido para obtener unos cuantos pixeles [20]. Debido a estos problemas de configuración, la cantidad de trabajos en materiales amorfos utilizando AFAM eran limitados. Recientemente Enriquez-Flores y Espinoza-Beltrán [24] del CINVESTAV Unidad Querétaro desarrollaron un procedimiento llamado "Fast frequency sweeping in resonance-tracking SPM for high-resolution AFAM and PFM imaging". Este método permite realizar un barrido alrededor de la resonancia de contacto en 5 ms mientras el cantiléver explora la muestra. En esta configuración, cada pixel de una imagen de 256×256 pixeles tiene almacenado un espectro de resonancia. El procedimiento se aplicó exitosamente a películas poli-cristalinas de nitruro de titanio depositadas por erosión catódica donde fue posible asociar los planos cristalinos [111], [200] y [220] del TiN con valores de módulo de indentación de 130 GPa, 200 GPa y 250 GPa. Este procedimiento también permite realizar mapas de propiedades ferroelectricas de películas de GeTe, y en el 2014 se aplicó a un polímero reforzado [25]. La aplicación del procedimiento a películas de carbono tipo diamante se detalla en la sección 4.2.1.3.

2.1.2 Comportamiento tribológico de películas de CNx

Las películas de nitruro de carbono han sido aplicadas como recubrimientos en diferentes campos, desde dispositivos de almacenamiento magnético [26] [27] hasta aplicaciones biomédicas [28], debido a su bajo

coeficiente de fricción, alta recuperación elástica y muy buena resistencia al desgaste cuando son sujetas a condiciones de contacto no lubricado [29]. La aplicación industrial de este tipo de recubrimientos había estado limitada por la baja adhesión y altos esfuerzos compresivos cuando los recubrimientos eran depositados sobre sustratos de acero [30]. Recientemente Broitman et al., mostraron que es posible crecer películas CNx usando cromo como capa de enganche y empleando la técnica de erosión catódica asistida de pulsos de alta potencia (HiPIMS). En su configuración, se usan dos fuentes de potencia en una configuración maestro-esclavo [6] [31]. Desde la amplia variedad de recubrimientos CNx, los llamados tipo fullereno (FL-CNx) son los más atractivos para estudiar debido a su alta recuperación elástica cuando es sujeto a pruebas de Nanoindentación ya que esta característica puede ser benéfica para aplicaciones tribológicas [32]. Estos materiales forman estructuras no amorfas que consisten de planos de grafeno doblados y entrecruzados, esta característica está dada por la sustitución de nitrógeno en los planos de grafeno [29]. Los recubrimientos CNx se han depositado usando la técnica de erosión catódica usando temperaturas del sustrato entre 100°C y 500 °C y bajo atmosferas de nitrógeno que van desde 0% hasta 35%, estos recubrimientos mostraron alta elasticidad comparados a las películas de carbono amorfo [33] [34]. El procedimiento más común para caracterizar el desempeño tribológico de recubrimientos CNx es la configuración bola sobre disco [35] [36] [37], la cual es considerada una técnica a macro-escala. A nano-escala, la caracterización implica estudios con un microscopio de fuerza atómica (AFM) [38] [4]. Ya que la aplicación de los recubrimientos CNx (Sólido lubricante) es en el campo de los dispositivos MEMS y NEMS, donde la lubricación por técnicas convencionales es difícil y debido a que las geometrías son complicadas, un estudio del comportamiento tribológico a esas escalas es necesario. Pocos trabajos han abordado la caracterización de materiales base carbono ha estas escalas. Schwartz et al. [39] Investigó el comportamiento tribológico de diamante y películas de carbono amorfo a bajas cargas usando un cantiléver AFM

recubierta con carbono amorfo, sus mediciones de coeficiente de fricción dieron 0.26 y 0.45 para diamante y carbono amorfo respectivamente. Ellos ajustaron sus datos considerando una dependencia de la fuerza (FF) de fricción con la carga normal (FN) de la forma $FF \sim FN^{2/3}$. Riedo et al [40] usó cantilévers de nitruro de silicio en forma de V para medir la fuerza de fricción de recubrimientos de carbono tipo diamante, nitruro de carbono amorfo y grafito. Ellos encontraron que la fuerza de fricción es $FF(\text{DLC}) > FF(\text{CNx}) > FF(\text{Grafito})$. Los autores no dan valores absolutos para la fuerza de fricción ya que tienen una gran incertidumbre en el procedimiento de calibración. Recientemente Yifei Mo et al [41] mostró que la relación $FF = \mu FN$, donde μ es el coeficiente de fricción, puede ser aplicada a nano-escala. Sin embargo, las limitaciones en la caracterización nano-escala surgen desde la caracterización precisa de la constante de resorte del cantiléver AFM. El cantiléver AFM es usualmente considerada como una viga en cantiléver con sección transversal rectangular, donde la constante de resorte es calculada desde ecuaciones usadas para sólidos isotrópicos [42]. Obtener las dimensiones precisas del cantiléver AFM para aplicar estas ecuaciones no es fácil e involucra mediciones con un microscopio electrónico de barrido. Se hizo uso de análisis dinámico de la viga AFM a través del método de elemento finito desarrollado por Espinoza-Beltrán para obtener valores precisos de las dimensiones geométricas de la viga AFM y de esta forma aplicando por simulación una fuerza conocida en la punta del cantiléver obtenemos el desplazamiento que esta fuerza genera. De esta forma es posible conocer la constante de resorte estática del cantiléver AFM. De esta manera es posible conocer la respuesta en fricción cuando una fuerza bien conocida es aplicada a la punta del cantiléver AFM. La sección 4.2.2.4 describe el procedimiento para caracterizar el cantiléver AFM y su aplicación para obtener el comportamiento tribológico de películas amorfas CNx y con estructura tipo fullereno.

2.1.3 Comportamiento tribológico de películas ultra-delgadas DLC y H-DLC

La importancia de estudiar el coeficiente de fricción a micro-escala surge de la necesidad de diseñar micro-maquinaria (ej. Sistemas micro-electromecánicos, MEMS) los cuales trabajan bajo condiciones de deslizamiento. Bajo estas condiciones, los dispositivos pueden presentar remoción de material cuando sus superficies se tocan bajo un movimiento relativo. En un dispositivo MEMS (escala de longitud de 10^{-6} m), fuerzas asociadas con el área de superficie incrementan miles de veces cuando son comparados con dispositivos de escala de longitud de 10^{-3} m debido a que la relación superficie-volumen incrementa. Como consecuencia, fuerzas tales como fricción, adhesión, fuerzas de menisco y tensión superficial, las cuales son proporcionales al área, se convierten en un serio problema tribológico que limita el tiempo de vida y rentabilidad de los dispositivos MEMS [11]. Para disminuir los altos valores de coeficiente de fricción y altas tasas de desgaste inducidas entre contactos silicio-silicio en un dispositivo MEMS, una película ultra-delgada (1-10 nm) de carbono tipo diamante es empleada como recubrimiento protector [11] [10]. Las películas de carbono tipo diamante tienen alta dureza y módulo, bajo desgaste y coeficiente de fricción y son químicamente inertes. Además, estas películas no requieren ningún pulido final, una característica importante en un dispositivo MEMS ya que el claro entre las partes es muy pequeño y las geometrías son complejas. Estas propiedades hacen de las películas DLC un material ideal para aplicación en la construcción de dispositivos MEMS donde la lubricación por métodos convencionales es difícil de realizar. Pocos estudios han abordado el tema tribológico de películas delgadas de DLC a micro-escala. Crombez et al. [43], realizó estudios de rayado sobre películas DLC hidrogenadas (H-DLC) con espesores de alrededor de 2.2 nm depositadas sobre vidrio, sus pruebas de rayado se hicieron a carga constante con una punta de diamante tipo cónica (radio de la punta 1 nm). Encontraron que a carga constante de 200. 400 y 800 μ N las películas H-DLC mejoraron su resistencia al rayado en 33%, 25% y 19% respectivamente, con respecto al vidrio. Ellos atribuyeron el buen

comportamiento tribológico a la baja energía de la superficie y altos esfuerzos compresivos obtenidos durante el proceso de crecimiento. Schiffmann y Hieke [44] desarrollaron estudios de micro-desgaste en un modo recíproco lineal sobre películas H-DLC (50 nm) depositadas sobre vidrio usando una punta de diamante tipo cónica con radio de curvatura de 600 ± 80 nm. Sus resultados mostraron una dependencia del coeficiente de fricción con la carga aplicada: para cargas desde ~ 0.1 hasta ~ 1 mN el coeficiente de fricción disminuye desde ~ 0.14 hasta ~ 0.12 mientras que para cargas desde ~ 1 hasta ~ 3 mN el coeficiente de fricción incrementa desde ~ 0.12 hasta ~ 0.18 . Ellos además observaron el mismo comportamiento para películas hidrogenadas de Si-DLC y Si-O-DLC. Sus resultados de desgaste mostraron que las películas H-DLC tienen la más baja protección contra el desgaste mientras que las películas Si-DLC (660 nm) proveen la mejor protección contra el desgaste. Sin embargo, cuando se realizan experimentos de fricción y desgaste sobre películas DLC, factores químicos y mecánicos están involucrados, pero solamente los factores mecánicos son considerados debido a que el experimento cae bajo la categoría de desgaste abrasivo, i.e., el fenómeno de fricción y desgaste está controlado por la interacción mecánica entre una aspereza (punta del indentador o de un cantiléver AFM) y una superficie plana (muestra). No obstante, cuando la intención es explotar la interacción de una punta deslizando sobre una superficie a micro- o nano-escala, la interacción química entre pares en contacto y la estructura del material debe ser estudiada. En el caso particular de películas de carbono tipo diamante (sólido lubricante) hidrogenadas (H-DLC) y no hidrogenadas (DLC), estas pueden tener diferentes configuraciones de enlace las cuales dependen de la técnica de depósito. Si la película se deposita usando hidrocarburos como precursores (H-DLC), esta tendrá una combinación de enlaces carbono-carbono y carbono-hidrógeno, lo cual produce superficies de la película con terminaciones de hidrógeno y, como consecuencia, se espera que el coeficiente de fricción sea bajo debido a que las terminaciones de hidrógeno son pasivadoras de los

enlaces sigma estabilizando los enlaces de carbono sp^3 , lo cual lleva a una reducción de la componente de adhesión de fricción y un mayor condición tipo diamante [45]. Por otro lado, si la película es depositada por técnicas tales como filtrado de alta corriente de arco catódico (FCA) o ablación laser (técnica donde es posible controlar la energía de los iones que inciden sobre el sustrato y usualmente esta energía puede exceder 100 eV), la película resultante tendrá altas concentraciones de carbonos con hibridación sp^3 mientras que el resto de los átomos de carbono tendrán hibridación sp^2 . Trabajos previos han mostrado que controlando los parámetros de procesamiento, las propiedades mecánicas de las películas H-DLC y DLC pueden ser comparables [46] [47]. Esto lleva a la idea que la única característica que gobierna el uso entre DLC y H-DLC es el carácter tribológico, i.e., el comportamiento de la película cuando es sujeta a deslizamiento bajo condiciones no lubricadas. La prueba tribológica más común para evaluar las características de fricción y desgaste es la configuración bola sobre disco [48] [49], considerada una prueba a macro-escala mientras a nano-escala implica principalmente el uso de un microscopio de fuerza atómica [50] [4]. Para obtener información cuantitativa de fricción y desgaste a micro-escala, un triboindentador es un candidato natural debido al radio de la punta (cientos de nanómetros hasta micras), sensibilidad normal (control de carga y desplazamiento) y capacidad para obtener una imagen de la región donde se realizó el experimento. El procedimiento común involucra desarrollar el experimento en un área (ej. $5 \times 5 \mu m^2$) y entonces realizar una exploración sobre el área experimentada (ej. $10 \times 10 \mu m^2$) para obtener el perfil de desgaste en una imagen [51] [52]. Sin embargo, bajo este procedimiento la punta de diamante puede sufrir desgaste, especialmente cuando las pruebas se realizan sobre materiales duros. Como resultado, comparar los datos de fricción y desgaste de alguna muestra particular con otras muestras es complicado y los resultados no son cuantitativos. Para evitar daño y desgaste de la punta, un método recíproco lineal es preferible (la prueba de desgaste se realiza simultáneamente con

mediciones de fricción). Otro aspecto importante mientras se evalúa fricción y desgaste sobre películas DLC es la influencia del sustrato. Investigaciones previas han mostrado que cuando las películas DLC (1-8 nm) se depositan sobre sustrato de silicio, se forman enlaces carbono-silicio en la interface y en el volumen [16]. Además los autores de esta investigación demostraron que para películas DLC existe una dependencia de los estados de hibridación a través del espesor, afectando el comportamiento de la película bajo una condición deslizante.

En la sección 4.2.3 se muestran los resultados de la investigación del comportamiento tribológico a micro-escala de películas ultra-delgadas hidrogenadas (H-DLC) y no hidrogenadas (DLC) de carbono tipo diamante depositadas bajo atmosfera de hidrocarburos (etano y metano) y por filtrado de alta corriente de arco catódico. Las pruebas se realizaron bajo un experimento reciproco lineal para hacer comparaciones cuantitativas entre películas DLC y H-DLC.

Capítulo 3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Procesar películas DLC y CNx y correlacionar sus propiedades mecánicas y tribológicas con la estructura y distribución alotrópica en sus superficies.

3.2 Objetivos particulares

- Dar evidencia experimental de la distribución elástica en películas de carbono tipo diamante.
- Estudiar el comportamiento tribológico a nano-escala de películas CNx con estructura amorfa y tipo fullereno.
- Estudiar el comportamiento tribológico a micro-escala de películas ultra-delgadas de carbono tipo diamante hidrogenadas y no hidrogenadas.

Capítulo 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Procesamiento de películas

4.1.1 Películas DLC

4.1.1.1 Ablación laser

Se depositaron películas delgadas de carbono tipo diamante utilizando la técnica de ablación laser. Esta técnica tiene la ventaja de permitir variar los parámetros del plasma en un amplio intervalo. Los parámetros de interés son la energía cinética promedio de los iones del plasma y la densidad del plasma, que es una medida de la cantidad de iones por unidad de volumen. Se utilizó un láser de Nd:YAG con emisión en 1064 nm, con una duración de pulso de 5 ns, una frecuencia de repetición de 10 Hz y una energía máxima de salida de 95 mJ.

El haz del láser se enfoca sobre un blanco de grafito, concentrando así una gran cantidad de energía, suficiente para evaporar e ionizar el material que se desprende del blanco. El plasma que se forma se expande en la dirección perpendicular a la superficie del blanco. A una cierta distancia del blanco se colocan los sustratos, en los cuales se condensará el plasma, formando así la película delgada (ver Figura 4.1). Tanto los sustratos como el blanco se encuentran dentro de una cámara de trabajo, la cual es evacuada con una bomba de vacío de difusión, hasta una presión base de 2.0×10^{-6} Torr. Los depósitos de las películas DLC se realizaron a esa presión.

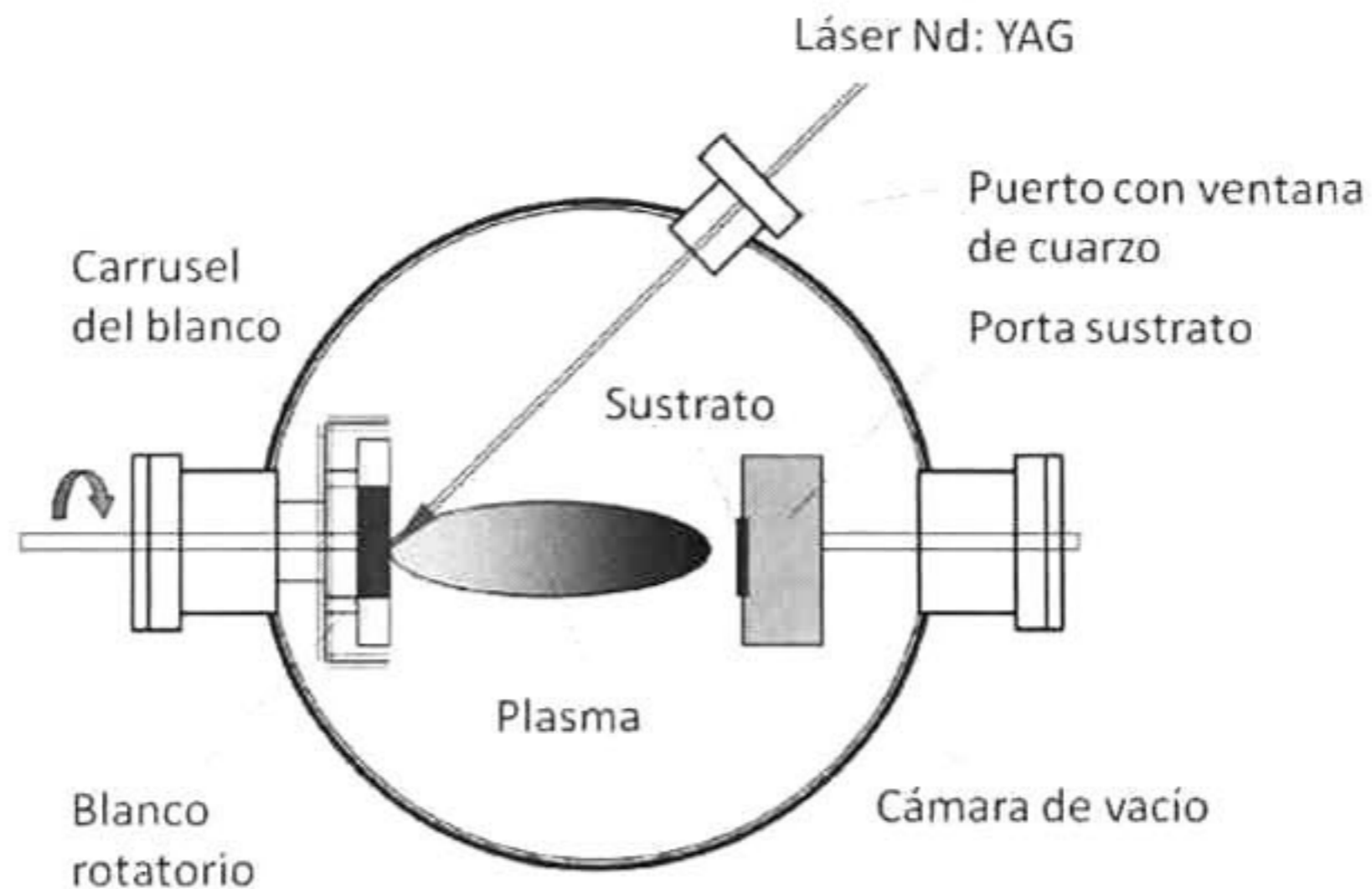


Figura 4.1 Diagrama esquemático del sistema de ablación láser.

El plasma obtenido durante la ablación del blanco de grafito se estudio por sonda de Langmuir. Estudios desarrollados por Camps *et al.* [14] de espectroscopia de emisión óptica han mostrado que la principal especie química excitada presente en este tipo de plasma y equipo es el carbono una vez ionizado (C^+). La sonda plana que se utilizó es un botón de acero inoxidable de 6 mm de diámetro y 2 mm de espesor. La sonda es colocada a lo largo de la línea de expansión del plasma, se polariza negativamente, de modo que la señal de corriente en la sonda será debida a los iones del plasma que inciden sobre la superficie. Dicha corriente, se hace circular a través de una resistencia, produciéndose una diferencia de voltaje que será registrada por un osciloscopio (Figura 4.2) que la graficará como una curva de tiempo de vuelo (Figura 4.3). La energía cinética promedio que tienen los iones puede ser calculada a partir de la curva TOF de acuerdo a la metodología propuesta por Bulgakova *et al.* [53]. Para esto, se considera que la curva TOF representa un espectro de distribución de energía, asumiendo que se tiene presente una sola especie de ión de (C^+) en la pluma del plasma. Las mediciones con la sonda se realizan en la posición en la que se ubicarán posteriormente los sustratos.

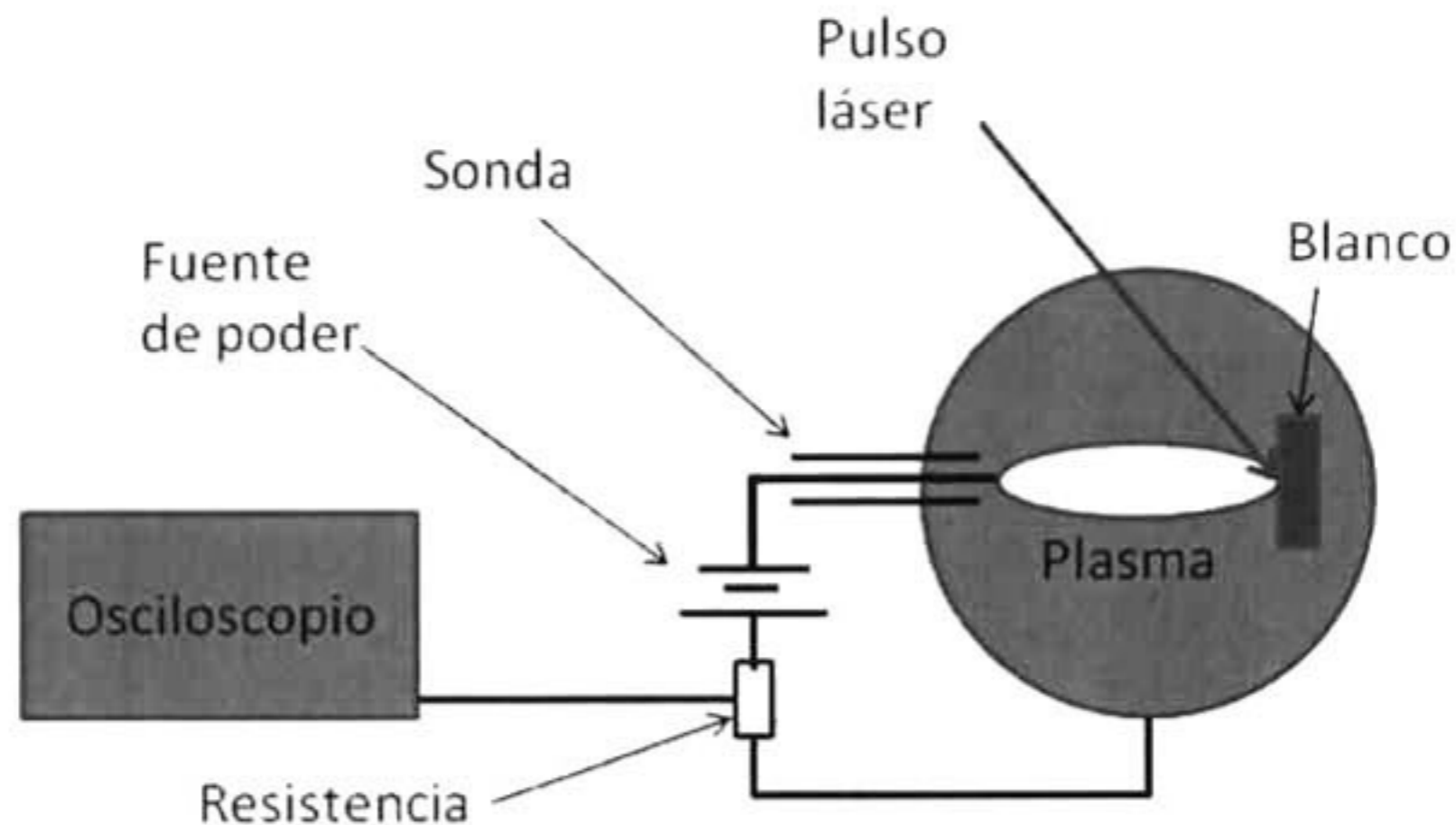


Figura 4.2 Esquema de conexión y adquisición de datos con la sonda de Langmuir.

Así la energía cinética promedio (E_p) de todos los iones que arriban a la sonda podrá ser calculada utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{Ecuación 4.1} \quad E_p = \frac{\int_0^{\infty} m[u(t)]^2 I(t) dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt} = \frac{mL^2 \int_0^{\infty} t^{-2} I(t) dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt}$$

donde: m es la masa del ión, $u(t)=L/t$ es la velocidad del ión, L es la distancia blanco-sustrato, $I(t)$ es la corriente que circula por la sonda y t es el tiempo que tardan los iones en recorrer la distancia L .

La densidad del plasma puede ser calculada a partir de la fórmula propuesta por Bohm [54] que tiene la forma

$$\text{Ecuación 4.2} \quad I = \frac{1}{2} N_p A \sqrt{\frac{kT_e}{m}}$$

donde: I es la corriente de la sonda, N_p es la densidad del plasma, A es el área de la sonda, T_e la temperatura electrónica, m la masa del ión y k es la constante de Boltzman. La corriente I , se obtiene a partir de la curva TOF en el punto máximo, el área A , será la calculada de acuerdo a la geometría de la sonda utilizada. La densidad del plasma se determina a partir de la curva característica I-V para un plasma pulsado.

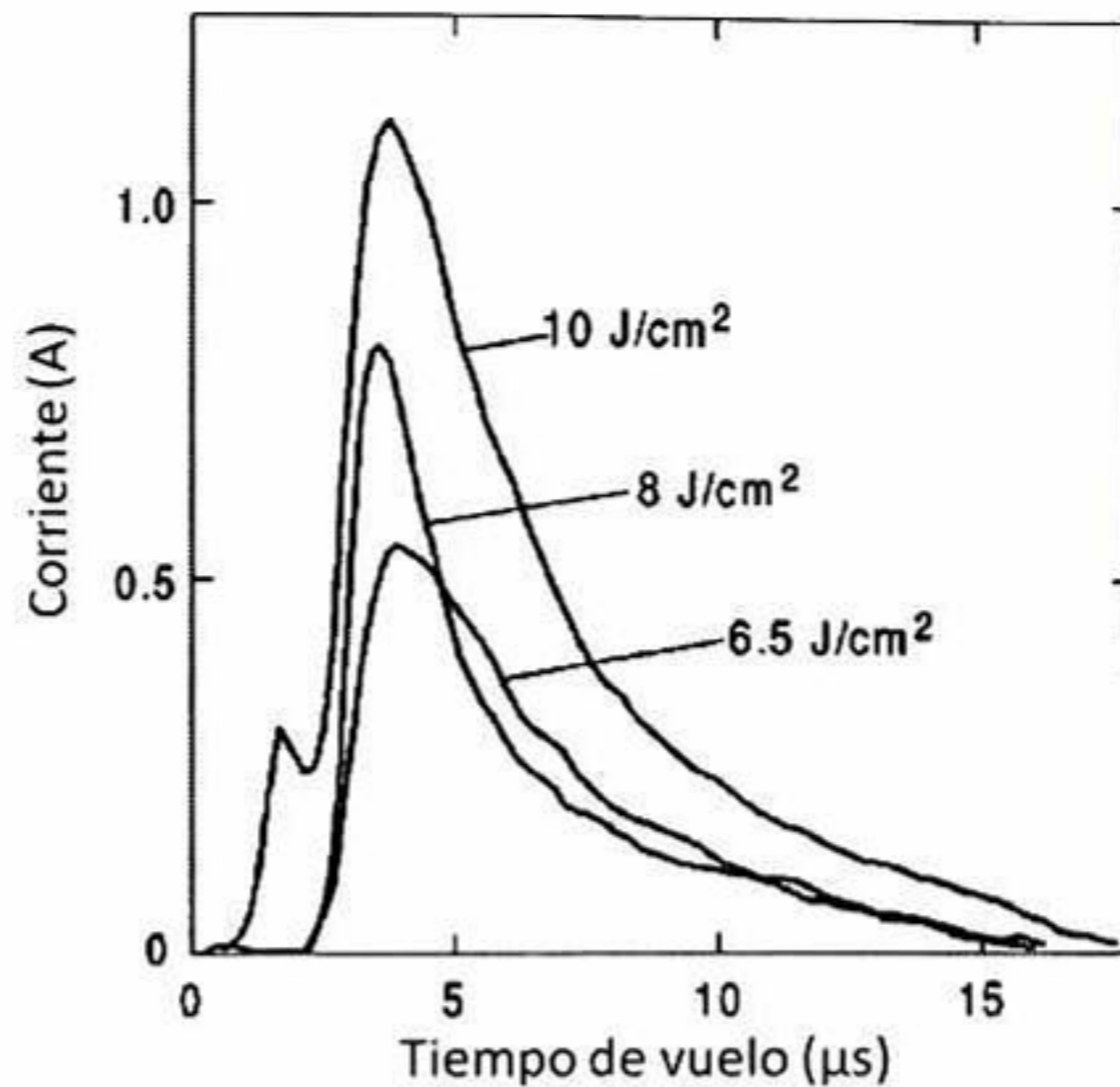


Figura 4.3 Curva de tiempo de vuelo TOF, utilizada para el cálculo de la energía cinética promedio de los iones y densidad de plasma tomado de la referencia [53].

El depósito de las películas se realizó fijando un valor de densidad de plasma medida ésta con la sonda de Langmuir y se varió la energía cinética promedio de los iones. En el caso de la ablación de grafito, es relativamente fácil separar la energía de los iones de la densidad del plasma, ésta se puede variar cambiando la distancia del blanco al sustrato, mientras más cerca del blanco está el sustrato más alta será la densidad del plasma y la energía se puede controlar variando el tamaño del punto de enfoque del láser.

Se depositaron tres tipos de películas empleando energía cinética promedio de los iones de carbono fija en 200 eV (DLC200), 150 eV (DLC150) y 100 eV (DLC100) con espesores de 350 nm, 605 nm y 1050 nm respectivamente. El incremento del espesor conforme disminuye la energía cinética promedio de los iones de carbono es debido a los diferentes tiempos de depósito (t) que se establecieron durante el experimento ($t_{\text{DLC200}} < t_{\text{DLC150}} < t_{\text{DLC100}}$). La densidad de los iones de carbono (C^+) se mantuvo constante en $N_p = 4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Se utilizó un sustrato de silicio (100).

4.1.2 Películas CNx

4.1.2.1 Erosión catódica

Se depositaron películas de nitruro de carbono (CNx) sobre sustratos de silicio (100) por la técnica de erosión catódica reactiva (magnetron sputtering) en una mezcla de gas argón-nitrógeno, desde un blanco de grafito de 2 pulgadas de diámetro. La cámara donde se realizan los depósitos fue evacuada con una bomba turbo-molecular a una presión base de 10^{-6} mbar. Antes de realizar los depósitos se limpia el blanco utilizando erosión durante un tiempo de 10 minutos. Durante el proceso de depósito los sustratos fueron calentados a 200°C mientras la densidad de potencia se mantuvo constante en 10.8 W/cm^2 . Se aplicó un voltaje de polarización a los sustratos de -250 V, la distancia blanco-sustrato fue de 5 cm y la presión trabajo durante el depósito fue de 2×10^{-3} mbar. Se escogió un tiempo de depósito de 20 min para cada película para obtener espesores entre 250 y 300 nm. Se varió la proporción de nitrógeno en la mezcla Ar-N₂ controlando el flujo de nitrógeno respecto al flujo argón-nitrógeno desde 13% hasta 19% en pasos de 1% para formar un set de películas CNx: 1CNx, 2CNx,... y 7CNx. El flujo de gas argón-nitrógeno se controló automáticamente para mantener una presión de trabajo estable. Los sustratos de silicio se limpiaron en baño ultrasónico usando una mezcla de etanol, acetona y xileno en la proporción 1:1:1 durante un tiempo de 10 minutos, después de esto, los sustratos fueron nuevamente introducidos en un baño ultrasónico en acetona por 10 min y posteriormente en etanol por otros 10 minutos.

4.1.3 Películas ultra-delgadas DLC y H-DLC

Las películas ultra-delgadas (~1.5 nm) de carbono tipo-diamante analizadas en este estudio fueron depositadas sobre sustratos de silicio (100) por la industria Hitachi y se las proporcionaron a Cinvestav-Querétaro para su análisis estructural y tribológico. Se estudiaron tres películas (FCA, Etano y metano). La muestra FCA se preparó utilizando la técnica de filtrado de alta corriente de arco catódico (FCA) mientras que las muestras etano y metano se prepararon con haz de iones usando etileno y metano como

gases precursores. Antes de realizar los depósitos de las películas de carbono tipo diamante, los sustratos de silicio se limpiaron en ultra-alto vacío para remover la capa de óxido natural (SiO_2).

4.2 Caracterización de películas

4.2.1 Películas DLC

4.2.1.1 ARXPS

La fracción de enlaces de carbono con hibridación sp^3 se caracterizó con espectroscopia de fotoelectrones excitados por rayos X en modo de resolución angular. Los datos se obtuvieron con ángulos de apertura de 85° , 75° , 65° , 55° , 45° , 35° y 25° en un sistema Intercovamex (Morelos, México) con una fuente monocromática Al ka (XR5 de la marca Thermo Fisher Scientific, West Sussex, UK) y un espectrómetro de 7 canales (Alpha 110 de la marca Thermo Fisher Scientific, West Sussex, UK). Se utilizó una energía de paso de 10 eV para mejorar la resolución.

4.2.1.2 Nanoindentación

Las propiedades mecánicas se evaluaron utilizando pruebas de Nanoindentación con un sistema TI-950 Triboindenter de la marca Hysitron. Se realizaron 16 indentaciones con separación de 6 micras en una configuración de (4×4) a carga máxima de 6.5 mN y carga mínima de 1 mN, la geometría del indentador que se utilizó fue tipo Berkovich. Previo a las mediciones sobre las muestras de interés, se calibró el sistema utilizando sílice fundida ($E=69.6$ GPa y $H=9.25$ GPa) como material de referencia.

4.2.1.3 RT-AFAM

Las pruebas de microscopia acústica de fuerza atómica en modo de búsqueda de la resonancia que se realizaron sobre las muestras bajo estudio fueron llevadas a cabo con un sistema comercial SPM.

En AFAM, se miden las frecuencias de resonancia de un cantiléver AFM cuando la punta del cantiléver está en contacto con la superficie de la muestra. Para generar las vibraciones (sistema punta-muestra), la muestra es acoplada a un dispositivo piezoeléctrico y la vibración del cantiléver se

sigue a través de un fotodetector de 4 cuadrantes. Los corrimientos en frecuencia de resonancia están asociados con variaciones en propiedades elásticas de la muestra.

El sistema RT-AFAM está formado por varios componentes, iniciando con un sistema comercial SPM Bruker/Veeco/Digital Instruments Nanoscope IV Dimension 3100 AFM. El sistema AFM está actualizado con un nanoposicionador X-Y de la marca nPoint Inc. NPXY100. Las señales de entrada y salida del AFM están controladas por un módulo de acceso de señales (SAM). La señal no filtrada de los fotodiodos es introducida a un amplificador lock-in modelo HF2LI de la marca Zurich Instrument. Para producir las señales de excitación con barridos en frecuencia se utiliza un generador de funciones HP/Agilent 33 120A. Para almacenar los datos adquiridos se utiliza una tarjeta modelo DAQ NI-PCI-6133 de National Instrument. El cantiléver AFM utilizado está recubierto con carbono tipo diamante para mejorar su resistencia al desgaste y es de la marca BudgetSensors ContDLC.

La Figura 4.4a muestra un diagrama esquemático de un microscopio de fuerza atómica en modo RT-AFAM, donde la operación básica es como sigue: Una onda sinusoidal de barrido alrededor de la frecuencia de resonancia del contacto punta-muestra (ver figura Figura 4.4b) y amplitud ajustable es aplicada al transductor piezoeléctrico (este transductor excita el cantiléver por medio de una vibración mecánica que viaja a través de la muestra) sobre el cual la muestra de interés está montada. El tubo-escáner controla los movimientos del cantiléver y mantiene la punta en contacto con la superficie de la muestra a una fuerza constante por medio de un control de retroalimentación. La deflexión del cantiléver es monitoreada por la desviación de un laser acoplado a un fotodetector. El fotodetector sigue las vibraciones del cantiléver y envía una señal al amplificador lock-in de alta frecuencia. Aquí, la señal es amplificada y filtrada usando la señal de excitación como una referencia. Bajo estas condiciones se generan espectros resonantes de amplitud y fase para cada barrido en frecuencia y

se envían continuamente a la tarjeta de adquisición de datos y se almacenan en una computadora personal para un post procesamiento. Simultáneamente, datos de altura, pulsos de referencia de los marcos vertical y lateral de AFM y pulsos de referencia desde la señal de excitación son almacenados a través de la tarjeta de adquisición de datos. Después de explorar la muestra, los datos almacenados son procesados usando una rutina en el software Matlab, ajustando cada espectro de amplitud a un modelo de oscilador armónico simple [55] el cual produce valores de amplitud (A_{max}), frecuencia de resonancia (ω_0), factor de calidad (Q), y fase (ϕ). La frecuencia de exploración es de 0.4 Hz y el tiempo del barrido de excitación es de 5 ms. Con estas condiciones imágenes de 256×256 pixeles son obtenidas para A_{max} , ω_0 , Q y ϕ . Detalles de la validación del sistema AFAM están dados por Enriquez *et al.* [24].

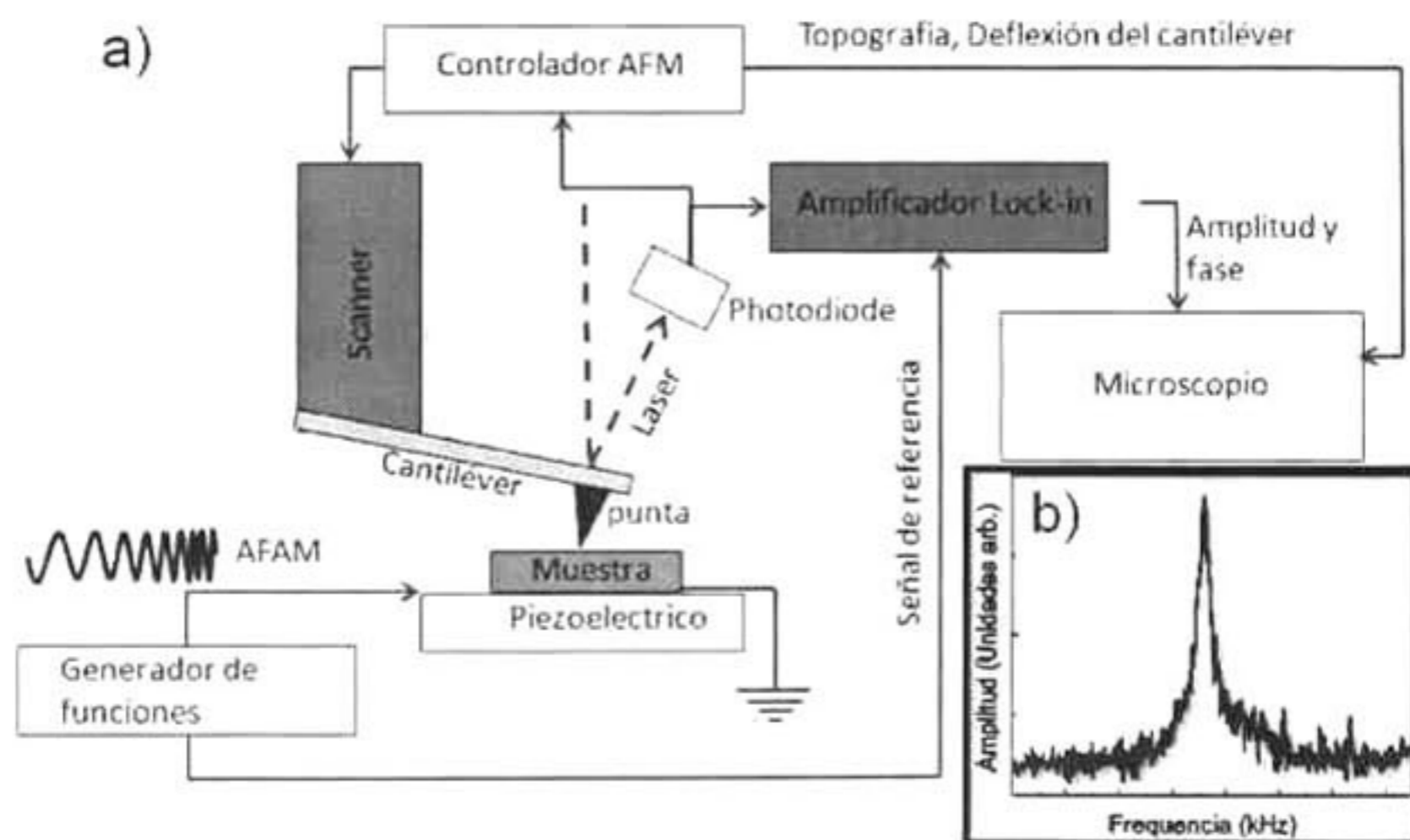


Figura 4.4 Diagrama esquemático de microscopia acústica de fuerza atómica en modo de búsqueda de la resonancia, b) Espectro de frecuencia de resonancia del contacto punta muestra.

4.2.1.4 Caracterización del cantiléver

El cantiléver AFM que se utiliza para realizar las mediciones AFAM se modela por elemento finito para determinar sus parámetros geométricos. El análisis de elemento finito se maneja como un problema de ingeniería inversa, es decir, desde las frecuencias de resonancia experimentales en

vibración libre es posible determinar los parámetros geométricos principales del cantiléver AFM.

La geometría que se utilizó para realizar el modelado por elemento finito está basada en un cantiléver AFM de silicio de la marca BudgetSensor, este cantiléver está recubierto con carbono tipo diamante para mejorar su resistencia al desgaste y en la página de internet esta etiquetado como ContDLC. Las características nominales del cantiléver son las siguientes: Longitud $\sim 450 \mu\text{m}$, primera frecuencia de resonancia en 13 kHz y constante de resorte 0.2 N/m. Los parámetros geométricos que se consideran durante la simulación se muestran en la Figura 4.5, longitud (L), ancho mayor ($W1$), ancho menor ($W2$), espesor (t), altura de la punta (h_{tip}), ángulo desde el eje horizontal (θ), base del cantiléver (L_0) y espesor de la base del cantiléver (tt).

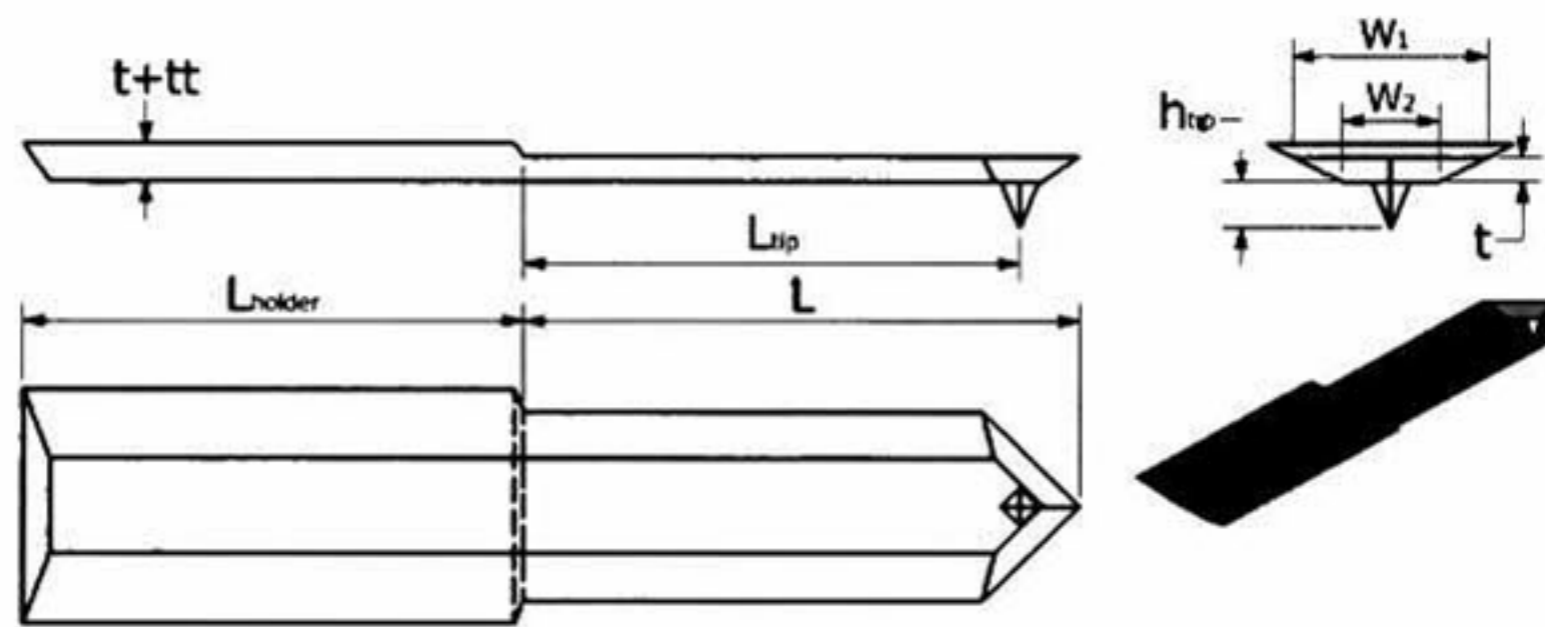


Figura 4.5 Geometría de un cantiléver AFM. La longitud (L), ancho mayor ($W1$), ancho menor ($W2$) y espesor (t) son los parámetros principales durante la simulación. Los parámetros $h_{tip}=15 \mu\text{m}$, $L_0= 500 \mu\text{m}$, $tt= 4\mu\text{m}$ y $\theta = 12.5^\circ$ se mantienen constantes.

El análisis que se muestra en este trabajo considera, además de los detalles geométricos, la anisotropía de las propiedades elásticas del silicio mono-cristalino. Para el Silicio mono-cristalino las constantes elásticas están dadas por Espinoza-Beltrán *et al.* [22]: Para el módulo de Young ($E_x=169.7 \text{ GPa}$, $E_y=169.7 \text{ GPa}$, $E_z=130.4 \text{ GPa}$), para el módulo de corte ($G_{yz}=80 \text{ GPa}$, $G_{zx}=80 \text{ GPa}$, $G_{yx}=51 \text{ GPa}$) y para la relación de Poisson ($\nu_{yx}=\nu_{xy}=0.061$, $\nu_{yz}=\nu_{xz}=0.362$, $\nu_{zy}=\nu_{zx}=0.278$).

El primer paso para el modelado por elemento finito es reproducir las frecuencias de resonancia en vibración libre, durante este paso, h_{tip} , θ , L_0 y tt

se mantienen constantes, mientras variaciones de L , W_1 , W_2 y t alrededor de sus dispersiones, las cuales son dadas por el fabricante, son permitidas. Después de disminuir la diferencia entre frecuencias experimentales y simuladas y de haber obtenido los parámetros geométricos se procede a simular el contacto. La rigidez del contacto punta muestra se modela considerando tres resortes ortogonales relativos a la superficie de la muestra, uno en la dirección fuera del plano (k_N) y dos para la dirección en el plano x-y (k_S). Las frecuencias de resonancia en contacto se reproducen considerando variaciones de k_N y k_S ($k_N/k_S=\alpha$). Otro dato importante que se considera durante el experimento AFAM es que el parámetro α no cambia durante todo el experimento. Más detalles de la validación de este método y de las constantes elásticas del cantiléver se pueden encontrar en las referencias [22] [23] [56].

4.2.2 Películas CNx

4.2.2.1 Espectroscopia de dispersión Raman

Los espectros de dispersión Raman se obtuvieron con un espectrómetro micro-Raman de la marca Labram-Dilor, se utilizó un objetivo de 50X y un laser He-Ne con longitud de onda de 512 nm. La potencia del laser fue de 30 mW y el tamaño del spot de 2 micrones. Todas las mediciones se realizaron a temperatura y humedad ambiente.

4.2.2.2 XPS

Se realizaron mediciones de espectroscopia de fotoelectrones excitados por rayos X para las muestras 1CNx, 4CNx y 7CNx para determinar la configuración de enlaces entre el carbono y el nitrógeno. El sistema es un Intercovamex equipado con un analizador de electrones hemisférico y una fuente monocromática $k\alpha_1$. Para mejorar la resolución de los espectros XPS, la energía de paso del analizador se fijo en 15 eV y los espectros se tomaron a 85° de ángulo de apertura. Para analizar los espectros de XPS se utilizó el software AAnalyzer [57] con un fondo tipo Shirley y formas de línea Gaussianas.

4.2.2.3 *Nanoindentación*

Las propiedades mecánicas de las muestras CNx se obtuvieron a través de pruebas de Nanoindentación con un sistema Ub1 nanoindenter de la marca Hysitron. Se utilizó un indentador con geometría tipo Berkovich y la carga se varió desde 500 μN hasta 1250 μN para cada muestra para un total de 25 indentaciones por muestra. La recuperación elástica (%R) de los especímenes se calculó desde las curvas carga-desplazamiento. Antes de realizar las pruebas de Nanoindentación sobre las muestras de interés (1CNx-7CNx) se calibró el sistema, indentando sobre sílice fundida la cual es la muestra de referencia con propiedades mecánicas conocidas ($E=69.5$ GPa y $H=9.25$ GPa).

4.2.2.4 *Nano-tribología-Microscopia de fuerza de fricción*

La caracterización del comportamiento tribológico a nano-escala se realizó con un microscopio de fuerza atómica (Bruker/Veeco/Digital Instrument Nanoscope IV Dimension 3100 atomic force microscopy). El microscopio de fuerza atómica se operó en modo contacto con un cantiléver de la marca budgetSensor modelo 75DLC. Se obtuvieron imágenes de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ y la velocidad de barrido se fijó en $6 \mu\text{m/s}$. La carga normal se varía en el sistema AFM con el set-point, para este experimento el set-point se incrementó desde 0.2 V hasta 1.2 V para obtener un total de 6 imágenes por muestra. Los datos que se obtienen durante el experimento son las fuerzas de fricción como una función de la carga aplicada.

4.2.3 *Películas ultra-delgadas DLC y H-DLC*

4.2.3.1 *ARXPS*

Se utilizó la técnica de fotoelectrones excitados por rayos X en modo de resolución angular para determinar la distribución de los estados de hibridación (sp^2 C, sp^3 C H- sp^3 C) y de los enlaces carbono-silicio a través del espesor de las películas. Para cada muestra se obtuvieron datos de alta resolución para los niveles profundos de Si 2p, C 1s y O 1s en seis diferentes ángulos de apertura (25° , 35° , 45° , 55° y 75°) con una energía de paso de 10 eV. La deconvolución de los espectros XPS se realizó mediante ajuste

simultáneo de picos para todos los ángulos como es mostrado en la referencia [58]. El software que se utilizó para el análisis fue AAnalyzer [57].

4.2.3.2 Micro-tribología-TI-950 triboindentador

Para el análisis del comportamiento tribológico a micro-escala de las películas DLC y H-DLC, se desarrollo un nuevo procedimiento de análisis basado en pruebas de fricción-desgaste en un movimiento reciproco lineal para obtener la información cuantitativa de la evolución del coeficiente de fricción y desgaste con el numero de ciclos. El estudio del comportamiento tribológico a micro-escala se realizó con un sistema TI-950 Triboindenter de la marca Hysitron con una punta de diamante cónica (ángulo de ápice 90° y radio nominal de la punta de 5.02 μm) a una velocidad de 1μm/s. El sistema consiste de un transductor electrostático que tiene la capacidad de realizar una indentación seguido de un movimiento lateral sobre la superficie de la muestra mientras se adquiere información de la fuerza de fricción como una respuesta de la carga aplicada. Para los experimentos se escogieron cargas de 10 μN, 100 μN y 1000 μN, cada carga se aplica 11 veces en un movimiento reciproco para obtener información acerca de la evolución de la fricción y desgaste. La Figura 4.6 muestra un esquema del procedimiento para obtener el coeficiente de fricción y perfiles de desgaste. El coeficiente de fricción μ , se calcula utilizando la relación $\mu=FF/L$, donde FF es la fuerza de fricción y L es la carga aplicada. La presión media de contacto que hace el indentador sobre la superficie de la muestra durante los experimentos se calculó utilizando la Ecuación 4.3 que se obtiene desde la teoría de Hertz [59].

$$\text{Ecuación 4.3} \quad P_m = \frac{2}{3} P_{\max} = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{\pi} \left(\frac{6 \cdot P \cdot E_r^2}{R^2} \right)^{1/3}$$

donde $E_r = ((1-\nu_i^2)/E_i + (1-\nu_s^2)/E_s)^{-1}$ es el módulo de elasticidad reducido, E y ν son los módulos de elasticidad y razón de Poisson para la punta (i) y la muestra (s), R es el radio de la punta, P_{\max} es la presión máxima y P es la carga aplicada.

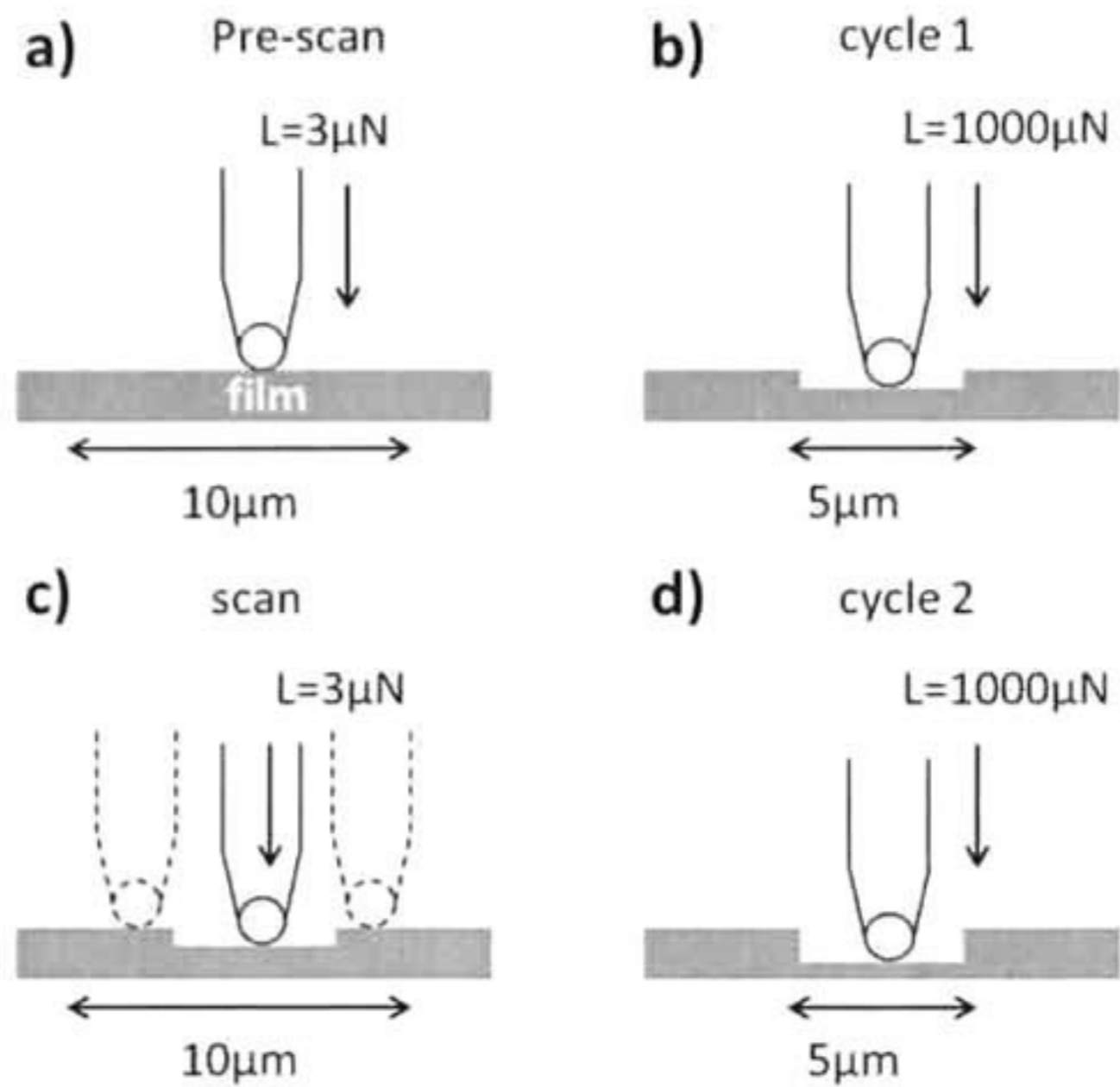


Figura 4.6 Esquema de los ciclos fricción-desgaste, la información se obtiene como se describe a continuación: primero se realiza una exploración en una línea con longitud de 10 micrones a carga de 3 μN , esta exploración tiene como objetivo obtener una línea de topografía de la superficie virgen (a), después de esta exploración la carga se incrementa hasta un valor deseado (10 μN , 100 μN y 1000 μN) y se realiza un primer ciclo en 5 micrones de longitud (b), ahora el indentador regresa a la carga base (3 μN) y se obtiene otro perfil de topografía en 10 micrones para explorar los efectos del ciclo 1 (c), después de esta exploración la carga se incrementa nuevamente sobre la misma línea en 5 micrones de longitud (d). Los pasos c y d son hecho 11 veces para obtener información acerca de la fricción como una función de los ciclos de fricción-desgaste.

Capítulo 5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 Películas DLC

5.1.1 ARXPS

La Figura 5.1 muestra los espectros XPS de alta resolución del C 1s para diferentes ángulos de la muestra DLC200, el ajuste se realizó empleando ajuste simultáneo de picos [57] [58]. Se observan dos principales contribuciones al espectro de C 1s, un pico a 283 eV asociado a enlaces carbono-carbono con hibridación sp^2 y un pico a 283.87 eV asociado a enlaces carbono-carbono con hibridación sp^3 [16] [60]. Además, se observan picos adicionales debido a carbono de contaminación de la superficie por encima de 284 eV [16]. El inserto en la Figura 5.1 muestra que la contribución relativa de las especies sp^3 es ligeramente más pequeño en la superficie en comparación al volumen. El mismo comportamiento se observó para las películas DLC150 y DLC100.

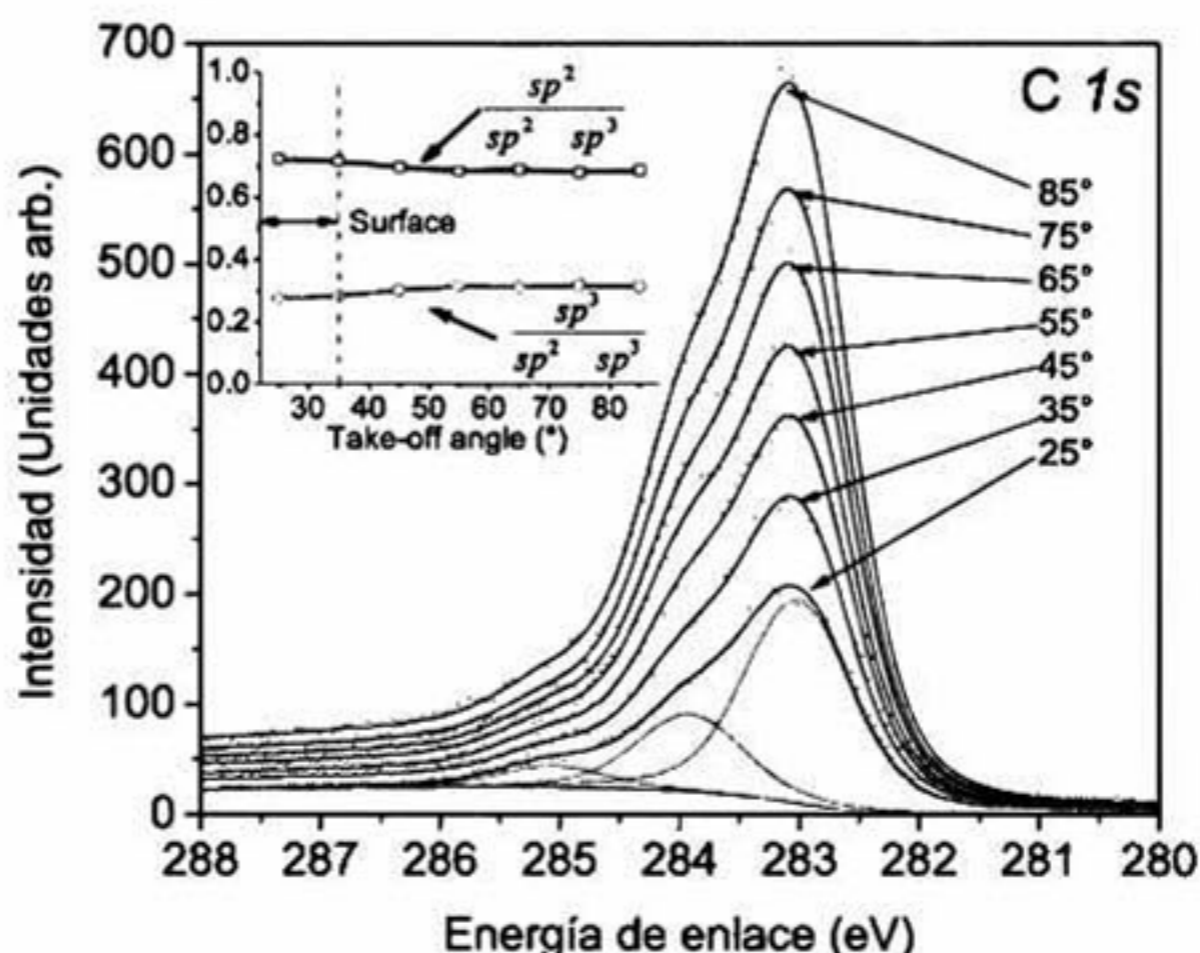


Figura 5.1 Espectros XPS de alta resolución para el C 1s a 7 diferentes ángulos de apertura para la película DLC200. Las fracciones relativas de las componentes sp^2 y sp^3 como una función del ángulo (Inserto) indican que la composición alotrópica es relativamente homogénea. El pequeño incremento de la fracción sp^3 para ángulos grandes indica que la concentración de enlaces sp^3 es ligeramente mayor en el volumen que cercano a la superficie.

La Figura 5.2 muestra los datos de XPS para el C1s para las tres películas, estos datos se obtuvieron con ángulo de apertura de 75°. Los valores de fracción de carbono sp^3 , $[sp^3/(sp^3+sp^2)]$, están indicados en la

figura. La películas procesada a 100 eV de energía del ión tiene una apreciable contenido de enlaces sp^3 . Las películas están dominadas por enlaces sp^2 con valores porcentuales de sp^3 de 30.3% para DLC200, 37.6% para DLC150 y 40.8% para DLC100.

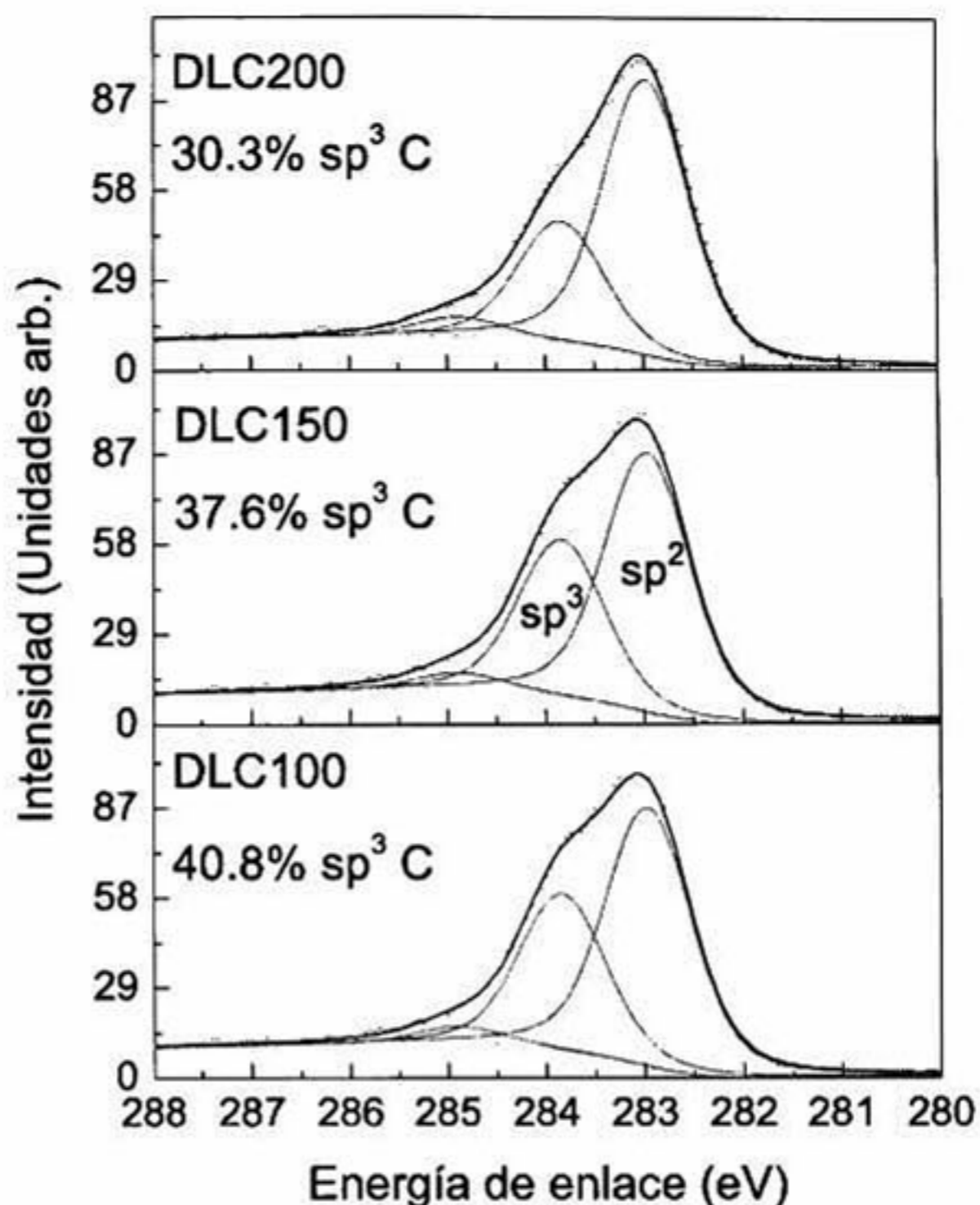


Figura 5.2 Espectros de alta resolución de XPS obtenidos a 75° para las muestras bajo estudio. La contribución de enlaces sp^2 disminuye con la energía del ión.

5.1.2 Nanoindentación

Las propiedades mecánicas (módulo de elasticidad y dureza) se obtienen de las curvas carga-desplazamiento. La Figura 5.2 muestra las curvas características de Nanoindentación tomando especial cuidado en que la penetración del indentador no excediera el 10% del espesor de cada película, con el objetivo de evitar la influencia de las propiedades mecánicas desde el sustrato de silicio. El módulo de elasticidad de las películas se obtuvo con los datos de módulo reducido (E_r) considerando $E_{\text{indentador}}=1050$ GPa, $\nu_{\text{indentador}}=0.07$ y $\nu_{\text{película}}=0.12$ [19]. $E_{\text{indentador}}$ es el módulo de elasticidad del indentador de diamante, y $\nu_{\text{indentador}}$ y $\nu_{\text{película}}$ son las relaciones de

Poisson. Los valores de $E_{\text{pellicula}}$ para cada muestra se indican en la Figura 5.3. El inserto en la Figura 5.3 muestra el módulo de elasticidad reducido como una función de la profundidad de penetración obtenido durante la calibración del sistema. Los valores de dureza son 18 GPa, 22 GPa y 26 GPa para las muestras DLC200, DLC150 y DLC100, respectivamente. La dureza mantiene una correlación con la composición alotrópica ya que esta crece con el contenido de sp^3

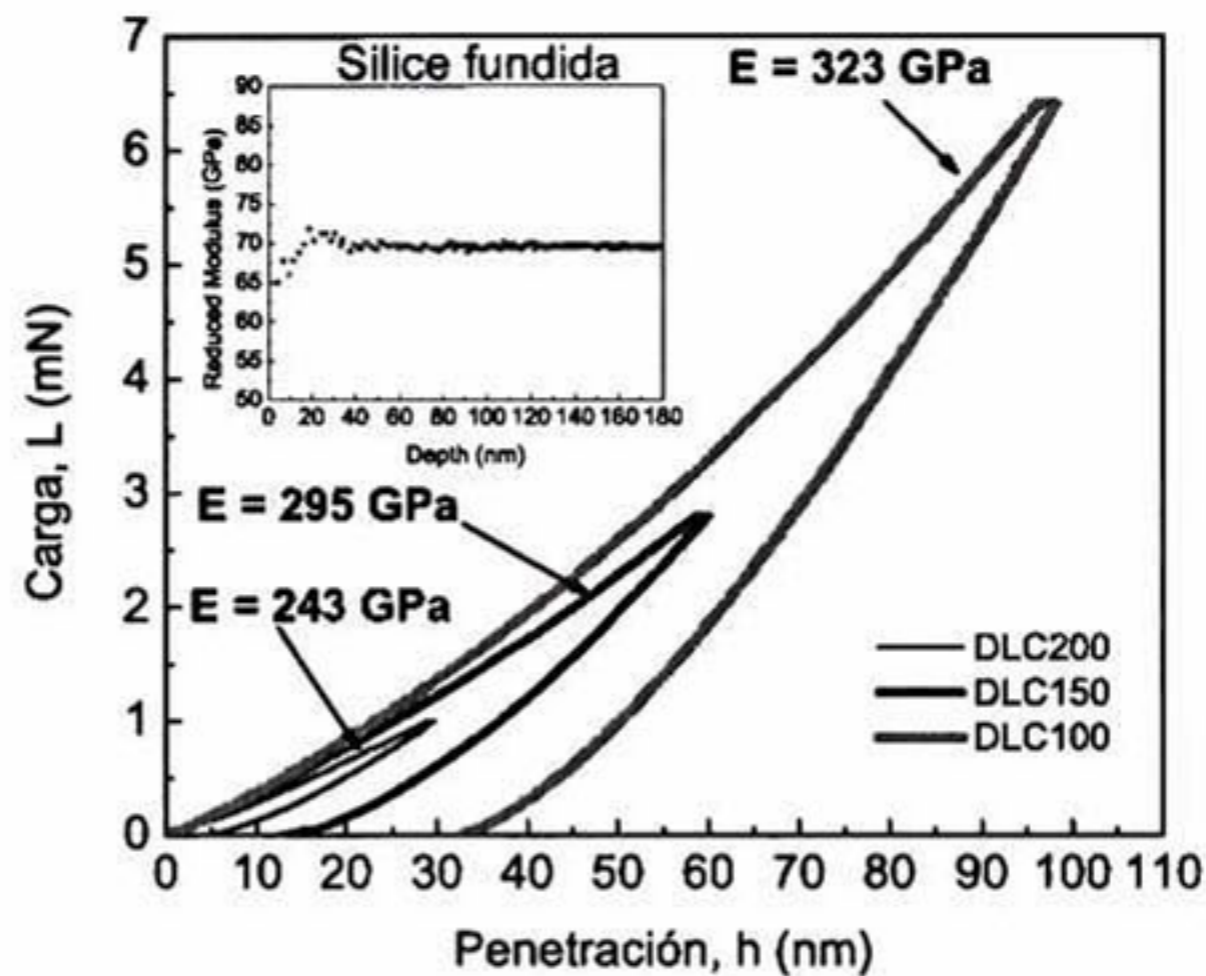


Figura 5.3 Curvas carga-desplazamiento obtenidas desde las pruebas de Nanoindentación. Ya que la rigidez esta directamente asociada con el módulo de elasticidad, estos datos muestran una clara correlación entre rigidez y contenido sp^3 .

5.1.3 RT-AFAM

5.1.3.1 Caracterización del cantiléver

Las frecuencias de resonancia libre del cantiléver AFM se midieron excitando el soporte del cantiléver. Los espectros de frecuencia de resonancia libre, incluyendo modos de vibración flexión y torsional, se obtuvieron desde la señal de amplitud del AFM y se muestran en la Figura 5.4. Durante todo el experimento se tomó un especial cuidado en mantener la humedad relativa menor al 1% y la temperatura en 23°C.

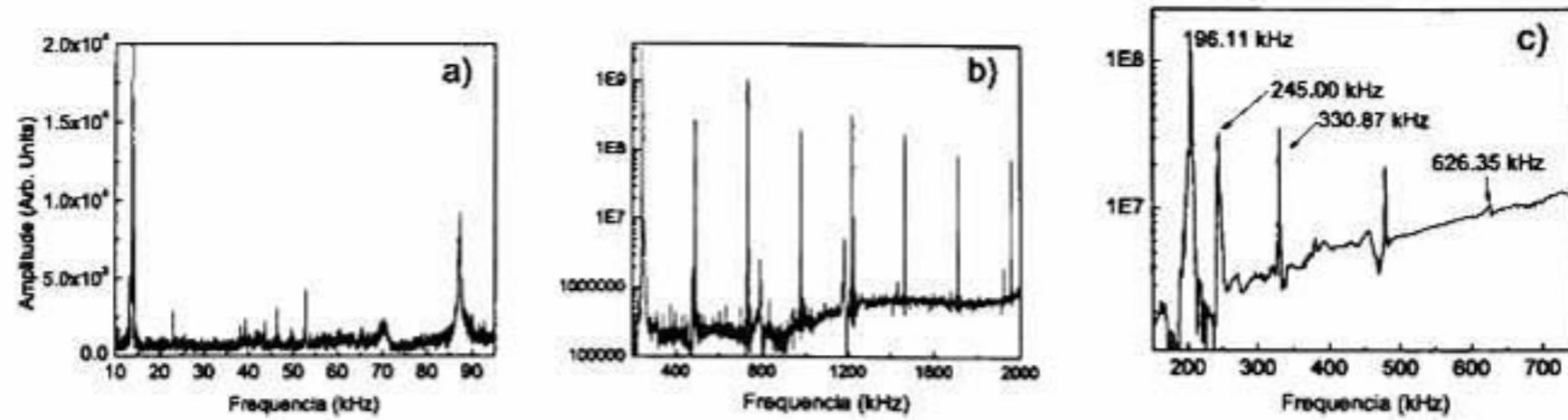


Figura 5.4 Espectros de frecuencia experimentales de un cantiléver AFM, los picos mostrados en (a) y (b) son resonancias flexionantes mientras que los mostrados en (c) son resonancias torsionales

La Tabla 5.1 enlista los valores de resonancia experimentales obtenidos en la Figura 5.4 con sus respectivos valores simulados y modos de vibración asociados. Los mejores parámetros geométricos obtenidos mediante los cálculos de elemento finito fueron: $L=452.520 \mu\text{m}$, $W1= 67.019 \mu\text{m}$, $W2=41.330 \mu\text{m}$ y $t=2.069 \mu\text{m}$.

Tabla 5.1 Valores de frecuencias de resonancia experimentales en vibración libre, estos valores se toman a partir de los espectros de resonancia de la Figura 5.4. Los valores de frecuencia de resonancia desde el modelo de elemento finito también se muestran además de los modos de vibración asociado a cada resonancia.

Experimental (kHz)	Simuladas (kHz)	modo de vibración
14.26	14.46	Flexión
87.26	90.65	Flexión
196.11	195.7	Torsional
250.15	253.91	Flexión
330.87	379.88	Lateral+Flexión
490.59	497.93	Flexión
626.35	596.56	Torsional
795.21	824.15	Flexión
981.05	1023.6	Torsional
1225.58	1232.9	Flexión
1469.23	1493.9	Torsional
1713.13	1726.5	Flexión
1957.77	2014.4	Torsional

Estudios previos de AFAM [61] han mostrado que el utilizar modos de flexión superiores a 500 kHz provee mayor sensibilidad a los cambios en rigidez de contacto. Los espectros de resonancia en contacto para altos

modos de vibración se muestran en la Figura 5.5. La frecuencia de resonancia crece con la rigidez del contacto punta-muestra. Las tres muestras presentan resonancias de contacto en frecuencias de ~1180 kHz, ~1650 kHz y ~2200 kHz. La Figura 5.5b muestra una correlación monótona de la frecuencia de resonancia de cada muestra (1630 kHz, 1649 kHz y 1655 kHz) con el correspondiente módulo de elasticidad (243 GPa, 295 GPa, 323 GPa, ver Figura 5.3). La Figura 5.5c muestra que solamente la muestra DLC150 tiene una resonancia en ~2200 kHz, como la amplitud de excitación que se usó durante el experimento fue baja (0.1V) para asegurar un comportamiento lineal [61]; este comportamiento sugiere que la muestra DLC150 tiene alta recuperación elástica lo cual podría estar relacionado a estructuras tipo fullereno en películas de carbono como fue previamente mostrado por Toker *et al.* [62]. Basado en los resultados de la Figura 5.5, la muestra DLC150 se escogió para realizar la simulación del contacto del cantiléver AFM. La simulación mostró que las resonancias que aparecen en la Figura 5.5 (a) hasta (c) corresponden a los modos flexiones en contacto fc5, fc6 y fc7, respectivamente (fc significa: frecuencia de resonancia de flexión en contacto, el número indica el modo de vibración).

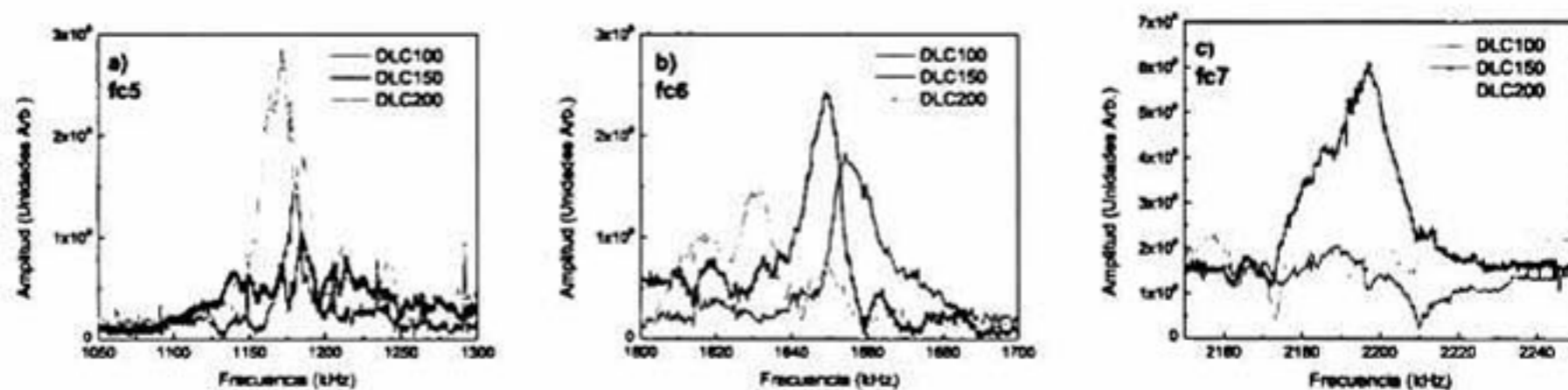


Figura 5.5 Espectros de frecuencia de resonancia en contacto para los modos de vibración de flexión en contacto (fc), a) cinco, b) seis y c) siete de las películas bajo estudio.

La Figura 5.6 muestra el espectro de resonancia en contacto de la muestra DLC150 desde 1100 kHz hasta 2300 kHz. Ya que los modos de vibración flexión fc6 y fc7 tienen relativamente gran amplitud, fueron empleados para simular la rigidez de contacto normal k_N entre la punta y la muestra. Como se mencionó anteriormente, la simulación se hace considerando tres resortes mutuamente perpendiculares. Un análisis de

ajuste reproduce simultáneamente las siguientes frecuencias: $fc5= 1166.80$ kHz, $fc6= 1647.10$ kHz y $fc7=2184$ kHz. Estos valores son muy cercanos a las resonancias experimentales de un punto arbitrario de la muestra. La simulación resultó en un valor para la relación k_S/k_N de 0.1968, este valor se asumió como constante para cada punto sobre la superficie de la muestra.

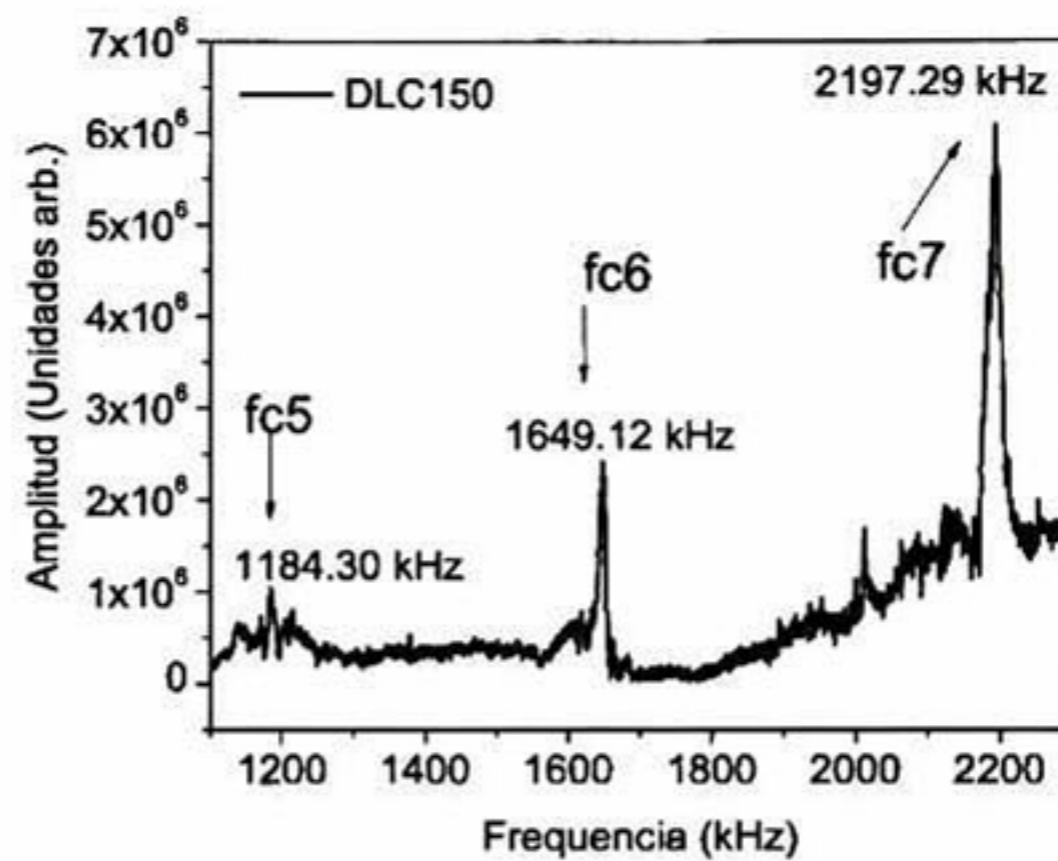


Figura 5.6 Espectro de resonancia en contacto de la muestra DLC150, estas frecuencias se usaron para simular el contacto.

Cuando la punta esta en contacto con la muestra, la region elasticamente deformada alrededor del área de contacto se comporta como resortes lineales y las constantes de resorte corresponden a la rigidez de contacto (k_N y k_S). La relación entre frecuencias de resonancia y la rigidez de contacto para modos de vibración en flexión $fc5$, $fc6$ y $fc7$ obtenidos por simulación de elemento finito se muestra en la Figura 5.7. Para transformar de rigidez normal de contacto k_N a módulo de elasticidad, se considera que existe un contacto plano entre la punta y la superficie de la muestra. Reportes experimentales previos [63],[61] en la literatura han mostrado que el contacto punta-muestra es generalmente plano.

Donde $k_N = 2 a_c \cdot E^*$, a_c es el radio del contacto, $E^* = ((1-\nu_{punta}^2)/E_{punta} + (1-\nu_{muestra}^2)/E_{muestra})^{-1}$ es el módulo de elasticidad reducido, el cual depende del módulo de la punta (E_{tip}) y de la muestra ($E_{muestra}$) y $\nu_{muestra}$ and ν_{punta} son las relaciones de Poisson para la muestra y la punta

($\nu_{muestra}=0.12$ [19], $\nu_{tip}=0.362$ [22]). Usando las ecuaciones k_N y E^* obtenemos

Ecuación 5.1
$$E_{muestra} = \frac{(1 - \nu_{muestra}^2) * k_N * E_{punta}}{2\alpha_c * E_{punta} - (1 - \nu_{punta}^2) * k_N}$$

donde $E_{tip}=130$ GPa se tomó desde reportes previos por Espinoza-Beltrán *et al.* [22]. Los valores para $2\alpha_c$ (21 nm) se obtuvieron desde las pruebas de Nanoindentación. La línea-punto-punto color verde en la Figura 5.7 indica las frecuencias de resonancia en contacto obtenidas experimentalmente para la muestra DLC150. La línea vertical es el módulo de elasticidad promedio de la muestra obtenido por pruebas de Nanoindentación. La relación que se muestra en la Figura 5.7 se usó para transformar los mapas de frecuencia de resonancia a mapas de módulo de elasticidad.

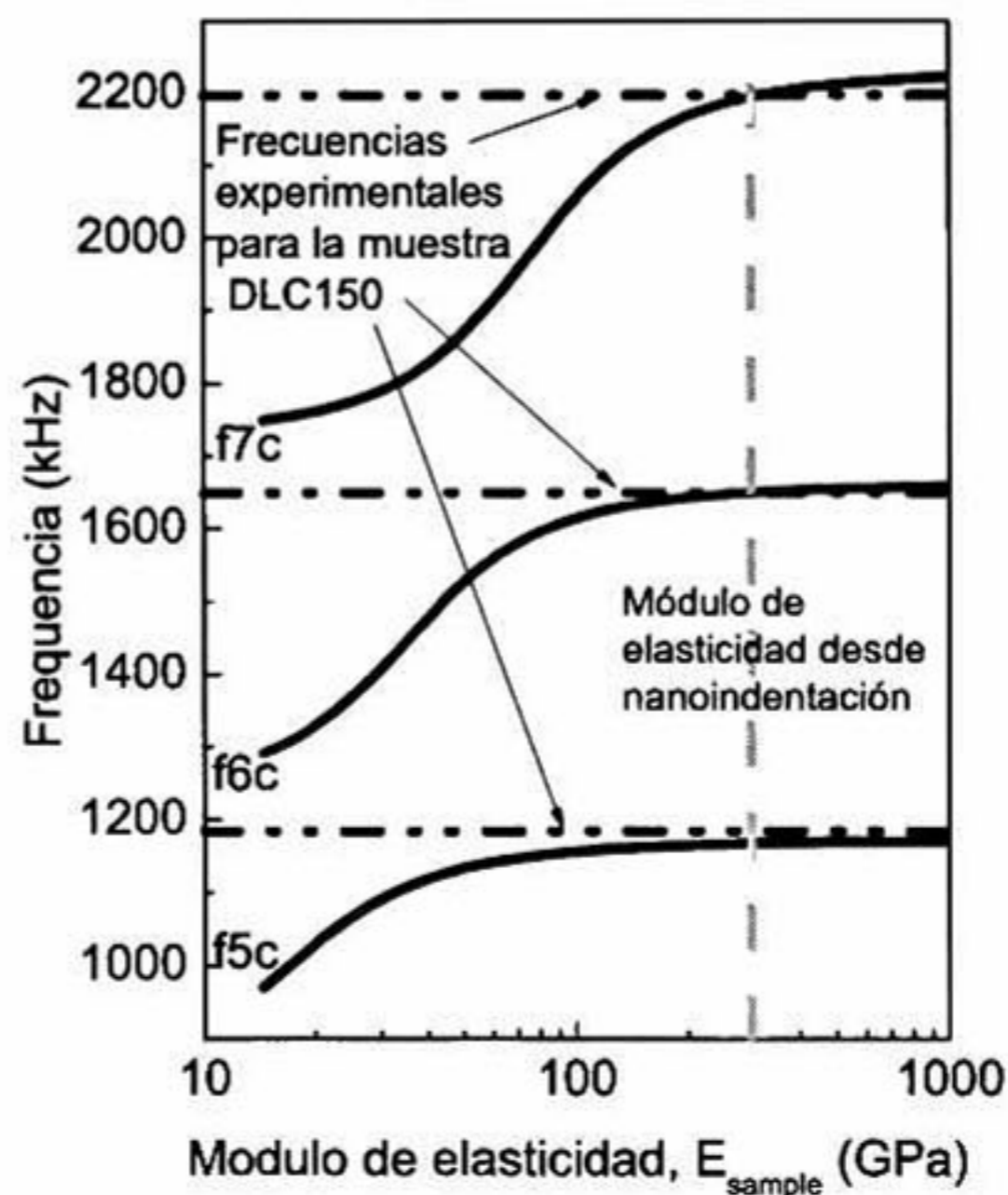


Figura 5.7 Dependencia de la frecuencia de resonancia en contacto como una función del módulo de elasticidad. El módulo de elasticidad se obtiene desde rigidez de contacto normal a través de la relación $k_N=2a_cE^*$.

5.1.4 Propiedades elásticas de la superficie

La Figura 5.8a muestra un mapa de frecuencia (~ 1649 kHz) que se obtuvo después de ajustar la curva de un modelo de oscilador armónico simple a los datos de frecuencias de resonancia experimentales para la muestra DLC150. La imagen revela regiones de resonancia comunes las cuales están asociadas a zonas rígidas y suaves. Los mapas de módulo de elasticidad de la Figura 5.8b Figura 5.8c, corresponden a frecuencias de resonancia fc_6 y fc_7 . Las mediciones para la resonancia a ~ 2197 kHz (fc_7) se realizaron en una ubicación distinta con respecto a la frecuencia a ~ 1647 kHz (fc_6) para mostrar que la película tiene el mismo comportamiento sobre la superficie entera. Se tomó un cuidado especial para evitar problemas de desvío térmicos (thermal drift) durante todo el experimento, la humedad relativa fue controlada por debajo del 1% y la temperatura se mantuvo constante en 23°C .

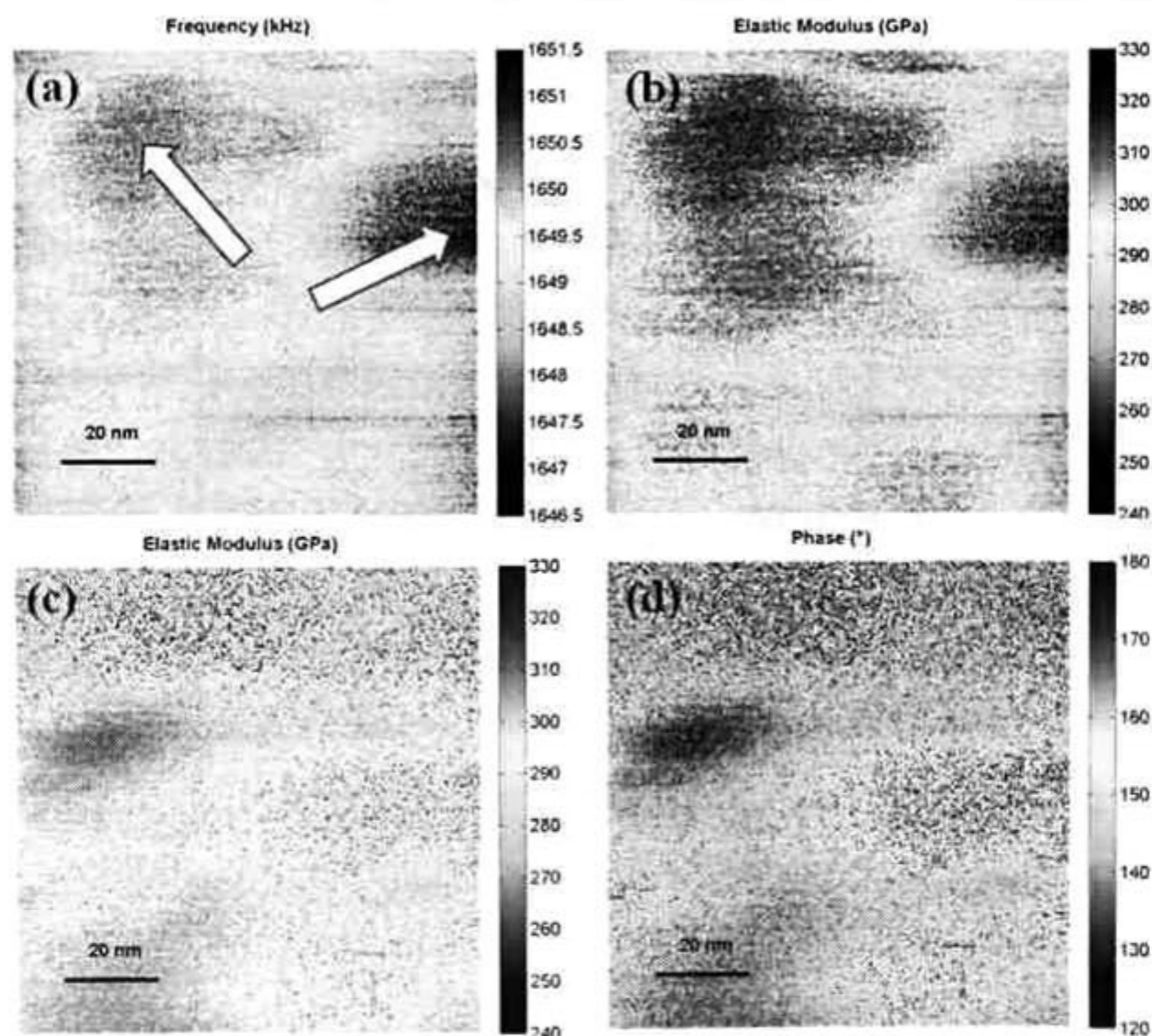


Figura 5.8 Mapas de frecuencia (a) y de módulo de elasticidad (b) para la película DLC150 a frecuencia de ~1649 kHz. Las flechas indican regiones rígidas (color rojo) y regiones suaves (color azul). Mapas de módulo de elasticidad (c) y fase (d) para la frecuencia de resonancia a ~2197 kHz.

Para asegurar que los corrimientos en frecuencia de resonancia son estadísticamente reales, los datos fueron promediados en grupos de 5×5 píxeles. La flechas en la Figura 5.8a muestra regiones rígidas y suaves. Los espectros promedios para cada zona se muestran en la Figura 5.9a, se observa un corrimiento de al menos 4 kHz entre los espectros asociados a 1647 kHz y 1651 kHz. De la misma manera, se observa un corrimiento para los espectros asociados a 2197 kHz en la figura Figura 5.9a con respecto a los espectros a 2192 kHz. A cada espectro se le ajusta un modelo de oscilador armónico simple [55] y el ajuste se muestra en la Figura 5.10 junto con sus respectivos valores de amplitud, frecuencia y valor Q.

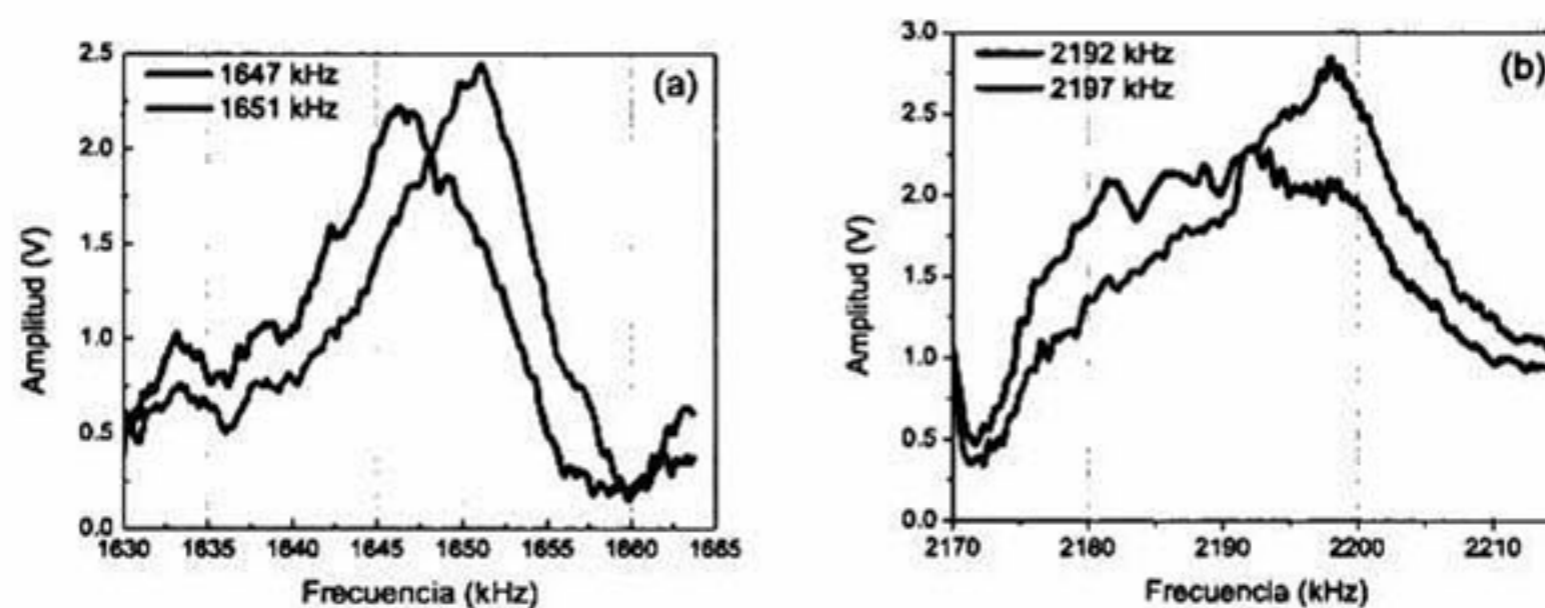


Figura 5.9 Corrimientos en frecuencia de resonancia para los modos flexiones seis (a) y siete (b) de la película DLC150. Cada espectro corresponde a un promedio de 25 espectros (5×5 píxeles).

El mismo procedimiento de análisis se aplicó a las muestras DLC100 y DLC200 considerando las curvas fc5, fc6 y fc7 desde la Figura 5.7 La Figura 5.11 muestra los mapas de frecuencia, módulo de elasticidad y fase para cada muestra, en cada mapa de frecuencia se utilizó la resonancia con mayor sensibilidad y el mejor comportamiento desde los espectros de frecuencia de resonancia de la Figura 5.5. La Figura 5.11 a, b y c muestra los resultados para la película DLC200, en esta muestra se observa una diferencia de al menos 15 GPa en el módulo de elasticidad entre las regiones rígidas y suaves. La Figura 5.11d, e y f muestra los resultados para la

película DLC150 obtenidos a frecuencias de $f_{c6} \sim 1649$ kHz donde se observa un corrimiento en frecuencia de al menos 4 kHz, este corrimiento induce variaciones en el módulo de elasticidad de hasta ~ 50 GPa. Los resultados para la misma muestra, pero empleando f_{c7} se muestran en la Figura 5.11g, h e i donde observamos un corrimiento de al menos 5 kHz. La Figura 5.11 a y g corresponden a frecuencias de resonancia f_{c6} y f_{c7} sobre la misma muestra. La Figura 5.11 e y h relevan que el módulo de elasticidad es independiente del modo de frecuencia de resonancia en contacto ya que las dos curvas (f_{c6} y f_{c7}) son sensibles a cambios en rigidez de contacto como se observa en la Figura 5.7. Los resultados para la muestra DLC100 se muestran en la Figura 5.11 i, j y k. Las imágenes de topografía de las tres muestras son prácticamente planas con valores de rugosidad por debajo de 0.2 nm, de manera que corrimientos en frecuencia de resonancia por efecto de topografía (efecto cross talk [24]) se pueden despreciar.

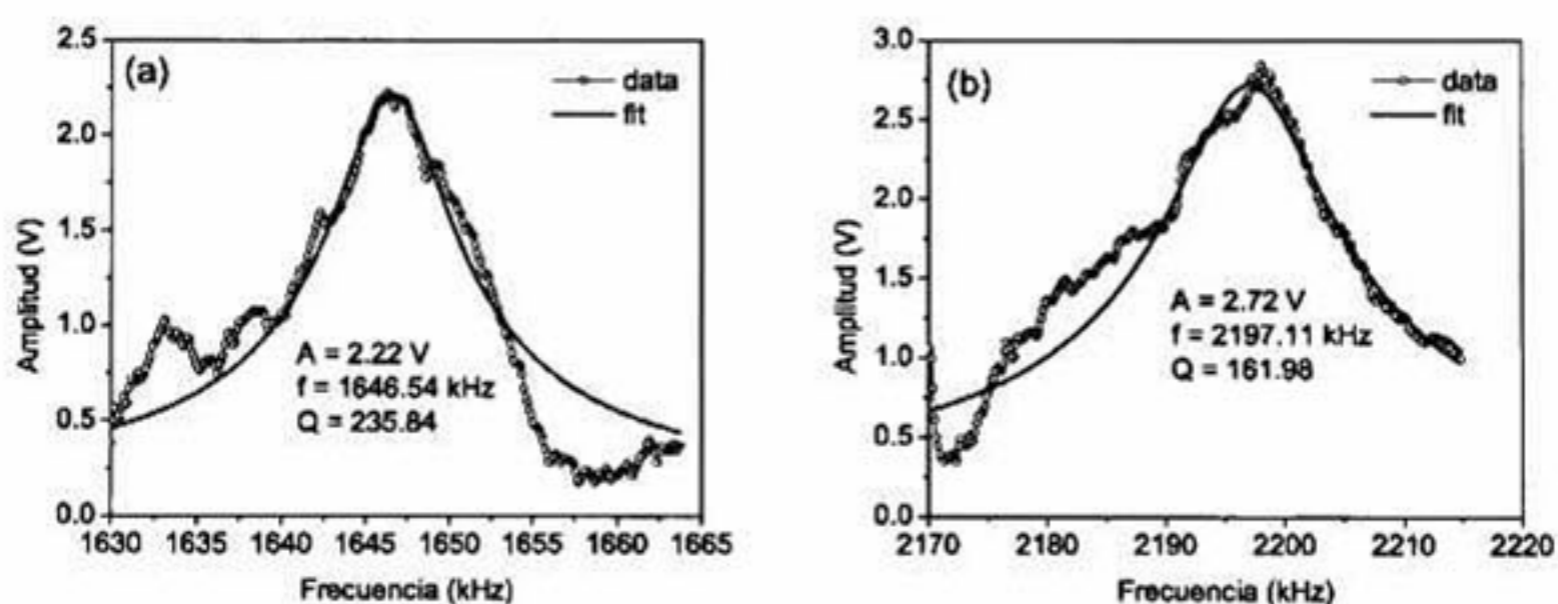


Figura 5.10 Espectros de frecuencia de resonancia en contacto para el modo flexión seis (a) y siete (b). La línea sólida indica el ajuste del modelo de oscilador armónico simple [55] a los datos experimentales.

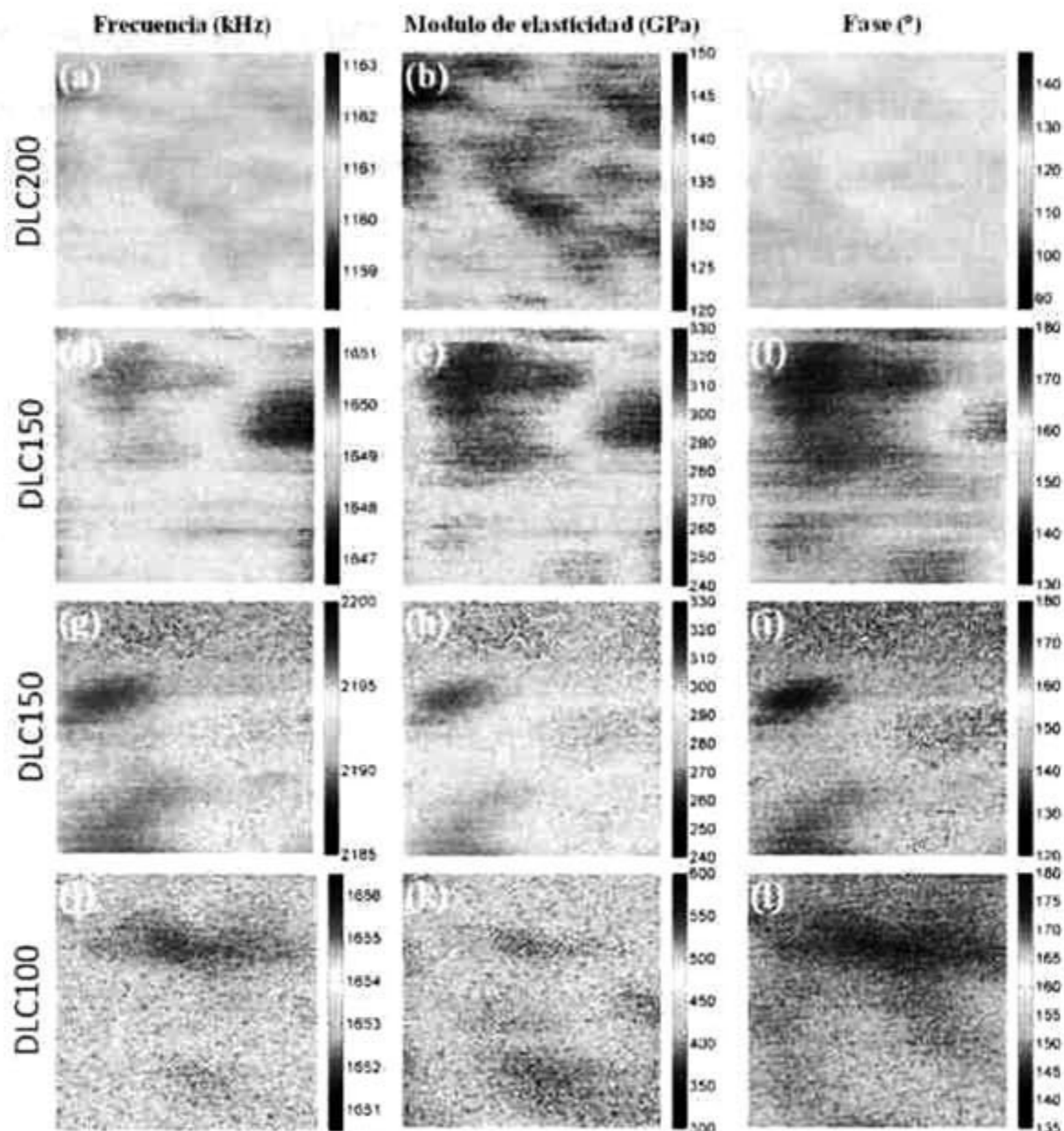


Figura 5.11 Resultados del análisis RT-AFM para las tres películas bajo estudio. (a, b y c) son los resultados para la película DLC200 a frecuencia de resonancia experimental de ~1161 kHz, (d, e y f) son resultados para la película DLC150 a ~1649 kHz y (g, h e i) para ~2195 kHz. (j, k y l) son resultados para la muestra a frecuencia de resonancia experimental de ~1654 kHz.

5.1.5 Relación de las propiedades nano-mecánicas con la estructura

La Figura 5.12 resume las propiedades mecánicas ($E_{\text{película}}$ y $H_{\text{película}}$) obtenidas por Nanoindentación, la fracción de enlaces sp^3 desde análisis angular XPS para el C1s, y los corrimientos en frecuencia de resonancia en contacto obtenidos por RT-AFM. Como se observa, las propiedades mecánicas, la interacción de la unión punta-muestra, y la estructura de las películas DLC están íntimamente ligadas.

El incremento en la fracción de enlaces desde 33.3% hasta 40.8% como la energía del ión disminuye muestra que la película DLC100 tiene una estructura con mayor rigidez lo cual mejora sus propiedades mecánicas. Cuando la punta del cantiléver AFM explora la superficie de las muestras,

esta detecta variaciones locales en rigidez. Estas variaciones locales llamadas heterogeneidades, son debido a disposiciones atómicas desiguales que implican variaciones en el número de coordinación. Los cambios en el número de coordinación provocan la existencia de regiones rígidas y suaves asociadas con el módulo de elasticidad. La presencia de estas heterogeneidades en la red de carbono amorfo podría estar asociada con aspectos energéticos del plasma durante el crecimiento de las películas debido a las altas energías usadas. Un factor clave durante el proceso de depósito, responsable de estabilizar una fase particular, es la presencia de esfuerzos, los cuales pueden ser intrínsecos ó atómicos.

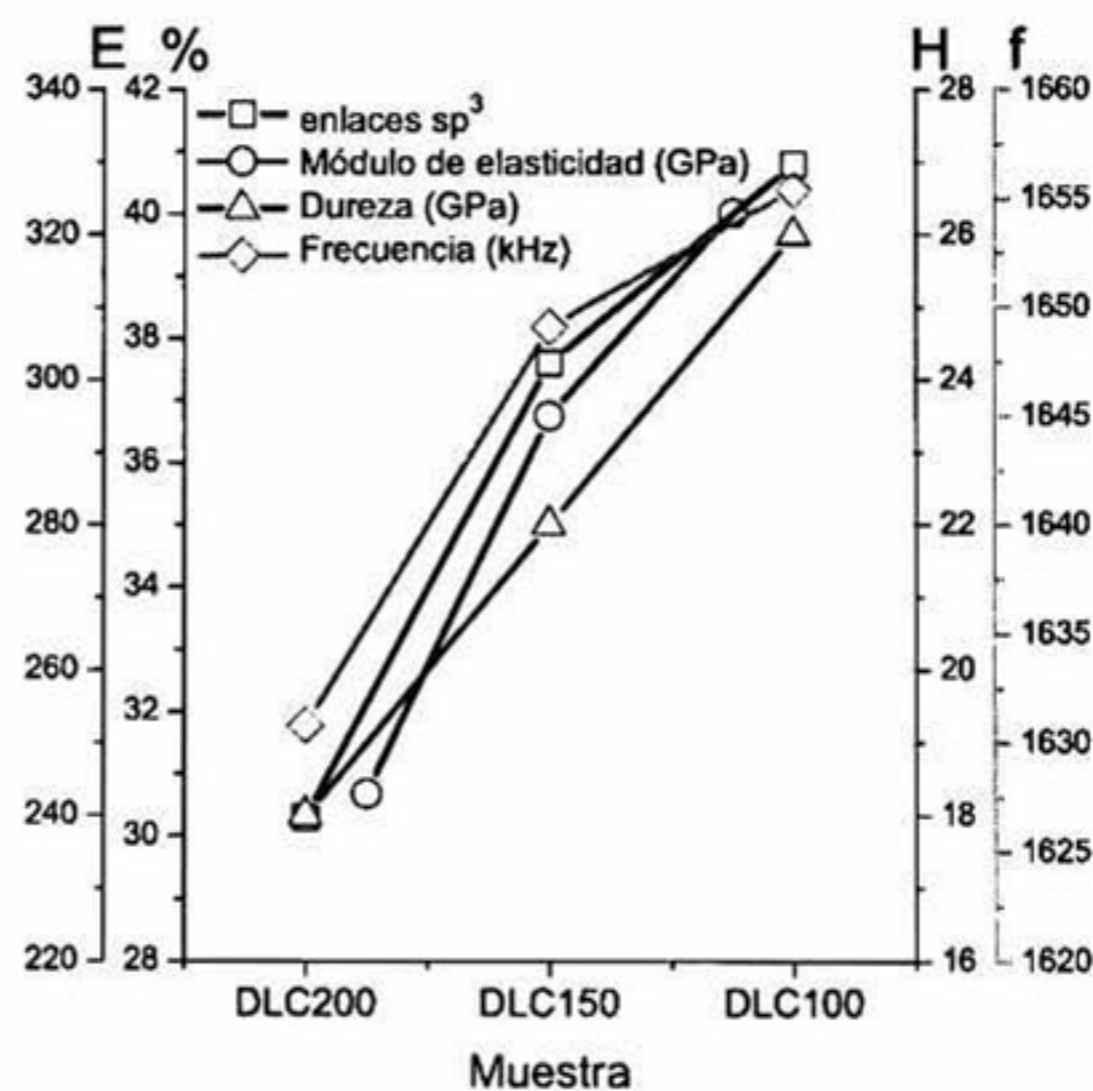


Figura 5.12 Relación entre propiedades mecánicas ($E_{\text{película}}$ y $H_{\text{película}}$), el corrimiento de la frecuencia de resonancia del contacto punta-muestra ($frec \rightarrow k_N \rightarrow E$) y la estructura (enlaces de carbono con hibridación sp^3).

Los esfuerzos intrínsecos son debidos a eventos de suplantación los cuales producen densificación local y esfuerzos compresivos [64]. Robertson *et al.* [65] propuso un modelo de suplantación del ión de carbono para explicar el crecimiento de las películas DLC; donde los iones incidentes con energía suficiente penetran la superficie de la película en crecimiento. Estos iones entran intersticialmente en posiciones sub-superficiales e incrementan la densidad local formando enlaces sp^3 . Los iones con menor energía no

penetran la superficie y estos solamente se pegan a la superficie formando enlaces sp^2 . Sin embargo, los iones solo necesitan una energía limitada (energía umbral) para penetrar la superficie, si esta energía es excedida, se disipará como un pico térmico y un fenómeno de relajación tomará lugar disminuyendo la densidad local y como consecuencia inhibiendo la formación de la fase sp^3 . Los esfuerzos atómicos están asociados a la incompatibilidad local que los sitios sp^3 sienten en un ambiente rico en sp^2 . El comportamiento observado para las películas DLC en este trabajo puede ser debido a la combinación de: cambios en la densidad local y esfuerzos atómicos. Entonces, la distribución de frecuencias de resonancia (ó módulo de elasticidad) sobre la superficie de las películas está relacionada a la densidad de dominios ricos en enlaces sp^3 y dominios ricos en enlaces sp^2 , es decir, las áreas con frecuencias de resonancia más altas corresponden a zonas con mayor densidad de enlaces sp^3 .

La Figura 5.13 muestra la comparación de la película DLC150 con reportes experimentales previos. Los círculos grises son valores reportados por Schultrich *et al.* [66] y son además mostrados por Ferrari *et al.* [19]. El símbolo cuadrado color verde es el valor obtenido por Ferrari usando la técnica de Surface Brillouin scattering. El símbolo de diamante es el valor para el módulo de elasticidad obtenido por Nanoindentación y el número de coordinación obtenido por ARXPS en este trabajo para la película DLC150. Las líneas horizontales (azul y roja) corresponden a los valores de módulo de elasticidad obtenidos desde los mapas de módulo de la Figura 5.8 desde RT-AFAM. Para obtener la diferencia en número de coordinación promedio entre regiones rígidas (color rojo) y suaves (color azul), cruzamos nuestros datos con la línea del módulo de elasticidad del ajuste lineal hecho por Ferrari. Se observa una diferencia en el número de coordinación de 0.15 entre zonas rígidas ($E=325$ GPa) y las regiones suaves ($E=250$ GPa).

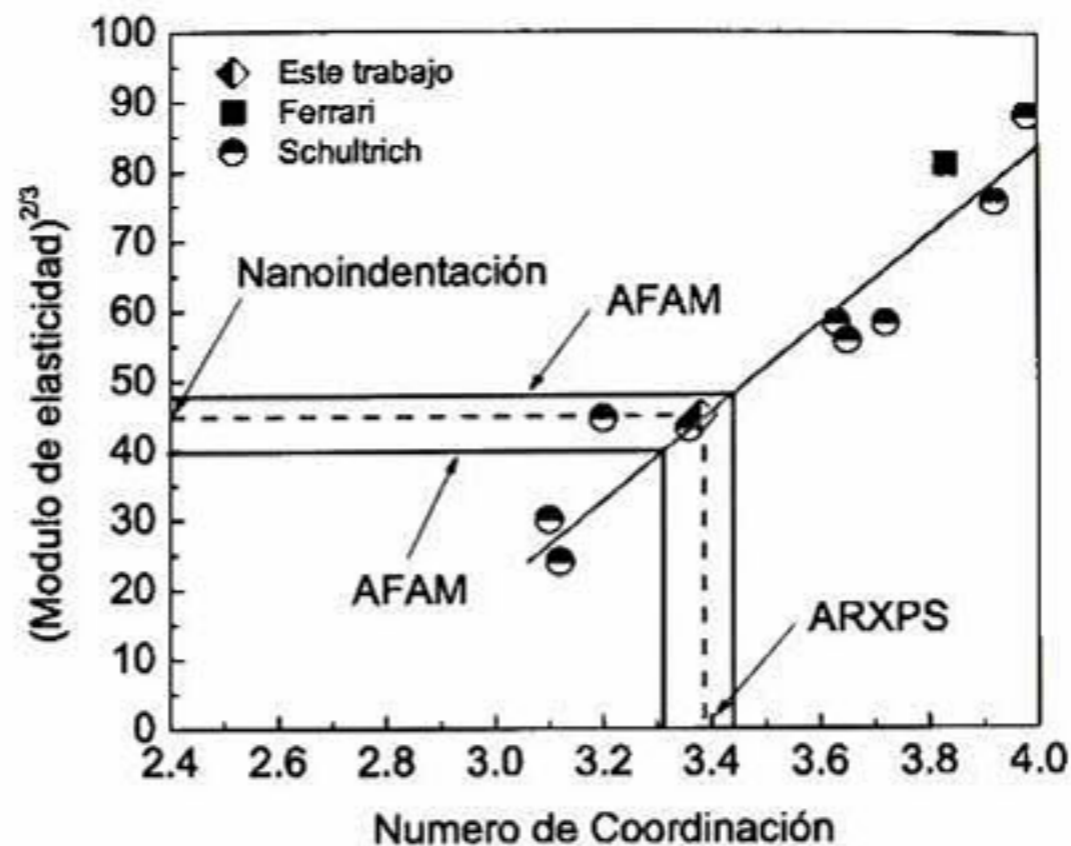


Figura 5.13 (Módulo de elasticidad)^{2/3} versus coordinación atómica promedio para diferentes películas DLC. El símbolo de diamante vacío es el dato para la película DLC150, los otros datos son obtenidos desde Ferrari *et al.* [19] y Schultrich *et al.* [66].

5.2 Películas CNx

5.2.1 Espectroscopia de dispersión Raman

La Figura 5.14 muestra los espectros de dispersión Raman para las siete películas bajo estudio, estos espectros tienen la forma característica de películas CNx cuando se miden con longitud de onda de 514 nm, como puede ser verificado por los espectros presentados por Ferrari *et al.* [67]. Se identifican dos bandas asociadas a grafito (banda G) y a desorden (banda D) en la región desde 800 cm⁻¹ a 2000 cm⁻¹. Estos espectros experimentales se ajustaron con formas de línea Voigh (para la banda D) y Breigh-Wigner-Fano, BWF (para la banda G). La literatura [67] [68] sugiere usar formas de línea Lorentzianas para la banda D, sin embargo, debido a que la forma de línea Lorentziana no ajusta bien por debajo de 1000 cm⁻¹, se utilizó una forma de línea Voigh. Se realizó un ajuste simultáneo para todos los espectros con el objetivo de disminuir el número de variables a ajustar, el software que se utilizó fue el AAnalyzer [57]. La asimetría para la banda G fue de -11.5 y la posición fue de 1584 cm⁻¹. Para la banda D, la posición fue de 1391 cm⁻¹. Las proporciones ID/IG fueron de 1, 1.24, 1.1, 1 para 1CNx, 2CNx, 3CNx y 4 CNx respectivamente. Para las películas (5, 6 y 7) CNx la proporción fue de 1.

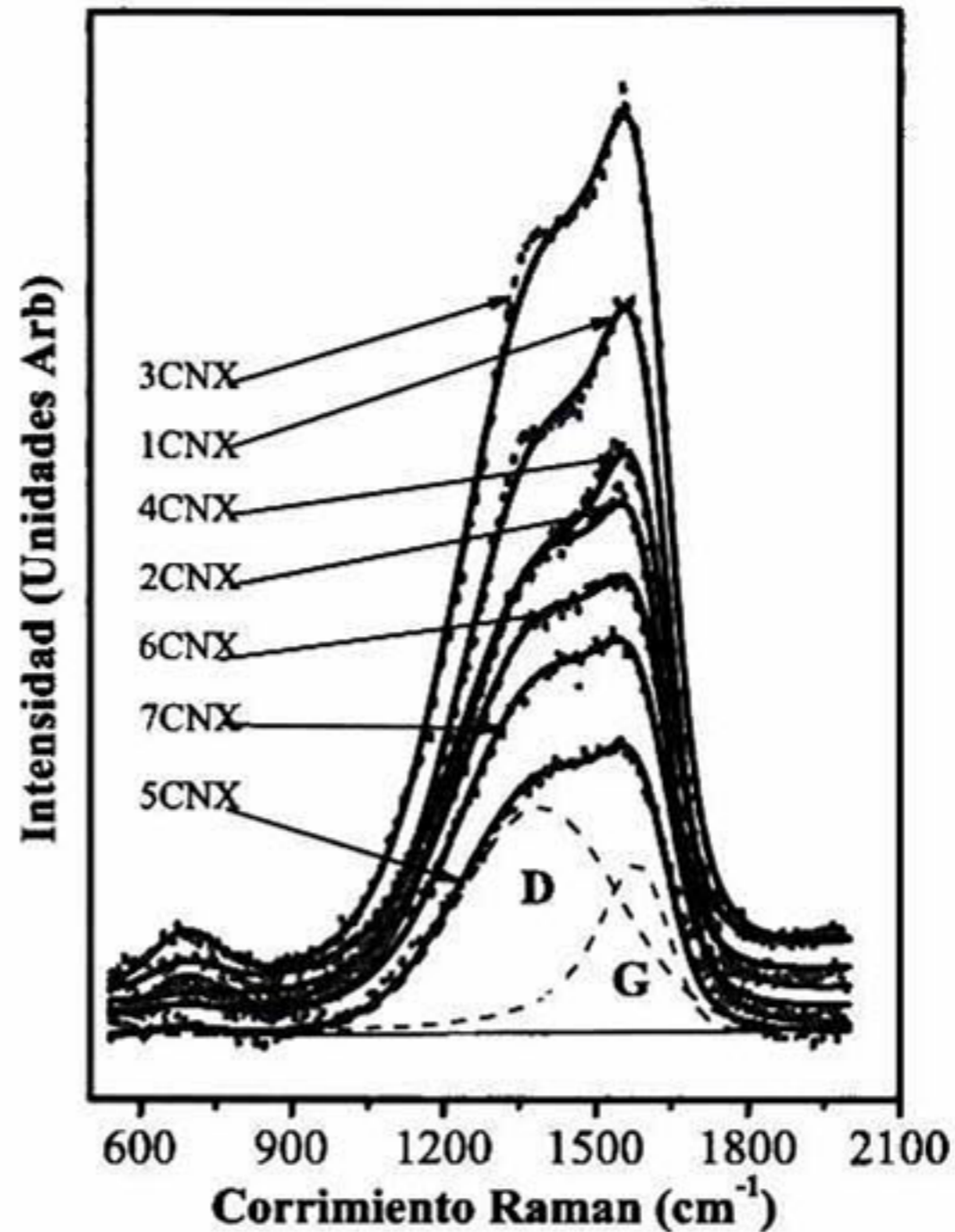


Figura 5.14 Espectros de dispersión Raman para todas las películas CNx.

Como se observa, estas relaciones de intensidad muestran muy ligeras variaciones, esto debido a que los cambios en la fracción de nitrógeno en la mezcla argón-nitrógeno varía en pasos muy pequeños (1%). El comportamiento de I_D/I_G y la posición de la banda G corresponde de acuerdo al modelo propuesto por Ferrari, Rodil y Robertson [67] a películas a-CNx. De acuerdo al modelo, estas películas están constituidas con ~20% de nitrógeno con enlaces sp^3 entre carbono y nitrógeno. El resto de los enlaces puede corresponder a hibridaciones sp^2 entre átomos de carbono-carbono ó carbono-nitrógeno. La fracción atómica de nitrógeno $[\%at.N/(\%at.N+\%at.C)]$ de cada película es enlistada en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2 Porcentaje de nitrógeno en gas, dureza y fracción atómica de nitrógeno en cada película CNx bajo estudio.

Nombre	N ₂ en gas	Dureza (GPa)	% at de N (EDS)
1CN _x	13%	9.6	10.1
2CN _x	14%	12	10.2
3CN _x	15%	21	11.4
4CN _x	16%	20.6	11.9
5CN _x	17%	13	13.3
6CN _x	18%	16.3	12.7
7CN _x	19%	11	11.3

5.2.2 XPS

La Figura 5.15 muestra los espectros XPS de alta resolución para el carbono y nitrógeno. La configuración de enlaces químicos se obtuvo por deconvolución de los espectros a través de ajuste de picos de los datos experimentales. El mejor ajuste para C 1s y N 1s resultó en cuatro y tres gaussianas, respectivamente. Los picos para C 1s están a energía de enlace de 284.8 eV, 285.6±0.07 eV, 287±0.3 eV y 288.9±0.2 eV, los cuales están asignados a carbono-carbono en configuración sp² C, nitrógeno-carbono en configuración sp² CN, nitrógeno-carbono en configuración sp³ CN y oxígeno-carbono, respectivamente. Estas asignaciones y valores de energía de enlace para C 1s están de acuerdo con estudios recientes de nitruro de carbono[16] [35].

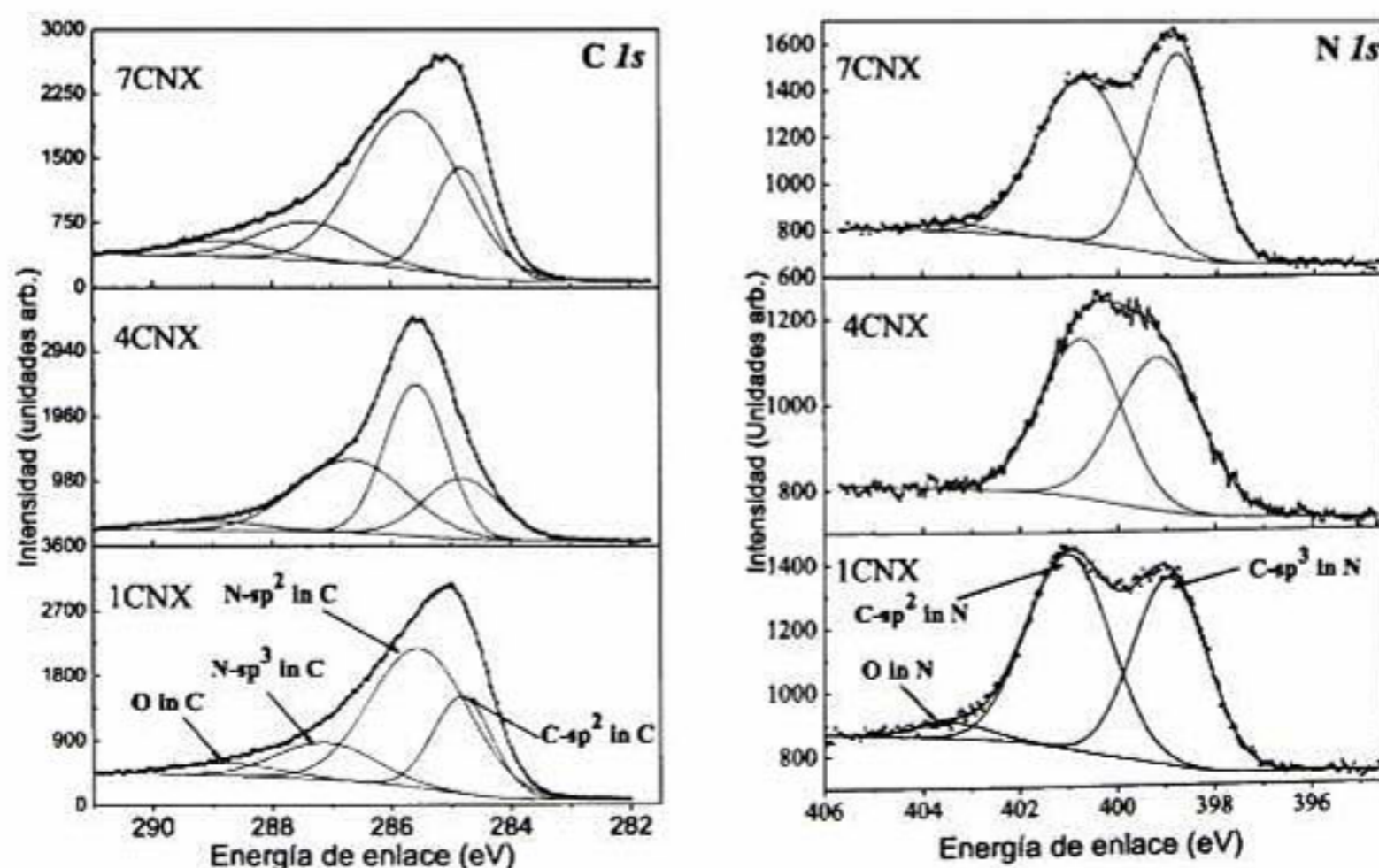


Figura 5.15 Espectros XPS de alta resolución para el C 1s (izquierda) y N 1s (derecha) de películas CNx.

La asignación de picos de sp^2 CN y oxígeno-carbono (CO) está de acuerdo con estudios previos de nitruro de carbono [35] [27]. Otros autores [69] han asignado el pico a 287 eV (sp^3 CN) a enlaces de carbono-nitrógeno en aglomerados cristalinos de la fase β - C_3N_4 . Sin embargo, la fase tipo β - C_3N_4 requiere un contenido atómico de nitrógeno en la película de 57%. Esto sugiere que la asignación de energía de enlace para la fase tipo β - C_3N_4 no es posible para las películas de este trabajo. Por otro lado, la deconvolución del N 1s resultó en tres picos gaussianos a energía de enlace de 398.9 ± 0.1 eV, 400.8 ± 0.1 eV y 403 ± 0.1 eV. Estas energías de enlace están asignadas a carbono-nitrógeno en configuración sp^3 CN, carbono-nitrógeno en configuración sp^2 CN y oxígeno-nitrogeno (NO), respectivamente. Las energías de enlaces de nuestras películas son similares a otros reportes de películas de nitruro de carbono [35]. La Tabla 5.3 resume las posiciones de los picos (energías de enlace) y las contribuciones de área de los tipos de enlace desde los ajustes a los espectros XPS. Se observa que las fracciones de área de los enlaces sp^3 CN para C 1s y N 1s de la película 4CNx incrementa y las fracciones de área de los enlaces sp^2 CN y sp^2 C disminuye para la misma muestra, esto con respecto a las películas 1CNx y 7CNx.

Tabla 5.3 Energías de enlace y fracciones de área de los diferentes tipos de enlace presentes en los espectros de C 1s y N 1s desde la Figura 5.15.

Nombre	Recuperación elástica	Módulo de elasticidad (GPa)	C 1s			N1s	
			sp^2 C	sp^2 C-N	sp^3 C-N	sp^3 C-N	sp^2 C-N
1CNx	72%	112.5	28.96	55.82	15.22	44.37	51.88
2CNx	75%	127.2					
3CNx	94%	187.2					
4CNx	93%	184.5	24.65	40.49	34.86	50.57	49.43
5CNx	78%	128.4					
6CNx	84%	163					
7CNx	73%	117.4	28.03	57.91	14.06	45.7	52.23

5.2.3 Nanoindentación

La Figura 5.16 compara la respuesta de las películas CNx bajo pruebas de Nanoindentación a cargas de 1250 μN . La diferencia más importante de estas películas es la recuperación elástica. De acuerdo a Hellgren *et al* [34] y Broitman *et al* [70], películas de nitruro de carbono depositadas por la técnica de erosión catódica presentan diferentes tipos de respuesta elástica dependiendo de la estructura que estas presentan. Películas con estructura tipo fullereno muestran valores de recuperación elástica superior al 85% cuando son sujetas a pruebas de Nanoindentación, mientras películas CNx con estructura amorfa presentan valores de recuperación elástica ~75% o menores.

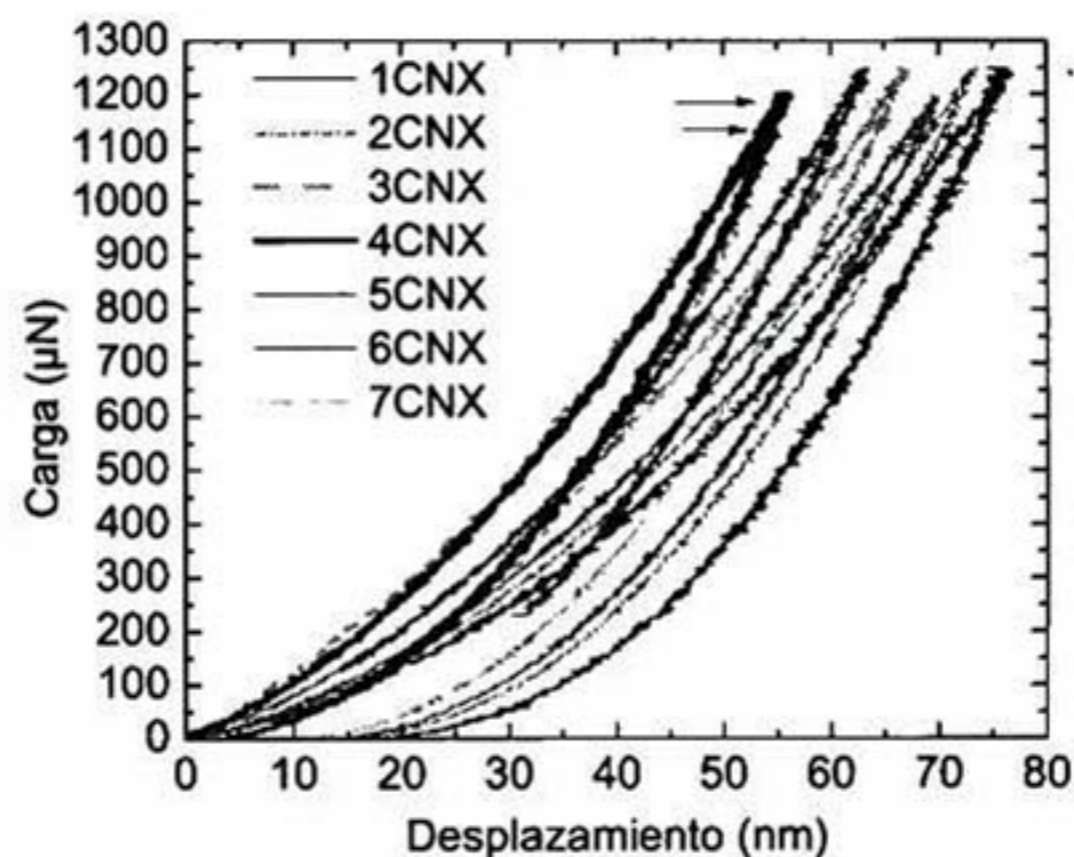


Figura 5.16 Curvas carga-desplazamiento para las películas CNx obtenidas por pruebas de Nanoindentación.

La recuperación elástica se obtiene a partir de las curvas carga-desplazamiento de las pruebas de Nanoindentación, y está definida como:

$$\text{Ecuación 5.2} \quad R(\%) = \frac{d_{\max} - d_{\text{res}}}{d_{\max}} \times 100$$

Donde d_{\max} es el desplazamiento a la carga máxima y d_{res} es el desplazamiento residual después de remover la carga. La Figura 5.17 muestra las variaciones en recuperación elástica para las películas 1CNx-7CNx. Las películas desde 1CNx hasta 3CNx presentan un rápido

incremento en recuperación elástica desde ~70% hasta 94%, respectivamente. Películas con valores de recuperación elástica $R(\%) \sim 70\%$ son características de películas de nitruro de carbono con estructura amorfa [34]. Sin embargo, las películas CNx que muestran valores de recuperación elástica de por encima del 90% se dice que son valores típicos de películas de nitruro de carbono con estructura tipo fullereno. Es este trabajo las películas 3CNx y 4CNx presentaron valores de recuperación elástica de ~94% y ~92% respectivamente.

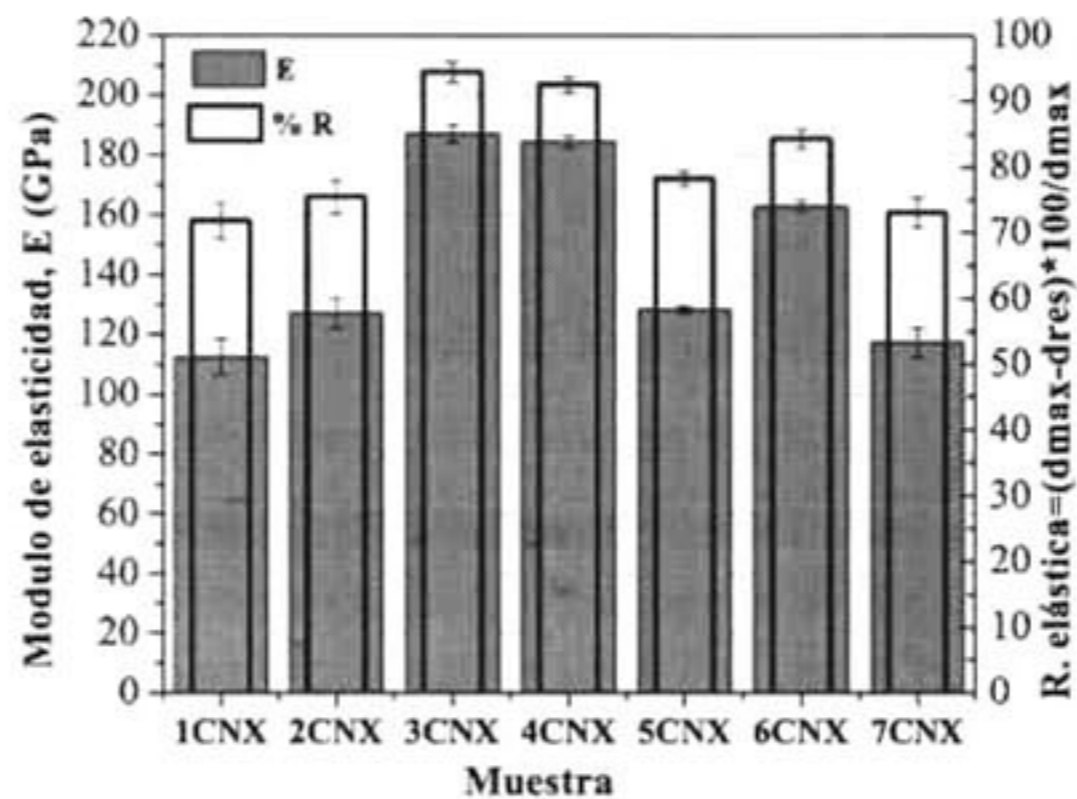


Figura 5.17 Módulo de elasticidad reducido obtenido con el método de Oliver y Pharr [71] y recuperación elástica obtenido de curvas carga-desplazamiento para las películas CNx bajo estudio.

Las películas CNx tipo fullereno se caracterizan por tener una estructura que es una combinación de anillos hexagonales y pentagonales, donde sus planos están curvados y tienen intersecciones. Usualmente, este tipo de películas presentan valores de recuperación elástica superiores al 85% y altas propiedades mecánicas [69] [34]. Desde las películas 5CNx hasta la 7CNx la recuperación elástica disminuye gradualmente hasta ~80% o menos, mostrando nuevamente el comportamiento típico de películas con estructura amorfa. Los valores de recuperación elástica más altos fueron para las películas 3CNx y 4CNx que tienen contenidos de nitrógeno de 11.4at.% y 11.9at.%, respectivamente. La Figura 5.17 además muestra los valores de módulo de elasticidad reducido (E), estos valores son obtenidos

de las curvas carga-desplazamiento aplicando el método de Oliver y Pharr [71]. Los valores más altos están en ~185 GPa para las películas 3CNx y 4CNx. Los valores de dureza son 9.6 GPa, 12 GPa, 9.6 GPa, 21 GPa, 20.6 GPa, 13 GPa, 16.5 GPa y 11 GPa para 1CNx, 2CNx,...,7CNx, respectivamente. El alto módulo de elasticidad y la alta recuperación elástica de las películas 3CNx y 4CNx indican que estas películas pueden tener estructuras tipo fullereno, además, de acuerdo a los resultados de XPS, la película 4CNx tiene una considerable fracción de enlaces sp^3 de carbono-nitrogeno con respecto a las películas 1CNx y 7CNx, sugiriendo que el incremento en enlaces sp^3 de carbono-nitrógeno mejora las propiedades mecánicas.

5.2.4 Nano-tribología-Microscopia de fuerza de fricción

5.2.4.1 Cálculo de la constante de resorte k_z del cantiléver AFM

Para obtener resultados cuantitativos de la fuerza de fricción como una respuesta del material a la carga aplicada, es necesario conocer de forma precisa la constante de resorte k_z del cantiléver. Para conocer la constante de resorte del cantiléver, es necesario conocer los parámetros geométricos y considerar, la anisotropía del silicio mono-cristalino del cual está hecho el cantiléver y una geometría realista del cantilever. El método que se utilizó en este trabajo es un método dinámico el cual fue previamente reportado por Espinoza-Beltrán et al [22] [56]. El procedimiento consiste en obtener las frecuencias de resonancia en vibración libre del cantiléver y a partir de estas determinar los parámetros geométricos. El cantiléver que se utilizó en este trabajo es un Multi75DLC de la marca BudgetSensor con las siguientes dimensiones nominales: longitud ($225 \pm 25 \mu\text{m}$), ancho medio ($28 \pm 5 \mu\text{m}$), espesor ($3 \pm 1 \mu\text{m}$) y constante de resorte en el rango de 1 a 7 N/m. Como se mencionó anteriormente, las consideraciones importantes son anisotropía del silicio mono-cristalino, geometría trapezoidal, el final de la viga es triangular e inclinación del cantiléver relativo a la superficie de la muestra. El método utiliza un procedimiento iterativo para minimizar el error entre frecuencias calculadas y experimentales. Considerando variaciones en

los parámetros geométricos relevantes (longitud, ancho mayor, ancho menor y espesor) e iniciando desde las dimensiones que da el fabricante, es posible obtener dimensiones efectivas del cantiléver. Se obtuvieron tres frecuencias de resonancia experimentales excitando el cantiléver a través de un transductor piezoeléctrico en el cual está montado el cantiléver. Las frecuencias experimentales fueron: $f_1=71.05$ kHz, $f_2=444.40$ kHz y $f_3=1245.0$ kHz. Las frecuencias de resonancia calculadas por análisis de elemento finito fueron: $f_1= 70.59$ kHz, $f_2=444.27$ kHz y $f_3=1245.70$ kHz, con los siguientes parámetros geométricos efectivos del cantiléver: longitud $248.04 \mu\text{m}$, ancho mayor $38.05 \mu\text{m}$, ancho menor $23.56 \mu\text{m}$, espesor $3.07\mu\text{m}$ y constante de resorte de 2.47 N/m. Usando los datos calculados para el cantiléver AFM y la metodología propuesta por Ruan y Bhushan [72] es posible determinar el coeficiente de fricción.

5.2.4.2 Resultados de microscopia de fuerza de fricción

La Figura 5.18 (izquierda) muestra los resultados de fuerza de fricción versus carga aplicada de las películas 1CNx, 3CNx, 4CNx y 7CNx. Para obtener el coeficiente de fricción, se realiza un ajuste lineal a los datos experimentales, donde la pendiente da el coeficiente de fricción (CoF). Los resultados de coeficiente de fricción para todas las películas CNx se muestran en la Figura 5.18 (derecha).

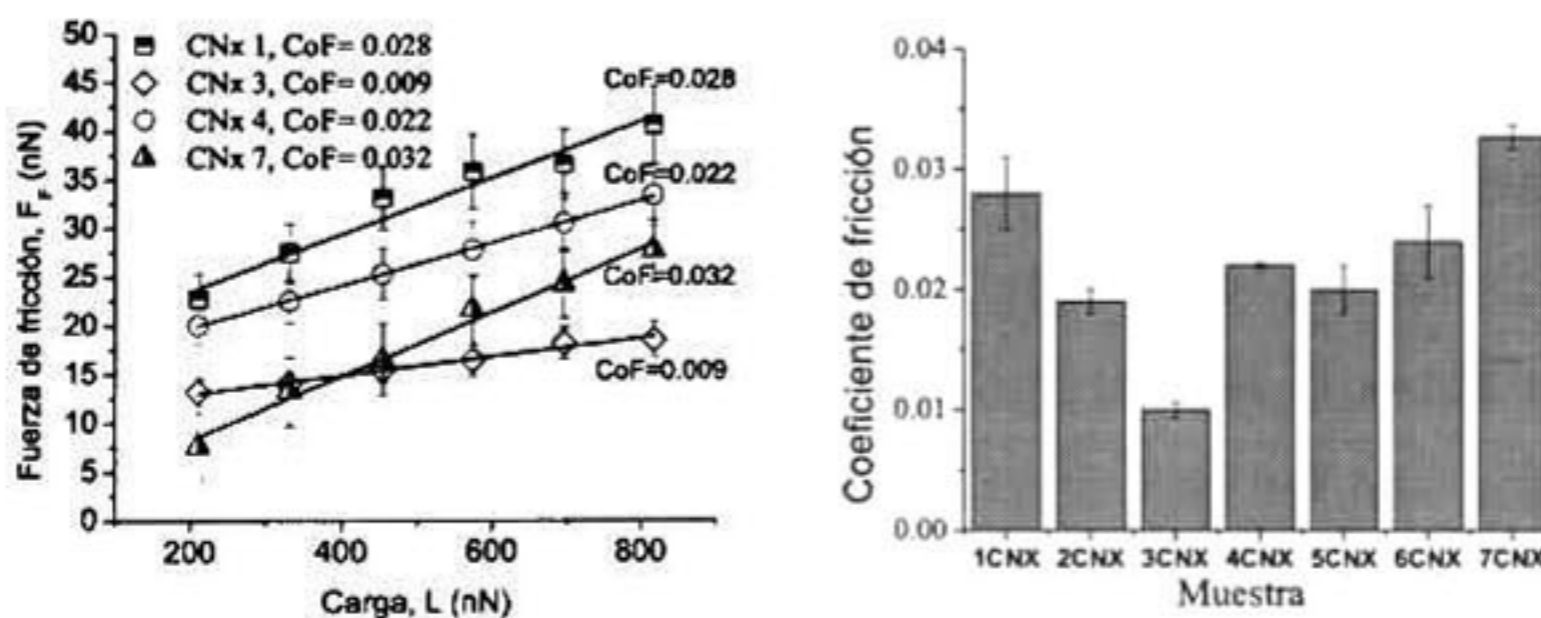


Figura 5.18 Fuerza de fricción de películas CNx como una respuesta de la carga aplicada (izq), la pendiente indica los valores de coeficiente de fricción. Valores de coeficiente de fricción para todas las películas CNx bajo estudio (der) El experimento se realizó con un microscopio de fuerza atómica en modo de fuerza de fricción.

Las películas de nitruro de carbono con estructura tipo fullereno, 3CNx y 4CNx, muestran una disminución en el coeficiente de fricción, análisis de XPS indican un aumento en la fracción de enlaces sp^3 CN para estas películas mientras pruebas de Nanoindentación indican que estas películas tienen el más alto módulo de elasticidad y la más alta recuperación elástica. Por otro lado, las muestras 5CNx, 6CNx y 7CNx muestran un gradual incremento en el coeficiente de fricción combinado con una disminución en el módulo de elasticidad y recuperación elástica, probablemente relacionado a una reducción de la fracción de enlaces sp^3 carbono-nitrógeno en la película como se indica en la Tabla 5.3. Investigaciones previas de nitruro de carbono han reportado que las excepcionales propiedades mecánicas y el comportamiento de películas tipo fullereno está condicionado por su estructura. Neidhardt y Hultman [69] reportaron que la causa más probable para la deformación de los planos grafenos en nitruro de carbono con estructura tipo fullereno es debido a defectos pentagonales y en menor grado a los defectos Stone-Wales. La formación de defectos pentagonales y curvatura de los planos grafenos está ligada a las especies precursoras que no solamente hacen el crecimiento de la estructura de la película más complicado, sino que además afectan la estructura final de la películas [73] [74]. La interacción química del nitrógeno con el blanco de carbono forma una mezcla de especies C_xN_y sobre la superficie durante el proceso de erosión catódica. Estas especies formadas son eventualmente eyectadas desde la superficie del blanco hacia el sustrato por el flujo de iones argón-nitrógeno y entonces la mayoría de las especies que se depositan sobre el sustrato son átomos de carbono, iones de carbono y nitrógeno y especies CN, las cuales son las precursoras de las películas CNx. Tales precursores actúan como bloques de crecimiento en la evolución de la estructura tipo fullereno en películas CNx [75]. Basado en los resultados de XPS y en los argumentos antes mencionados, la disminución de las contribuciones sp^2 C y sp^2 CN y el incremento de las contribuciones sp^3 CN puede ser debido a defectos de doble pentágonos que son energéticamente más favorables que

un solo defecto pentagonal, llevando a estructuras más resistentes a la deformación y a la mejora de las propiedades mecánicas.

5.3 Películas ultra-delgadas DLC y H-DLC

5.3.1 ARXPS

La Figura 5.19 muestra los espectros XPS del C 1s para las películas con espesores ~1.5 nm. Se observan tres principales contribuciones para el espectro de C 1s in la muestra FCA (Figura 5.19 a): un pico a 283.3 eV asociado a enlaces carbono-silicio (SiC) [16], otro pico a 284.4 eV asociado a átomos de carbono con hibridación sp^2 y otro pico más a 285.2 eV asignado a átomos de carbono con hibridación sp^3 . Estas asignaciones están de acuerdo con reportes previos por otros autores [16] [76] [77]. El espectro de C 1s para la película metano (H-DLC) se muestra en la Figura 5.19 b, de la misma manera que en la película FCA, este espécimen mostró tres principales características: SiC (283.3 eV), sp^2 C (284.4 eV) y otra señal a 284.9 eV. El ultimo pico a 284.9 eV ha sido previamente asignado a enlaces carbono-carbono con hibridación sp^3 [78]. Sin embargo, en nuestros resultados se observa que existe una diferencia de al menos 0.3 eV entre la película FCA y la película metano para este pico (ver Figura 5.19). Esto sugiere que el hidrogeno tiene un efecto significativo en la red de carbono de las películas DLC depositadas bajo atmosfera de hidrocarburos, lo cual causa un corrimiento en energía de enlace, este efecto también fue observado por Schafer *et al* [79]. Así, nosotros solo llamamos al pico localizado a 289.4 eV como Grafito 2 (G2) debido a que este pico tiene un corrimiento asociado con el contenido de hidrogeno dentro de la película.

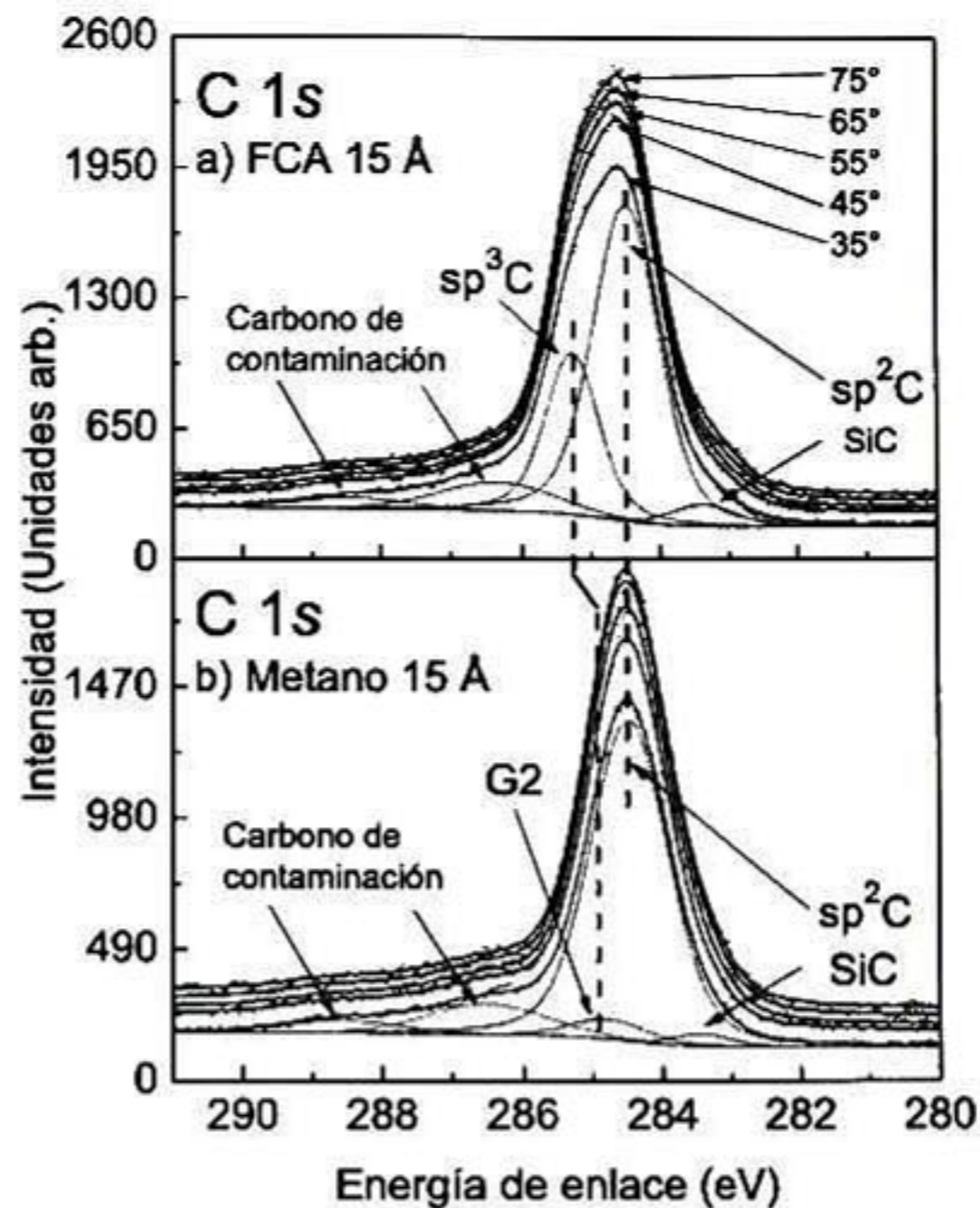


Figura 5.19 Espectros de XPS del C 1s para las películas FCA (a) y metano (b) con espesores ~1.5 nm. El pico G2 se discute en el texto.

Tabla 5.4 Energías de enlace para el C 1s de las películas de carbono tipo diamante con espesores de ~1.5 nm depositadas filtrado de alta corriente (FCA) y por plasma en atmosfera de etano y metano.

Pico de carbono, C 1s			
	FCA	Etano	Metano
SiC	283.3	283.3	283.3
Grafito 1	284.4 (sp ²)	284.4	284.4
Grafito 2	285.2 (sp ³)	284.9	284.9
C contaminación 1	286.4	286.4	286.4
C contaminación 2	288.4	288.4	288.4

La Tabla 5.4 resume las energías de enlace de cada contribución al espectro de C 1s para las películas FCA, etano y metano con espesores de ~1.5 nm. La Figura 5.20 (a, b y c) muestra la dependencia con el ángulo de apertura de las tres principales contribuciones al espectro de C 1s para las películas FCA, etano y metano. Para la película etano, la componente sp² tiene casi el mismo comportamiento que la componente G2, indicando que sus perfiles de profundidad son similares. Para la película metano, la

componente sp^2 es ligeramente menor en el volumen que en la superficie. La película FCA muestra una fuerte concentración de enlaces sp^3 en el volumen y esta disminuye para ángulos rasantes, indicando que la componente sp^3 representa una mayor concentración dentro de la película y que la componente sp^2 está mayormente en la superficie. La gran pendiente relativa de la componente asociada a SiC indica que esta señal proviene de una ubicación más profunda dentro de la película que las componentes sp^2 y (G2 ó sp^3).

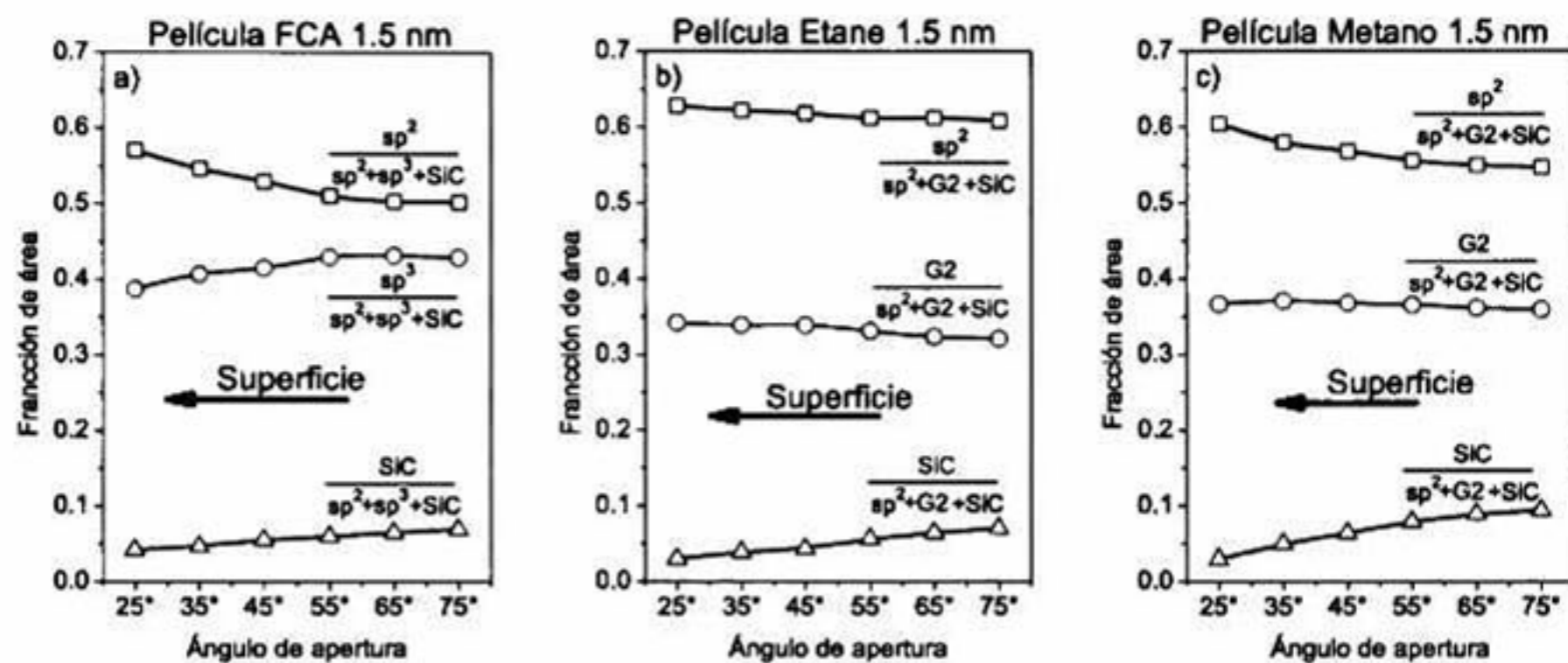


Figura 5.20 Dependencia con el ángulo de apertura de las tres principales contribuciones al espectro de C 1s de las películas con espesores de ~1.5 nm, a) película FCA, b) película etano, c) película metano.

5.3.2 Micro-tribología-TI-950 Triboindentador

Antes de desarrollar los experimentos de fricción-desgaste sobre las películas DLC, se calculó el radio de curvatura de la punta del nano-indentador como es propuesto por Villarubia [80]. El radio experimental calculado fue de $5.06 \pm 0.08 \mu\text{m}$, el cual es congruente con el valor que provee el fabricante ($5.02 \mu\text{m}$). La Tabla 5.5 muestra la presión de contacto promedio, para cargas de $10 \mu\text{N}$, $100 \mu\text{N}$ y $1000 \mu\text{N}$, ejercida por el indentador sobre la superficie de las películas DLC y H-DLC.

Tabla 5.5 Presión de contacto promedio calculada usando la Ecuación 4.3 para diferentes cargas. Los valores de módulo de elasticidad son 344 GPa, 300 GPa y 200 GPa para FCA, etano y metano, respectivamente. Las relaciones de Poisson se asumieron constantes en 0.3. El módulo de elasticidad y la relación de Poisson para el indentador de diamante son 1044 GPa y 0.07, estos valores son dados por el fabricante.

Presión de contacto promedio	FCA	Etano	Metano
Pm at 10 μ N (GPa)	1.2	1.1	0.9
Pm at 100 μ N (GPa)	2.6	2.4	1.9
Pm at 1000 μ N (GPa)	5.6	5.2	4.2

La Figura 5.21 despliega graficas de la evolución del coeficiente de fricción (μ) evaluado a cargas de 1000 μ N conforme el número de ciclos incrementa para cada película ultra-delgada bajo estudio. El coeficiente de fricción exhibe una etapa transitoria antes de llegar a un valor estable (el coeficiente de fricción evaluado a cargas de 10 μ N y 100 μ N muestran el mismo comportamiento). Durante la etapa transitoria, el coeficiente de fricción alcanza valores máximos de \sim 0.089, 0.079 y 0.078 para las películas etano, FCA y metano, y entonces, después del primer ciclo se alcanza la etapa estable. Este comportamiento también ha sido observado en experimentos de fricción-desgaste a macro-escala en películas DLC y algunos compuestos cerámicos de C-Ti-N-Cr [81]. En estos experimentos a macro-escala se argumentó que la etapa transitoria es debida a la formación de micro-estructuras por debajo de la superficie y entonces fenómenos de densificación dominan la fricción provocando un aumento en el coeficiente de fricción.

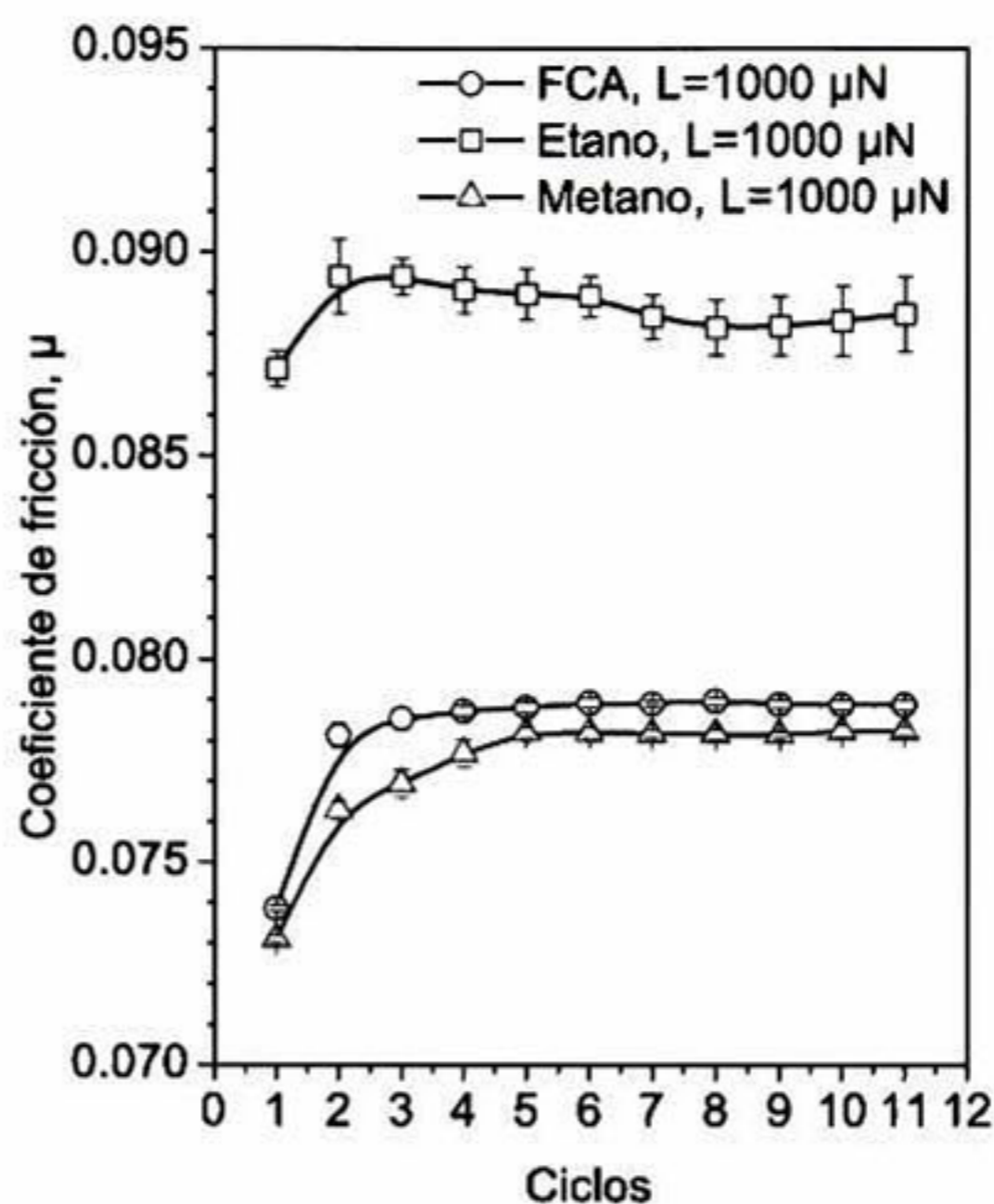


Figura 5.21 Coeficiente de fricción como una función del número de pasadas (ciclos) para las películas de carbono tipo diamante a carga de 1000 μN.

Otro posible escenario para explicar la etapa transitoria es que al inicio del deslizamiento la superficie esta pasivada debido a la humedad del ambiente. Después del segundo ciclo, se observa un aumento en el coeficiente de fricción, indicando que la superficie pasivante ha sido removida (probablemente el deslizamiento produce calentamiento localizado y evapora la humedad del ambiente). En este momento del deslizamiento, el coeficiente de fricción debería ir en aumento con el numero de ciclos (por ejemplo, la película FCA tiene una fuerte proporción de enlaces sp^3 y si la película pasivante fue removida, entonces los enlaces sigma del indentador de diamante interaccionarían con los enlaces sigma de la película), sin embargo se observa una etapa estable. Esto sugiere que un segundo fenómeno controla la etapa estable (interacción punta-material). Este segundo fenómeno puede ser una transformación desde sp^3 a sp^2 inducida por el calentamiento localizado y la presión ejercida, lo cual forma una película de transferencia controlada por enlaces sp^2 (enlaces asociado con

un bajo coeficiente de fricción). Este argumento de transformación esta soportado por experimentos recientes de fricción en películas DLC desarrollados por M'ndage-Pfupfu et al [82] Ellos desarrollaron un experimento in-situ de fricción apoyándose de espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS) para mostrar que el deslizamiento induce transformación desde sp^3 a sp^2 y que el contenido de sp^2 es proporcional al número de pasos de deslizamiento. Estudios de fricción en función de la velocidad de deslizamiento sobre películas DLC en el régimen de la nano-escala también han atribuido el bajo coeficiente de fricción a una transformación de fase y formación de una capa de transferencia controlada por la fase sp^2 [38].

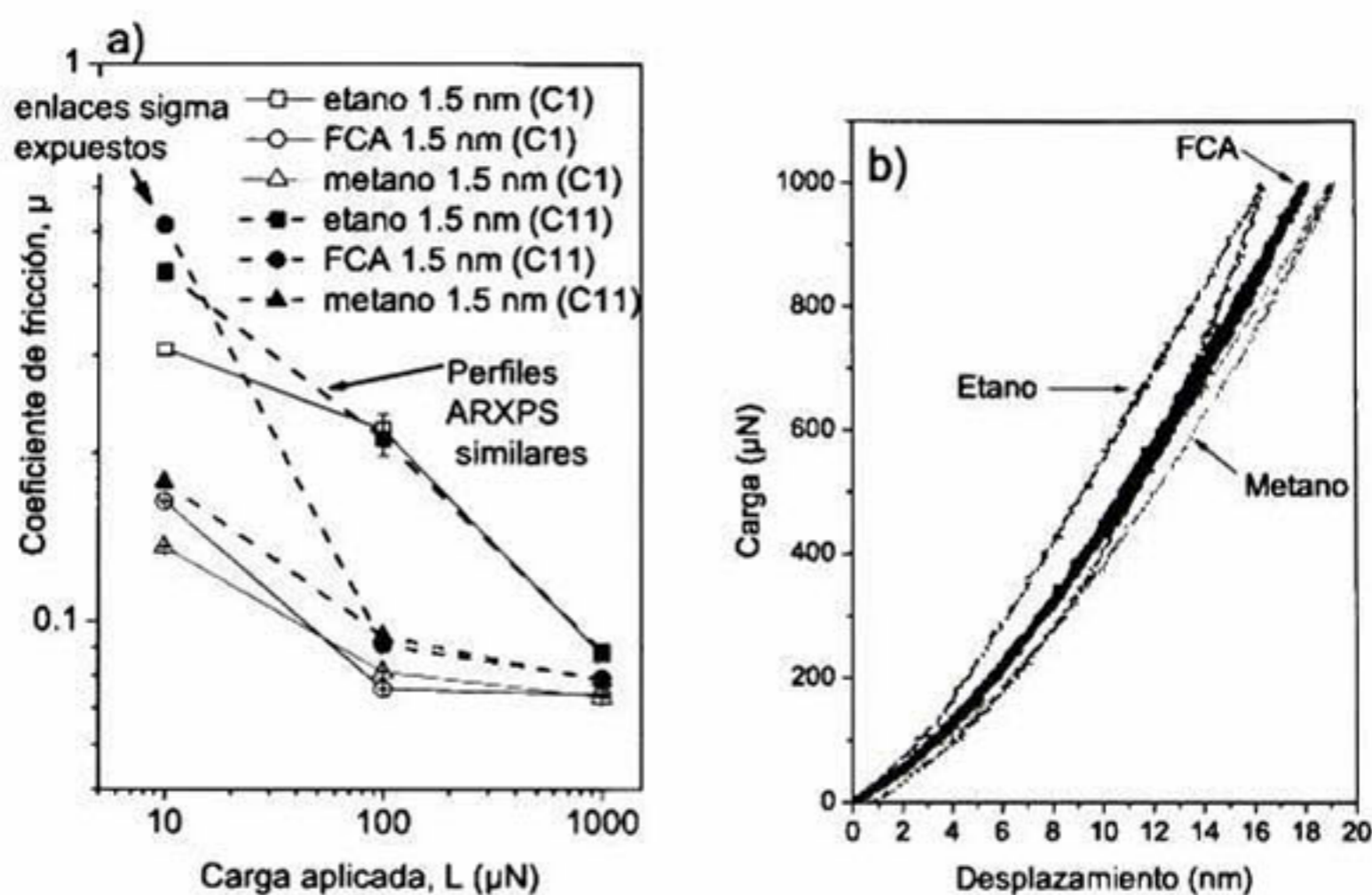


Figura 5.22 a) Valores de coeficiente de fricción como una función de la carga aplicada de las películas de carbono tipo diamante, b) curvas carga-desplazamiento para las películas bajo estudio a carga máxima de 1000 μN .

La Figura 5.22a muestra que el coeficiente de fricción disminuye conforme la carga incrementa para la etapa inicial (C1) y la etapa estable (C11) para las películas bajo estudio. Las películas de carbono tipo diamante hidrogenadas (etano y metano) presentan dos diferentes comportamientos en el coeficiente de fricción para la etapa estable (C11). La película etano tiene el coeficiente de fricción más alto independiente de la carga que fue utilizada. Análisis de ARXPS reveló que las componentes sp^2 y G2 (enlaces

sp^3 C con una posible contribución de enlaces sp^3 C-H) tienen perfiles de profundidad similares. Por otro lado, la película metano mostró una caída del coeficiente de fricción del 42% para carga de 10 μ N, 42% para carga de 100 μ N y 84% para carga de 1000 μ N con respecto a la película etano. El análisis de ARXPS de la muestra metano reveló que la componente sp^2 domina el volumen de la película y que la componente G2 esta mayormente en la superficie de la película.

La película FCA mostró el coeficiente de fricción más bajo para cargas de 100 μ N y 1000 μ N. Análisis de ARXPS mostró que los perfiles de profundidad para las contribuciones sp^2 y sp^3 son diferentes a través del espesor de la película, donde la contribución sp^3 disminuye a ángulos rasantes, indicando que las especies sp^3 son más pequeñas en la superficie comparada al volumen de la película. El aumento del coeficiente de fricción en el ciclo 11 para la muestra FCA a carga de 10 μ N con respecto al ciclo 1 puede explicarse como sigue: en el primer ciclo, los enlaces sp^3 de la superficie de la película están pasivados debido a la humedad del ambiente, a continuación, cuando el deslizamiento ha iniciado, este induce calentamiento localizado y la humedad del ambiente se evaporada, en este caso la presión de contacto promedio (1.2 GPa ver Tabla 5.5) no es suficiente para provocar una transformación desde sp^3 a sp^2 durante el deslizamiento (las estimaciones realizadas por M'ndage-Pfupfu et al [82] indican que la presión hertziana promedio necesaria para provocar la transformación desde sp^3 a sp^2 debe ser ~ 3.3 GPa), y entonces los enlaces sigma de la superficie de la película y del indentador de diamante quedan expuestos e interaccionan entre sí, provocando un incremento en el coeficiente de fricción.

Las películas hidrogenadas no muestran un aumento considerable en el coeficiente de fricción a carga de 10 μ N ya que estas muestras contienen una cantidad sustancial de hidrogeno dentro de la película, lo cual provoca que exista siempre una pasivación de los enlaces sigma.

La Figura 5.22b muestra curvas carga-desplazamiento, de las tres películas bajo estudio obtenidas a carga máxima de 1000 μN , como se observa, el indentador cónico de diamante a esta carga solo produce deformación elástica sobre la superficie de las películas. Las curvas carga-desplazamiento para FCA, etano y metano evaluadas a 10 μN y 100 μN también muestran sólo deformación elástica. Bowden y Tabor [83] describieron la fuerza de fricción como una suma de una componente de adhesión y una componente de arado (ploughing). De acuerdo a las curvas carga-desplazamiento, nuestro experimento solo provoca deformación elástica, de manera que el coeficiente de fricción puede expresarse como $\mu = Fa/L$, donde $Fa = As \times S$ es la fricción debida a la adhesión con As siendo el área de contacto ($\pi \times a^2$) entre la punta y la superficie, L es la carga aplicada, S es el esfuerzo cortante y a es el radio de contacto de Hertz. El coeficiente de fricción como una función de la carga bajo una condición puramente elástica se expresa como:

$$\text{Ecuación 5.3} \quad \mu = \pi \cdot S \cdot \left(\frac{3R}{4Er} \right)^{2/3} L^{-1/3}$$

Donde R es el radio de curvatura del indentador y Er es el módulo de elasticidad reducido. La Figura 5.23a muestra una estimación numérica desde la Ecuación 5.3 de la dependencia del coeficiente de fricción como una función de la carga aplicada bajo condición puramente elástica. Como se observa, variaciones en el esfuerzo de corte afectan de manera drástica los valores de coeficiente de fricción en el intervalo desde 0.1 hasta 100 μN . Un mayor esfuerzo cortante implica un coeficiente de fricción más alto, bajo las mismas condiciones de carga.

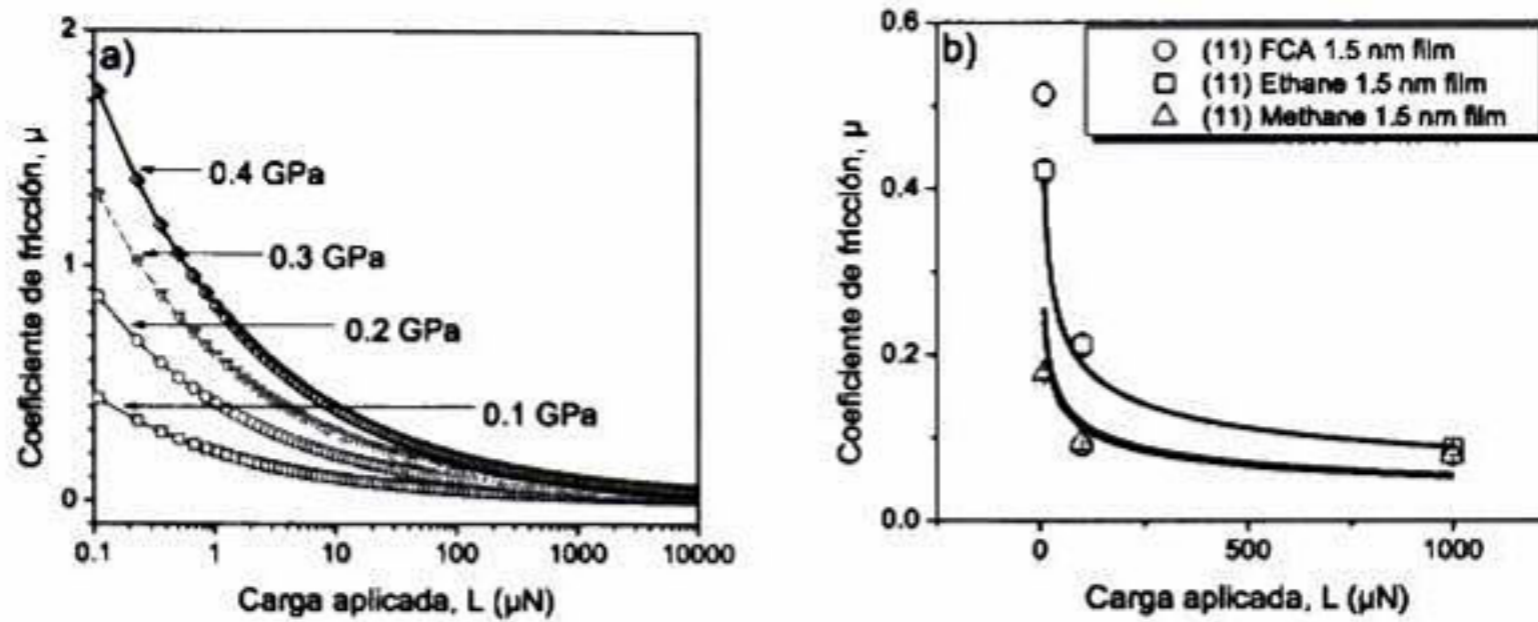


Figura 5.23 a) Dependencia del coeficiente de fricción como una función de la carga aplicada y como función del esfuerzo de corte, esta dependencia se obtiene al realizar una sustitución numérica en la Ecuación 5.3 con los siguientes valores: $R=5.02 \mu\text{m}$, $E_r=300 \text{ GPa}$ y esfuerzos de corte $S= (0.1, 0.2, 0.3, 0.4) \text{ GPa}$., b) Dependencia del coeficiente de fricción en la etapa estable (C11) como una función de la carga aplicada, se realizó un ajuste a los datos experimentales con la Ecuación 5.3 para obtener los valores de esfuerzo de corte bajo condición puramente elástica. Los esfuerzos de corte experimentales son: 0.249 GPa para la película FCA, 0.370 GPa para la película etano y 0.176 GPa para la película metano. R es el radio de curvatura del indentador y E_r es el módulo de elasticidad reducido de cada muestra.

La Figura 5.23b muestra el ajuste de la Ecuación 5.3 a los datos experimentales. Desde este ajuste, la muestra etano tiene un valor de esfuerzo de corte de 0.370 GPa que es mayor que el de la muestra FCA (0.249) y que el de la muestra metano (0.176 GPa). Una comparación del esfuerzo de corte (etano < FCA < metano) con el coeficiente de fricción (etano < FCA < metano) para la etapa estable muestra una buena correlación con lo esperado desde la estimación numérica de la Figura 5.23a.

La Figura 5.24 muestra perfiles de desgaste de las películas DLC y HDLC a carga aplicada de $1000 \mu\text{N}$. Los valores de rugosidad en la pista de desgaste (C0, C1 y C11) son (0.04 nm , 0.06 nm , 0.05 nm), (0.04 nm , 0.05 nm , 0.05 nm), (0.04 nm , 0.05 nm , 0.06 nm) para las películas etano, FCA y metano. Como se observa, la exploración sobre la superficie virgen (C0), exploración después del primer ciclo (C1) y la exploración después del último ciclo (C11) no muestra significantes cambios, indicando que la película de carbono tipo diamante reduce considerablemente el desgaste mientras mantiene un coeficiente de fricción bajo. Este buen comportamiento es debido a la naturaleza química del carbono tipo diamante (presencia de enlaces $\text{sp}^2 \text{C}$, $\text{sp}^3 \text{C}$ y $\text{sp}^3 \text{C-H}$). Sin embargo, como se observa en la Figura

5.20, la gran pendiente relativa de la señal SiC indica que esta proviene de una localización más profunda dentro de la película que las señales sp^2 y (sp^3 o G2). Esto indica que los enlaces SiC tienen un efecto importante en el bajo desgaste y bajo coeficiente de fricción de las películas DLC y H-DLC. Recientes resultados tribológicos a macro-escala han mostrado que introducir ciertas cantidades de silicio en películas H-DLC resulta en una disminución de la tasa de desgaste en comparación con películas sin silicio [84].

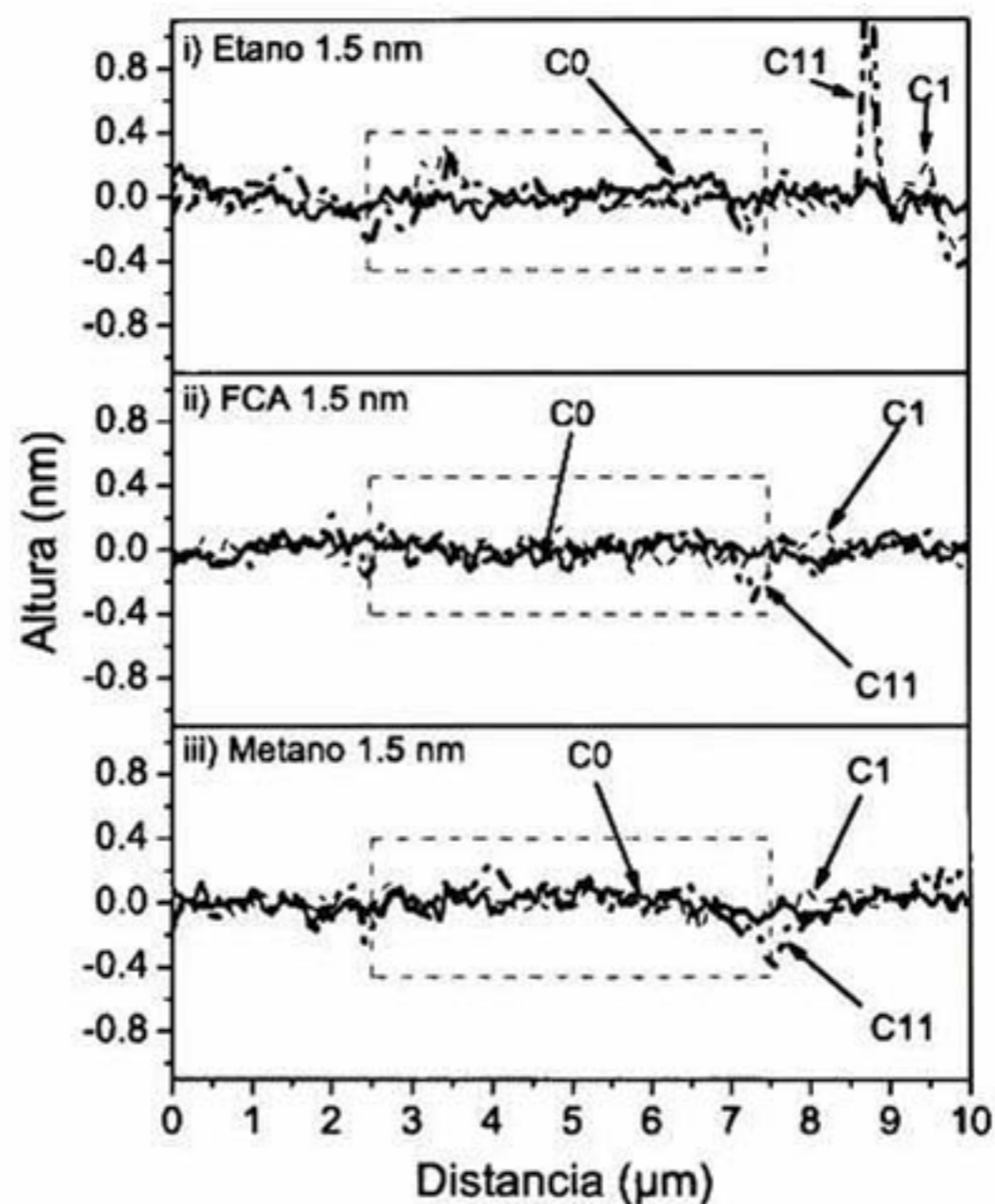


Figura 5.24 Perfiles de desgaste de las películas de carbono tipo diamante (DLC y H-DLC) con espesores de ~1.5 nm, el rectángulo con líneas punteadas indica la pista de desgaste.

5.3.3 Influencia de los enlaces SiC en el comportamiento tribológico de películas DLC y H-DLC

Para investigar la influencia de la señal de carburo de silicio (SiC) en el comportamiento tribológico de películas DLC y H-DLC se depositaron películas con espesor de ~10 nm bajo las mismas condiciones de las películas a 1.5 nm. La Figura 5.25 muestra el espectro de inspección de la película etano-10 nm, donde la señal del Si 2p (99 eV) está ausente en el

espectro, las películas FCA-10 nm y metano-10 nm tampoco mostraron señal de Si 2p. De esta manera, la respuesta de las películas DLC y H-DLC al deslizamiento de la punta, solo depende de la estructura de la superficie de las películas de carbono.

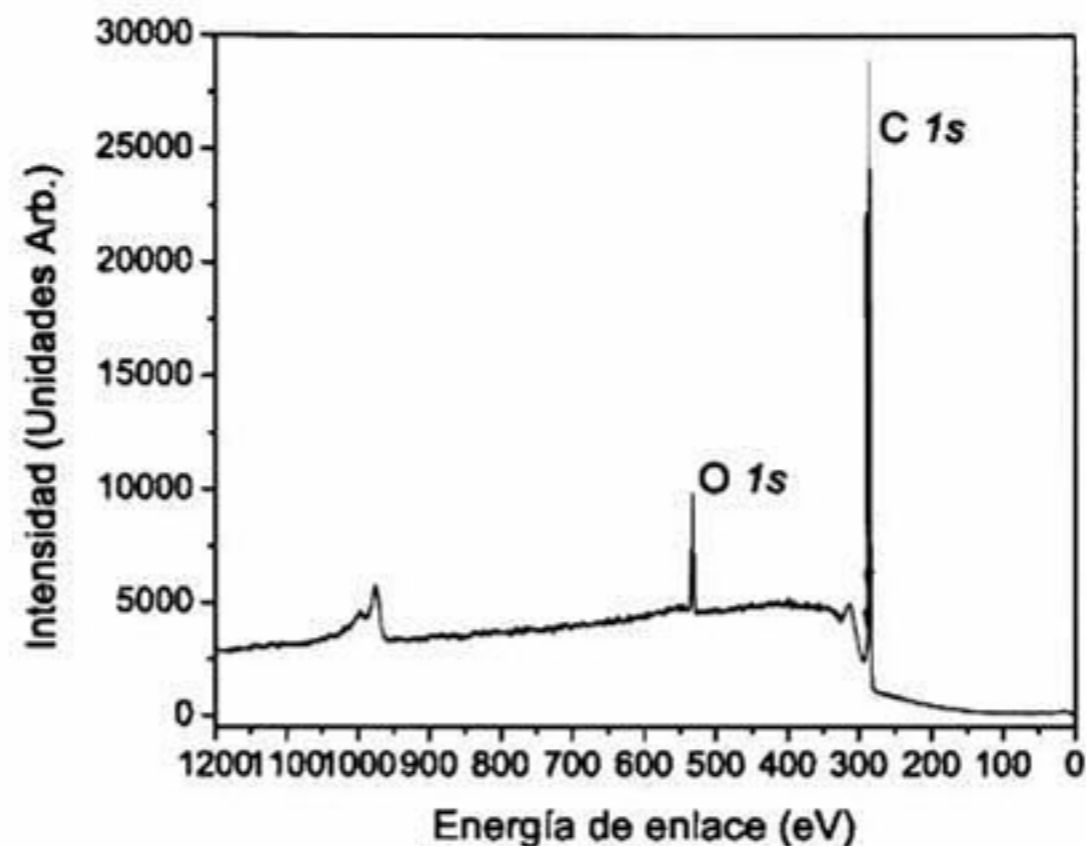


Figura 5.25 Espectro de inspección (survey) para la película etano con espesor de 10 nm, se observa que la señal de Si 2p (99 eV) está ausente.

La Figura 5.26 muestra la dependencia con el ángulo de apertura de las películas (DLC y H-DLC) de 10 nm de espesor. La película Etano (10 nm) muestra una disminución de la componente G2 para ángulos rasantes, indicando que la superficie está controlada por enlace sp^2 . La película Metano (10 nm) muestra que las contribuciones sp^2 y G2 tienen casi el mismo perfil de profundidad sugiriendo que la distribución de enlaces en el volumen y en la superficie de la película es homogénea. Por otro lado, la película FCA revela una fuerte dependencia con el ángulo de apertura, donde los enlaces sp^3 dominan la superficie y su contribución incrementa fuertemente dentro del volumen.

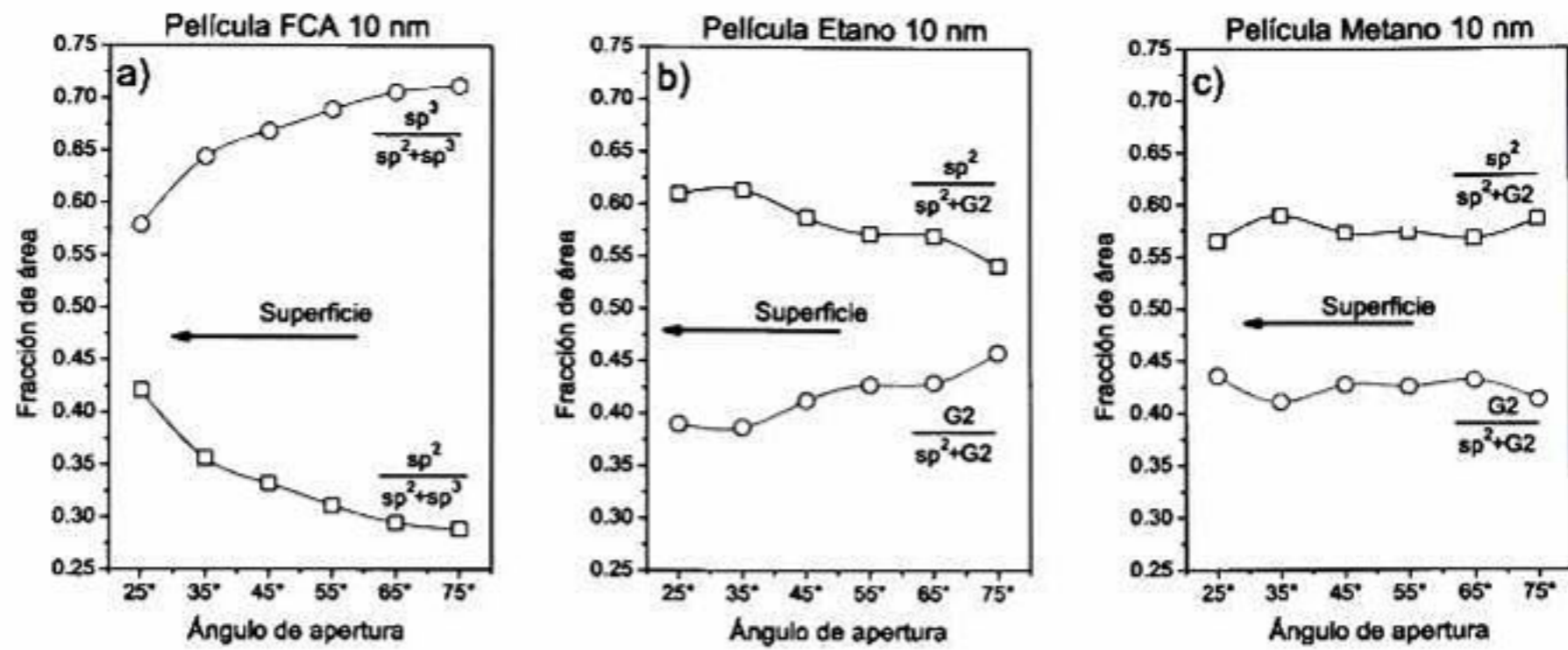


Figura 5.26 Dependencia con el ángulo de apertura de las principales contribuciones al espectro de C 1s de las películas DLC y H-DLC con espesores de ~10 nm.

Se investigó el comportamiento de fricción y desgaste de las películas con 10 nm de espesor para comparar con las películas de 1.5 nm. La Tabla 5.6 resume los valores de rugosidad de las películas DLC y H-DLC con espesores de 10 nm y 1.5 nm durante la exploración en: la superficie virgen (C0), la superficie después del primer ciclo de fricción-desgaste (C1) y después del último ciclo de fricción-desgaste (C11). Como se observa, los valores de rugosidad de las películas de 10 nm no tienen fuertes cambios con respecto a las películas de 1.5 nm, indicando que las topografías son similares. La Figura 5.27a muestra los valores de coeficiente de fricción para las diferentes cargas aplicadas sobre las películas DLC y H-DLC con espesores de 10 y 1.5 nm para la etapa estable. La Figura 5.27b muestra los perfiles de desgaste de las tres películas con espesores de 10 nm.

Tabla 5.6 Valores de rugosidad para las películas DLC y H-DLC de 10 nm y 1.5 nm.

Rugosidad		
Ciclo	<i>películas de 10 nm</i>	<i>Películas de 1.5 nm</i>
Etano		
C0	0.13 nm	0.4 nm
C1	0.21 nm	0.6 nm
C11	0.26 nm	0.05 nm
Metano		
C0	0.04 nm	0.04 nm
C1	0.04 nm	0.05 nm
C11	0.06 nm	0.06 nm
FCA		
C0	0.03 nm	0.04 nm
C1	0.1 nm	0.05 nm
C11	0.08 nm	0.05 nm

Para las películas FCA y Metano de 10 nm de espesor se observa un incremento del coeficiente de fricción a cargas aplicadas de 10 μN y 100 μN con respecto a las películas de 1.5 nm. La dependencia con el ángulo de apertura de la película FCA-10 nm muestra que la superficie y el volumen de esta película está dominado por enlaces sp^3 contrario a la película FCA-1.5 nm. Como consecuencia, se espera una mayor fricción debida a la interacción de los enlaces sigma entre del indentador de diamante y la superficie de la película FCA-10 nm. Como se mencionó anteriormente, la transformación desde sp^3 a sp^2 en la película FCA-1.5 nm requiere cargas superiores a 10 μN ($P_m > 1.2 \text{ GPa}$) Sin embargo, en el caso de la película FCA-10 nm, el alto contenido de enlaces sp^3 requiere cargas superiores a 100 μN ($P_m > 2.6 \text{ GPa}$) [82] para que la transformación se lleve a cabo. La dependencia con el ángulo de apertura para la película Metano-10 nm muestra perfiles de profundidad similares en el volumen y en la superficie siendo los enlaces sp^2 dominantes. A pesar de que la película Etano-10 nm muestra una disminución en el coeficiente de fricción, los resultados desde los perfiles de desgaste revelan que fue la más susceptible cuando se usaron cargas de 1000 μN , el desgaste de esta película está acompañado de un incremento en los valores de rugosidad desde 0.13 nm (C0) hasta 0.26 nm (C11) probablemente debido a que un fenómeno de desgaste abrasivo toma

lugar [5]. Por otro lado, las películas FCA y Metano de 10 nm de espesor no muestran cambios significativos en los perfiles de desgaste, sugiriendo que el comportamiento de fricción depende solamente de la naturaleza química entre la superficie y el indentador. Los resultados de coeficiente de fricción, rugosidad y perfiles de desgaste indican que la ausencia de enlaces SiC en la superficie de las películas con espesores de 10 nm induce cambios en el comportamiento del coeficiente de fricción. Oguri y Arai [85] [86] mostraron que bajo condiciones de humedad y temperatura ambiente el silicio reduce el coeficiente de fricción y puede tener influencia en el comportamiento de desgaste de películas de carbono tipo diamante. Ellos sugirieron un modelo de fricción para explicar el buen comportamiento tribológico de las películas a-C:H:Si, donde partículas de SiO₂ formadas durante el deslizamiento reaccionan con la humedad del ambiente (H₂O) formando grupos Si-O-OH los cuales cubren la superficie de las partículas provocando que estas actúen como lubricante. Bajo condiciones de atmosfera seca, Oguri y Arai [86] mostraron que las partículas de desgaste están compuestas de carbono con enlaces de hidrocarburo. Considerando los argumentos anteriores y los resultados experimentales mostrados en este trabajo (micro-tribológicos) y en reportes a macro-escala [84], la presencia de ciertas cantidades de silicio en la red de carbono tiene efectos benéficos en el comportamiento tribológico de películas DLC y H-DLC.

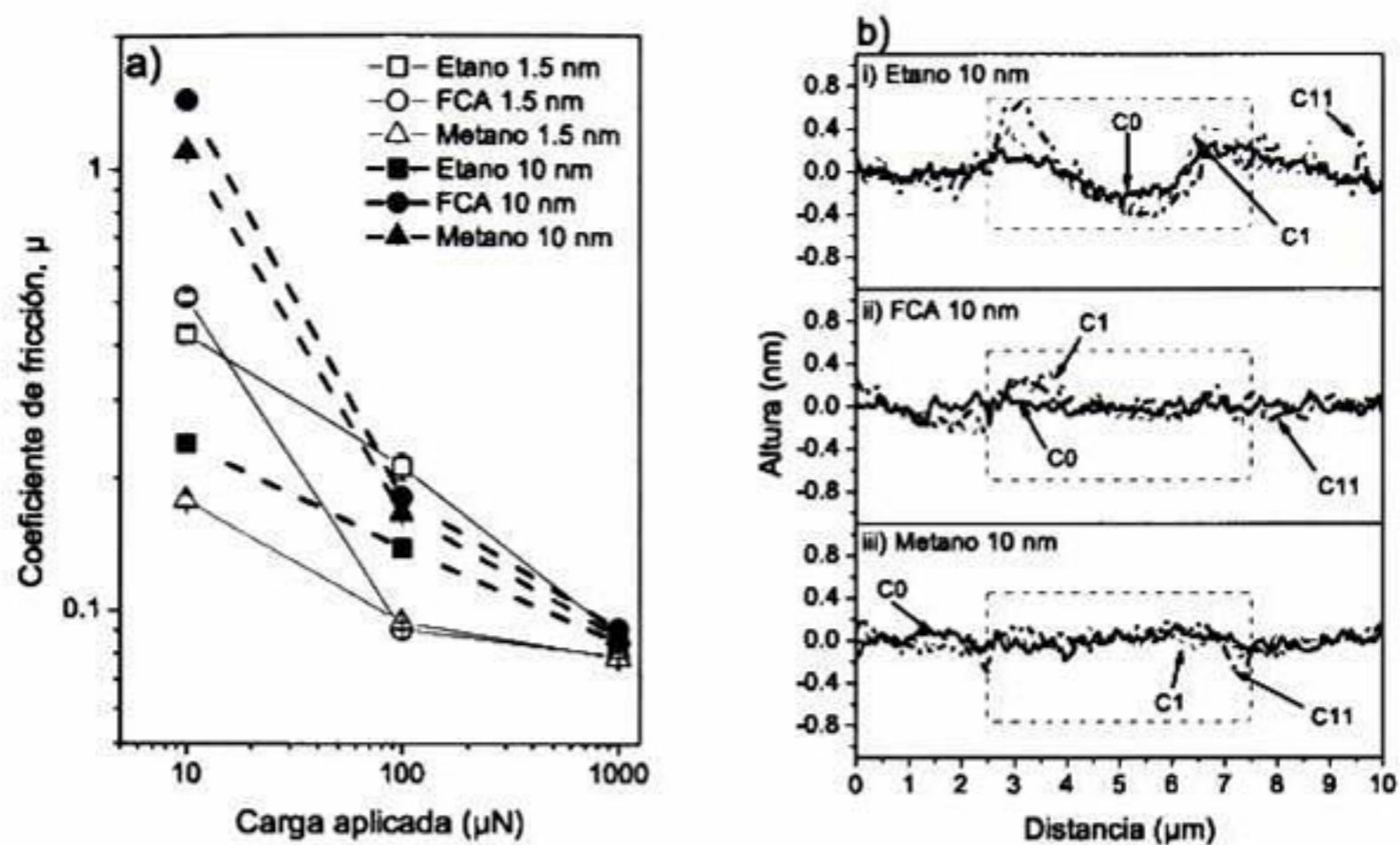


Figura 5.27 a) Valores de coeficiente de fricción para películas DLC y H-DLC con espesores de 10 nm (símbolos llenos y líneas punteadas) para la etapa estable. Por comparación, los valores de coeficiente de fricción de las películas de 1.5 nm también se grafican (símbolos abiertos con líneas continuas) b) Perfiles de desgaste de las películas DLC y H-DLC de 10 nm de espesor. Perfil de topografía sobre la superficie virgen (C0), perfil después del primer ciclo de fricción-desgaste (C1), perfil después del último ciclo de fricción-desgaste (C11). Los valores de rugosidad son indicados en la Tabla 5.6.

Capítulo 6. CONCLUSIONES FINALES

6.1 Películas DLC

Se observaron de manera experimental heterogeneidades mecánicas del orden de 20 nm de diámetro sobre la superficie de las películas DLC mediante la técnica de microscopia acústica de fuerza atómica en modo de búsqueda de la resonancia. Las muestras fueron depositadas con la técnica de ablación láser variando la energía cinética promedio del ión (C^+). Los estudios de espectroscopia de fotoelectrones excitados por rayos X mostraron que la fracción de enlaces de carbono con hibridación sp^3 (30.3%, 37.6% y 40.8%) incrementa como la energía del ión disminuye (200 eV, 150 eV y 100 eV). Un análisis estadístico de regiones rígidas (dominios ricos en enlaces sp^3) y regiones suaves (dominios ricos en enlaces sp^2) desde los mapas de frecuencia mostró corrimientos en frecuencia del orden de 5 kHz, estos corrimientos están directamente asociados con cambios en el módulo de elasticidad. Las variaciones en módulo de elasticidad son consecuencia de los cambios en el número de coordinación como fue teóricamente propuesto por Thorpe [17] [18].

6.2 Películas CNx

Se obtuvieron películas de nitruro de carbono por la técnica de erosión catódica. Los valores de recuperación elástica para las películas 3CNx ($R\% \sim 94\%$) y 4CNx ($R\% \sim 92\%$), y las altas propiedades mecánicas de estas películas ($E \sim 185$ GPa y $H \sim 21$ GPa) sugiere que la estructura debe ser tipo fullereno. Análisis de XPS mostró que las películas 3CNx y 4CNx tienen más enlaces sp^3 CN en comparación con las películas 1CNx y 7CNx. Simulación por elemento finito permitió obtener valores precisos de la constante de resorte k_z y como consecuencia, valores cuantitativos de coeficiente de fricción. En general, las películas con estructura tipo fullereno (3CNx y 4CNx) mostraron valores más bajos de coeficiente de fricción (0.010 ± 0.006 y

0.020±0.002) en comparación con las películas que presentan estructura amorfa.

6.3 Películas ultra-delgadas DLC y H-DLC

Se estudio el comportamiento tribológico a micro-escala de películas hidrogenadas (H-DLC) y no hidrogenadas (DLC) con espesores de 1.5 nm y 10 nm. Las películas H-DLC se depositaron por la técnica de haz de iones en atmosfera de Metano y Etano. Las películas DLC se depositaron por la técnica de alta corriente de arco filtrado (FCA). Análisis de espectroscopia de fotoelectrones excitados por rayos X en modo angular (ARXPS) revelo que existe una diferencia en energía de enlace de al menos 0.3 eV entre el pico asignado a contribuciones sp^3 C (285.2 eV) de las películas DLC y el pico asignado como G2 (enlaces sp^3 C con posible contribución de enlaces sp^3 C-H) ubicado en 284.9 eV. Los perfiles de desgaste sugieren que la interacción indentador-superficie esta en el régimen de fricción adhesiva y que los esfuerzos de corte tienen una influencia considerable en el coeficiente de fricción. Resultados de fricción y ARXPS muestran que las películas que tienen dependencia con el ángulo de apertura de las contribuciones sp^2 C y sp^3 (o G2 en el caso de películas hidrogenadas) mostraron menor coeficiente de fricción que las películas que tienen una dependencia angular homogénea. Resultados de coeficiente de fricción como función de la carga aplicada muestran que el buen comportamiento tribológico de las películas DLC y H-DLC es debido a un fenómeno de transformación desde sp^3 a sp^2 provocado por el deslizamiento (calentamiento localizado y presión). Por último, pequeñas cantidades de silicio en la red de carbono produce efectos benéficos en el desempeño tribológico de películas DLC y H-DLC.

6.4 PERSPECTIVA DE TRABAJO FUTURO

Estudiar la dependencia de las contribuciones sp^2 C y sp^3 C con la temperatura del sustrato durante el depósito de películas de carbono tipo diamante.

Estudiar la dependencia de las contribuciones sp^2 C, sp^2 CN y sp^3 C-N con la temperatura del sustrato durante el depósito de películas de carbono tipo diamante.

Realizar experimentos de rayado sobre películas ultra-delgadas de carbono y nitruro de carbono con estructura tipo fullereno para la caracterización de su comportamiento tribológico.

Desarrollar el procedimiento analítico y experimental para demostrar el endurecimiento dinámico del cantiléver AFM durante el contacto mecánico.

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] Makhlouf A S H 2011 Conventional and advanced coatings for Industrial applications: an overview *Nanocoatings and Ultra-Thin Films: Technologies and Applications* (Woodhead Publishing) p 159
- [2] Diliegros Godines C J, Torres Castanedo C G, Castanedo Pérez R, Torres Delgado G and Zelaya Ángel O 2014 Transparent conductive thin films of Cd₂SnO₄ obtained by the sol-gel technique and their use in a solar cell made with CdTe *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **128** 150–5
- [3] Diliegros-Godines C J, Castanedo-Pérez R, Torres-Delgado G and Zelaya-Ángel O 2014 Structural, electrical and optical properties of tin doped cadmium oxide thin films obtained by sol-gel *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **70** 500–5
- [4] Flores-Ruiz F J, Enriquez-Flores C I, Chiñas-Castillo F and Espinoza-Beltrán F J 2014 Nanotribological performance of fullerene-like carbon nitride films *Appl. Surf. Sci.* **314** 193–8
- [5] Broitman E 2014 The nature of the frictional force at the macro-, micro-, and nano-scales *Friction* **2** 40–6
- [6] Broitman E, Czigány Z, Greczynski G, Böhlmark J, Cremer R and Hultman L 2010 Industrial-scale deposition of highly adherent CN_x films on steel substrates *Surf. Coatings Technol.* **204** 3349–57
- [7] Ipaz L, Ruiz-Luna H, Espinoza-Beltrán F J and Zambrano G 2012 Correlation Between Mechanical Properties and Nanofriction of [Ti–Cr/Ti–Cr–N]_n and [Ti–Al/Ti–Al–N]_n Multilayers *Tribol. Lett.* **49** 403–12
- [8] Al Mahmud K a. H, Kalam M a., Masjuki H H, Mobarak H M and Zulkifli N W M 2014 An updated overview of diamond-like carbon coating in tribology *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 1–29
- [9] Sundararajan S and Bhushan B 1999 Micro/nanotribology of ultra-thin hard amorphous carbon coatings using atomic force/friction force microscopy *Wear* **225-229** 678–89
- [10] Santra T S, Bhattacharyya T K, Patel P, Tseng F G and Barik T K 2012 Diamond, Diamond-Like Carbon (DLC) and Diamond-Like Nanocomposite (DLN) Thin Films for MEMS Applications *Microelectromechanical Systems and Devices* ed D N Islam (Shanghai: InTech) pp 459–80

- [11] Sundararajan S 2001 *Micro/Nanoscale tribology and Mechanics of Components and Coatings for MEMS* (Ohio State University)
- [12] Wagner H, Bedorf D, Küchemann S, Schwabe M, Zhang B, Arnold W and Samwer K 2011 Local elastic properties of a metallic glass *Nat. Mater.* **10** 439–42
- [13] Lowndes D H, Geohegan D B, Puretzky A A and Norton D P 2012 Synthesis Materials Novel by Pulsed Deposition of Thin-Film Laser *Science* (80-.). **273** 898–903
- [14] Camps E, Escobar-Alarcón L, Castrejón-Sánchez V H, Camacho-López M a. and Muhl S 2007 Characterization of the laser ablation plasma used for the deposition of amorphous carbon *Appl. Surf. Sci.* **254** 185–8
- [15] Mckenzie D R, Muller D and Pailthorpe B A 1991 Compressive-Stress-Induced Formation of Thin-Film Tetrahedral Amorphous Carbon *Phys. Rev. Lett.* **67** 773–6
- [16] Herrera-Gomez A, Sun Y, Aguirre-Tostado, Francisco Servando Hwang C, Mani-Gonzalez P G, Flint E, Espinosa-Magaña F and Wallace R M 2010 Structure of Ultra-Thin Diamond-Like Carbon Films Grown with Filtered Cathodic Arc on Si (001) *Anal. Sci.* **26** 267–72
- [17] Thorpe M F 1983 Continuous Deformation in Random Networks *J. Non. Cryst. Solids* **57** 355–70
- [18] He H and Thorpe M 1985 Elastic Properties of Glasses *Phys. Rev. Lett.* **54** 2107–10
- [19] Ferrari a. C, Robertson J, Beghi M G, Bottani C E, Ferulano R and Pastorelli R 1999 Elastic constants of tetrahedral amorphous carbon films by surface Brillouin scattering *Appl. Phys. Lett.* **75** 1893
- [20] Amelio S, Goldade a. V, Rabe U, Scherer V, Bhushan B and Arnold W 2001 Measurements of elastic properties of ultra-thin diamond-like carbon coatings using atomic force acoustic microscopy *Thin Solid Films* **392** 75–84
- [21] Rabe U and Arnold W 1994 Acoustic microscopy by atomic force microscopy *Appl. Phys. Lett.* **64** 1493
- [22] Espinoza-Beltrán F J, Geng K, Muñoz Saldaña J, Rabe U, Hirsekorn S and Arnold W 2009 Simulation of vibrational resonances of stiff AFM cantilevers by finite element methods *New J. Phys.* **11** 083034

- [23] Beltrán F J E, Muñoz-Saldaña J, Torres-Torres D, Torres-Martínez R and Schneider G a. 2011 Atomic force microscopy cantilever simulation by finite element methods for quantitative atomic force acoustic microscopy measurements *J. Mater. Res.* **21** 3072–9
- [24] Enriquez-Flores C I, Gervacio-Arciniega J J, Cruz-Valeriano E, de Urquijo-Ventura P, Gutierrez-Salazar B J and Espinoza-Beltran F J 2012 Fast frequency sweeping in resonance-tracking SPM for high-resolution AFAM and PFM imaging. *Nanotechnology* **23** 495705
- [25] Javier F-R F, Luis R-R J, Fernando C-C and Javier E-B F 2014 Resonance tracking atomic force acoustic microscopy quantitative modulus mapping of carbon nanotubes-reinforced acrylonitrile-butadiene-styrene polymer *J. Appl. Polym. Sci.* **131** n/a – n/a
- [26] Wiens a., Persch-Schuy G, Hartmann R, Joeris P and Hartmann U 2000 Subnanometer scale tribological properties of nitrogen containing carbon coatings used in magnetic storage devices *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **18** 2023
- [27] Scharf T W, Ott R D, Yang D and Barnard J a. 1999 Structural and tribological characterization of protective amorphous diamond-like carbon and amorphous CN[sub x] overcoats for next generation hard disks *J. Appl. Phys.* **85** 3142
- [28] Wei S, Shao T and Ding P 2011 Improvement of orthodontic friction by coating archwire with carbon nitride film *Appl. Surf. Sci.* **257** 10333–7
- [29] Donnet C and Erdemir A 2008 *Tribology of Diamond-Like Carbon Films* ed C Donnet and A Erdemir (Boston, MA: Springer US)
- [30] Broitman E, Zheng W T, Sjöström H, Ivanov I, Greene J E and Sundgren J-E 1998 Stress development during deposition of CN[sub x] thin films *Appl. Phys. Lett.* **72** 2532
- [31] Broitman E and Hultman L 2012 Adhesion improvement of carbon-based coatings through a high ionization deposition technique *J. Phys. Conf. Ser.* **370** 012009
- [32] Neidhardt J, Czigány Z, Brunell I F and Hultman L 2003 Growth of fullerene-like carbon nitride thin solid films by reactive magnetron sputtering; role of low-energy ion irradiation in determining microstructure and mechanical properties *J. Appl. Phys.* **93** 3002

- [33] Neidhardt J, Hultman L, Broitman E, Scharf T W and Singer I L 2004 Structural, mechanical and tribological behavior of fullerene-like and amorphous carbon nitride coatings *Diam. Relat. Mater.* **13** 1882–8
- [34] Hellgren N, Johansson M P, Broitman E, Hultman L and Sundgren J 1999 Role of nitrogen in the formation of hard and elastic CN_x thin films by reactive magnetron sputtering *Phys. Rev. B* **59** 5162–9
- [35] Wang P, Takeno T, Adachi K, Miki H and Takagi T 2012 Preparation and tribological characterization of amorphous carbon nitride coatings in a RF PECVD–DC PVD hybrid coating process *Appl. Surf. Sci.* **258** 6576–82
- [36] Voevodin A A, Jones J G, Back T C, Zabinski J S, Strel'nitzki V E and Aksenov I I 2005 Comparative study of wear-resistant DLC and fullerene-like CN_x coatings produced by pulsed laser and filtered cathodic arc depositions *Surf. Coatings Technol.* **197** 116–25
- [37] Kusano Y, Barber Z H, Evetts J E and Hutchings I M 2000 Tribological and mechanical properties of carbon nitride films deposited by ionised magnetron sputtering *Surf. Coatings Technol.* **124** 104–9
- [38] Tambe N and Bhushan B 2005 Nanoscale friction-induced phase transformation of diamond-like carbon *Scr. Mater.* **52** 751–5
- [39] Ko P, Wiesendanger R, Schwarz U D, Zwo O, Zworner O and Koster P 1997 Quantitative analysis of the frictional properties of solid materials at low loads. I. Carbon compounds *Phys. Rev. B* **56** 6987–96
- [40] Riedo E, Chevrier J, Comin F and Brune H 2001 Nanotribology of carbon based thin films: the influence of film structure and surface morphology *Surf. Sci.* **477** 25–34
- [41] Mo Y, Turner K T and Szlufarska I 2009 Friction laws at the nanoscale. *Nature* **457** 1116–9
- [42] Mohammad I Y 2011 *MEMS Linear and Nonlinear Statics and Dynamics* (Springer New York Dordrecht Heidelberg London)
- [43] Crombez R, McMinis J, Veerasamy V S and Shen W 2011 Experimental study of mechanical properties and scratch resistance of ultra-thin diamond-like-carbon (DLC) coatings deposited on glass *Tribol. Int.* **44** 55–62

- [44] Schiffmann K I and Hieke A 2003 Analysis of microwear experiments on thin DLC coatings: friction, wear and plastic deformation *Wear* **254** 565–72
- [45] Konicek A., Grierson D, Gilbert P, Sawyer W, Sumant A and Carpick R 2008 Origin of Ultralow Friction and Wear in Ultrananocrystalline Diamond *Phys. Rev. Lett.* **100** 235502
- [46] Fang T-H and Chang W-J 2006 Nanomechanical characterization of amorphous hydrogenated carbon thin films *Appl. Surf. Sci.* **252** 6243–8
- [47] M. Weiler, S. Sattel, T. Giessen, K. Jung, H. Ehrhardt, V. S. Veerasamy J R 1996 Preparation and properties of highly tetrahedral hydrogenated amorphous carbon *Phys. Rev. B* **53** 1594–608
- [48] Al-Azizi A a., Eryilmaz O, Erdemir A and Kim S H 2014 Nano-texture for a wear-resistant and near-frictionless diamond-like carbon *Carbon N. Y.* **73** 403–12
- [49] Shen B, Chen S and Sun F 2014 Investigation on the long-duration tribological performance of bilayered diamond/diamond-like carbon films *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J J. Eng. Tribol.* **228** 628–41
- [50] Bhushan B 2011 *Nanotribology and Nanomechanics II* ed B Bhushan (Springer USA)
- [51] Alvarado-Rivera J, Muñoz-Saldaña J and Ramírez-Bon R 2010 Nanoindentation testing of SiO₂-PMMA hybrid films on acrylic substrates with variable coupling agent content *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **54** 312–8
- [52] Alvarado-Rivera J, Muñoz-Saldaña J, Castro-Beltrán a., Quintero-Armenta J M, Almaral-Sánchez J L and Ramírez-Bon R 2007 Hardness and wearing properties of SiO₂-PMMA hybrid coatings reinforced with Al₂O₃ nanowhiskers *Phys. Status Solidi* **4** 4254–9
- [53] Bulgakova N, Bulgakov A and Bobrenok O 2000 Double layer effects in laser-ablation plasma plumes *Phys. Rev. E* **62** 5624–35
- [54] Huddleston R H and Leonard S L 1965 *Plasma Diagnostic Techniques.pdf*
- [55] Sader J E 1998 Frequency response of cantilever beams immersed in viscous fluids with applications to the atomic force microscope *J. Appl. Phys.* **84** 64

- [56] Beltrán F J E, Scholz T, Schneider G a, Muñoz-Saldaña J, Rabe U and Arnold W 2007 Finite-Element Simulation of Cantilever Vibrations in Atomic Force Acoustic Microscopy *J. Phys. Conf. Ser.* **61** 293–7
- [57] Herrera-Gomez A 2014 AAnalyzer: an Analysis Software for Photoelectron and Infrared Spectra Alberto Herrera-Gomez
- [58] Muñoz-Flores J and Herrera-Gomez A 2012 Resolving overlapping peaks in ARXPS data: The effect of noise and fitting method *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **184** 533–41
- [59] Hertz H 1882 Uber die Berührung fester elastischer Korper H. Hertz J. *Reine Angew. Math.* **92**, 156 – 171 (1882) *J. Reine Angew. Math.* **92** 156–71
- [60] Díaz J, Paolicelli G, Ferrer S and Comin F 1996 Separation of the sp³ and sp² components in the C 1 s photoemission spectra of amorphous carbon films *Phys. Rev. B* **54** 8064–9
- [61] Killgore J P and Hurley D C 2012 Low-force AFM nanomechanics with higher-eigenmode contact resonance spectroscopy. *Nanotechnology* **23** 055702
- [62] Tucker M D, Czigány Z, Broitman E, Näslund L-Å, Hultman L and Rosen J 2014 Filtered pulsed cathodic arc deposition of fullerene-like carbon and carbon nitride films *J. Appl. Phys.* **115** 144312
- [63] Muraoka M and Muroaka M 2002 Sensitive Detection of Local Elasticity by Oscillating an AFM cantilever with Its Mass Concentrated *JSME Int. J.* **45** 567
- [64] Kelires P 2001 Intrinsic stress and stiffness variations in amorphous carbon *Diam. Relat. Mater.* **10** 139–44
- [65] Robertson J 1994 Diamond-like carbon *Pure Appl. Chem.* **66** 1789–96
- [66] Schultrich B, Scheibe H-J, Drescher D and Ziegele H 1998 Deposition of superhard amorphous carbon films by pulsed vacuum arc deposition *Surf. Coatings Technol.* **98** 1097–101
- [67] Ferrari a., Rodil S and Robertson J 2003 Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides *Phys. Rev. B* **67** 155306
- [68] Ferrari A C and Robertson J 2000 Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon *Phys. Rev. B* **61** 14095–107

- [69] Neidhardt J and Hultman L 2007 Beyond β -C₃N₄— Fullerene-like carbon nitride: A promising coating material *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **25** 633
- [70] Broitman E, Hellgren N, Wänstrand O, Johansson M P, Berlind T, Sjöström H, Sundgren J, Larsson M and Hultman L 2001 Mechanical and tribological properties of CN_x films deposited by reactive magnetron sputtering *Wear* **248** 55–64
- [71] Oliver, W.C. Pharr G M 1992 An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments *J. Mater. Res.* **7** 1564
- [72] Ruan J-A and Bhushan B 1993 Atomic-Scale Friction Measurements Using Friction Force Microscopy: Part I-General Principles and New Measurement Techniques *ASME-tribology Trans.* **93** 1
- [73] Gueorguiev G K, Neidhardt J, Stafström S and Hultman L 2005 First-principles calculations on the role of CN precursors for the formation of fullerene-like carbon nitride *Chem. Phys. Lett.* **401** 288–95
- [74] Gueorguiev G K, Neidhardt J, Stafström S and Hultman L 2005 First-principles calculations on the curvature evolution and cross-linkage in carbon nitride *Chem. Phys. Lett.* **410** 228–34
- [75] Zemek J, Zalman J and Luches a 1998 XAES and XPS study of amorphous carbon nitride layers *Appl. Surf. Sci.* **133** 27–32
- [76] Wei Q and Narayan J 2000 Superhard diamondlike carbon: preparation, theory, and properties *Int. Mater. Rev.* **45** 133–64
- [77] Tay B K, Shi X, Tan H S and Chua D H C 1999 Investigation of Tetrahedral Amorphous Carbon Films Using X-ray Photoelectron and Raman Spectroscopy *Surf. Interface Anal.* **28** 231–4
- [78] Filik J, May P W, Pearce S R J, Wild R K and Hallam K R 2003 XPS and laser Raman analysis of hydrogenated amorphous carbon films *Diam. Relat. Mater.* **12** 974–8
- [79] Schäfer J, Ristein J, Graupner R, Ley L, Stephan U, Frauenheim T, Veerasamy V, Amaratunga G, Weiler M and Ehrhardt H 1996 Photoemission study of amorphous carbon modifications and comparison with calculated densities of states *Phys. Rev. B* **53** 7762–74

- [80] Villarrubia J S 1997 Algorithms for scanned probe microscope image simulation, surface reconstruction, and tip estimation *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **102** 425
- [81] Voevodin A A, Rebholz C, Schneider J M and Matthews A 1995 Wear resistant composite coatings deposited by electron enhanced closed field unbalanced magnetron sputtering *Surf. Coatings Technol.* **73** 185–97
- [82] M'ndange-Pfupfu A, Eryilmaz O, Erdemir A and Marks L D 2011 Quantification of sliding-induced phase transformation in N3FC diamond-like carbon films *Diam. Relat. Mater.* **20** 1143–8
- [83] Bowden F P and Tabor D 1958 *The Friction and Lubrication of Solids* (London: Oxford University Press)
- [84] Wang J, Pu J, Zhang G and Wang L 2013 Tailoring the structure and property of silicon-doped diamond-like carbon films by controlling the silicon content *Surf. Coatings Technol.* **235** 326–32
- [85] Oguri K and Arai T 1991 Tribological properties and characterization of diamond-like carbon coatings with silicon prepared by plasma-assisted chemical vapour deposition *Surf. Coatings Technol.* **47** 710–21
- [86] Oguri K and Arai T 2011 Two different low friction mechanisms of diamond-like carbon with silicon coatings formed by plasma-assisted chemical vapor deposition *J. Mater. Res.* **7** 1313–6

ANEXO - PUBLICACIONES

Publicaciones relacionadas al comportamiento tribológico.

- I. Francisco Javier Flores-Ruiz, Christian Ivan Enriquez-Flores, Fernando Chiñas-Castillo, Francisco Javier Espinoza-Beltrán, Nanotribological performance of fullerene-like carbon nitride films, *Applied Surface Science* 314 (2014) 193–198
- II. Francisco Javier Flores-Ruiz, Esteban Broitman, Francisco Javier Espinoza-Beltrán and Alberto Herrera-Gómez, Structural and Microtribological Characterization of Ultrathin Diamond-like Carbon Coatings, *Manuscrito en preparación final*.
- III. Esteban Broitman and Francisco Javier Flores Ruiz, A new method for in-situ measurements of nano-friction and nano-wear of thin films by using the Triboindenter TI-950, artículo enviado a la revista "Journal of Vacuum Science and Technology A" (2014).

Publicaciones relacionadas a propiedades nano-mecánicas.

- I. Francisco Javier Flores-Ruiz, Reyes-Reyes José Luis, Fernando Chiñas-Castillo, Francisco Javier Espinoza-Beltrán, Resonance Tracking Atomic Force Acoustic Microscopy Quantitative Modulus Mapping of Carbon Nanotubes-Reinforced Acrylonitrile–Butadiene–Styrene Polymer, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014) 40628.
- II. Francisco Javier Flores-Ruiz, Alberto Herrera-Gomez, Enrique Camps, and Francisco Javier Espinoza-Beltrán, Elastic heterogeneities at the nanoscale in DLC films, Artículo enviado a la revista "Materials Research Express".

Resonance Tracking Atomic Force Acoustic Microscopy Quantitative Modulus Mapping of Carbon Nanotubes-Reinforced Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Polymer

Flores-Ruiz Francisco Javier,¹ Reyes-Reyes José Luis,² Chiñas-Castillo Fernando,² Espinoza-Beltrán Francisco Javier¹

¹CINVESTAV-Querétaro, Querétaro, Qro C.P. 76230, México

²Department of Mechanical Engineering, Instituto Tecnológico de Oaxaca, Oaxaca, Oax C.P. 68030, México

Correspondence to: C.-C. Fernando (E-mail: fernandochinas@gmail.com)

ABSTRACT: This work presents a resonance tracking atomic force acoustic microscopy (RT-AFAM) quantitative modulus mapping of carbon nanotubes-reinforced acrylonitrile-butadiene-styrene polymer. RT-AFAM average local modulus values registered were in good agreement with those measured by nanoindentation test. RT-AFAM mapping modulus, nanoindentation, and transmission electron microscopy imaging showed that carbon nanotubes reinforcement of acrylonitrile-butadiene-styrene polymer matrix gives an elastic modulus enhancement of approximately 18.3% compared with the polymer matrix alone and showed that this technique provides high spatial resolution and helps to characterize the elastic properties of reinforced thermoplastic polymers and new compound materials at nanoscale. © 2014 Wiley Periodicals, Inc. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014, 131, 40628.

KEYWORDS: thermoplastics; synthesis and processing; nanotubes; graphene and fullerenes; composites; mechanical properties

Received 16 December 2013; accepted 19 February 2014

DOI: 10.1002/app.40628

INTRODUCTION

Acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) is a copolymer widely used from musical instruments to automotive applications. In particular applications such as automotive bumper bars or protective headgears, a structural reinforcement is desirable. Carbon nanotubes (CNTs) exhibit remarkable physical properties¹ that make them ideal for several engineering applications² ranging from electrical conductive composites³ to mechanically reinforced composites.⁴ To incorporate CNTs into ABS polymer matrix, miscibility is a key factor, and it affects the mechanical properties of the resulting nanocomposite. A poor miscibility means poor nanocomposite reinforcement. The mixing of ABS and CNTs as a single nanocomposite material is possible when there exists a high miscibility between both materials, improving its stiffness and strength. Miscibility of the two components is generally observed by transmission electron microscopy (TEM).^{3–5} For TEM measurements, sample preparation is complicated, but resolution is very good, and shape and distribution of the CNTs into the ABS polymer matrix can be observed. Mechanical properties of polymers in the nanometric scale cannot be obtained by conventional microscopy techniques; in that case, nanoindentation tests are typically used for mechanical characterization of polymers.^{6,7} When fibers or CNTs are intro-

duced as reinforcements into the polymer matrix to form a nanocomposite, the elastic modulus values registered are an average of the components that may or may not have a high dispersion. Resonance tracking atomic force acoustic microscopy (RT-AFAM)^{8–10} has proven to be a sensitive technique that provides contrasted images of mechanical properties of the material being analyzed. Resolution of AFAM imaging is a function of tip radius (between 5 and 50 nm), and sample preparation does not consume much time; only a flat and smooth sample is necessary to obtain images of stiffness or elastic modulus with very high resolution, being very suitable for nanoscale characterization. The forces applied by the oscillating cantilever in contact with the sample surface usually are in the range from tens of nN (1×10^{-9} N) to few μ N (1×10^{-6} N), which only cause elastic deformation of the tip-sample contact.

Previous works show that AFAM technique has been used successfully to determine elastic properties of thin films,^{11,12} hard coatings,⁸ piezoelectric ceramic materials,^{8,11} precipitates in alloys,¹³ and nanoporous materials.¹⁴ Yamanaka et al.¹⁵ used ultrasonic atomic force microscopy to measure carbon fiber-reinforced plastic composite, reporting only the resonance frequency shift associated with the elastic modulus for a plastic material and carbon fiber. Kos and Hurley¹⁶ generated a

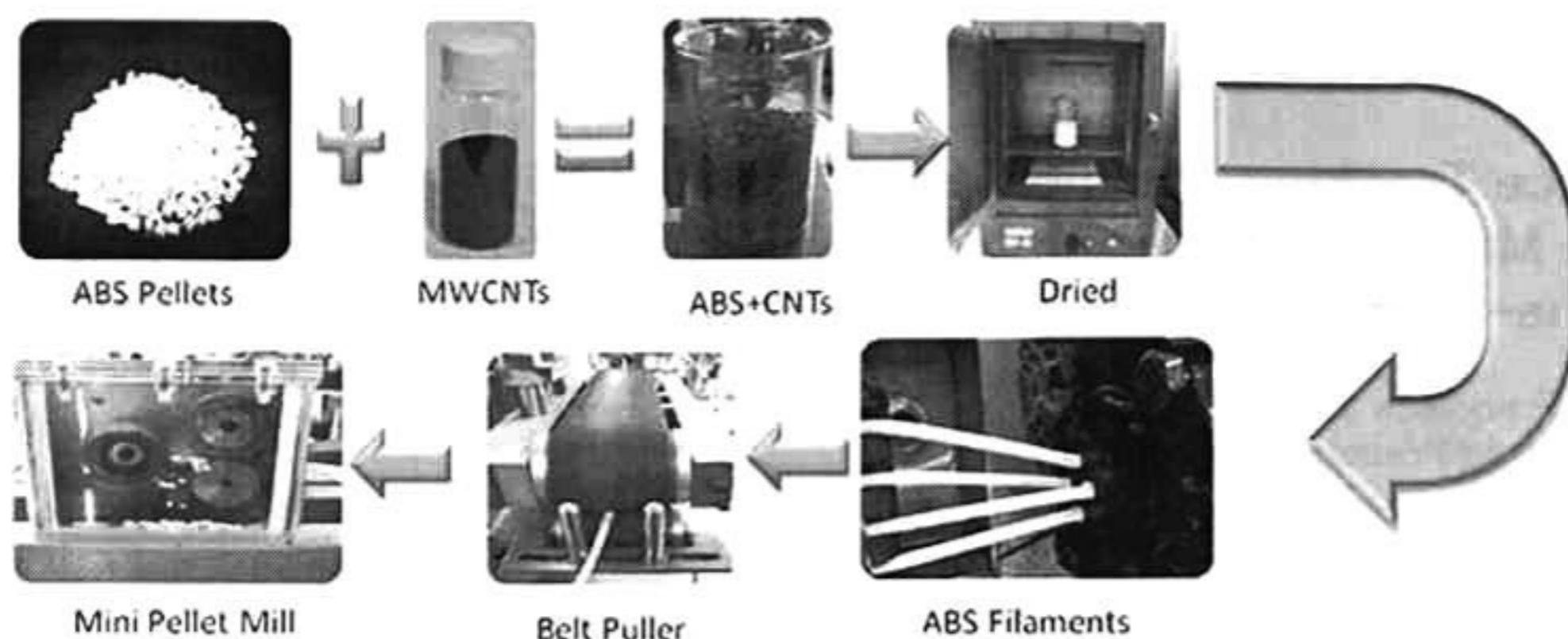


Figure 1. Extrusion process of ABS polymer and ABS + 0.5% CNTs. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

normalized vertical contact stiffness map (k^*/k_c) for glass fiber-polymer matrix composite from contact resonance frequency images. Recently, Zhou et al.¹⁷ measured an indentation modulus of glass fiber-reinforced epoxy polymer composite using AFAM. Yablon et al.¹⁸ determined the viscoelastic properties of polyolefin blends with RT-AFAM.

As far as the authors are concerned, no work has been reported that measures the elastic properties of CNT-reinforced ABS polymer (one of the most important engineering two-phase system thermoplastics) nanocomposites using RT-AFAM. Thus, in this article, authors use an RT-AFAM mapping technique⁸ to quantitatively evaluate elastic modulus properties at nanoscale

resolution of CNTs-reinforced ABS polymer samples prepared by extrusion compounding-injection molding process.

EXPERIMENTAL

Polymer Nanocomposite Preparation

A medium impact, general purpose, ABS Cyclic MG47 commercial resin from Sabic Innovative Plastics US, LLC, was used for this work. CNTs used as reinforcement of the ABS polymer matrix were prepared by spray pyrolysis as described in Ref. 19 and added as prepared.

First, because ABS polymer pellets are hygroscopic, they were dried in an oven for 1 hr at 80°C (for nanocomposite making,

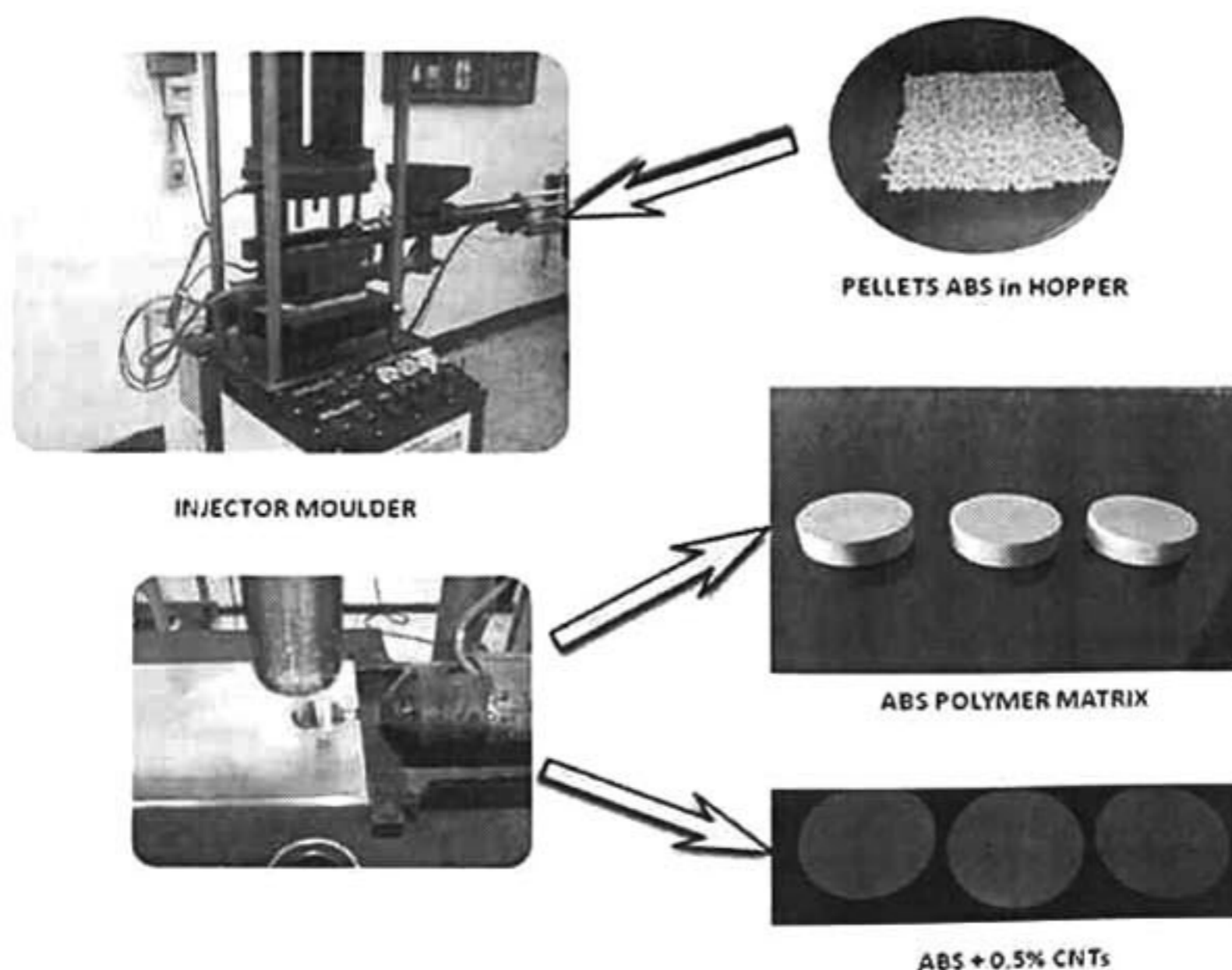


Figure 2. Injection molding process of ABS polymer and ABS + 0.5% CNTs. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

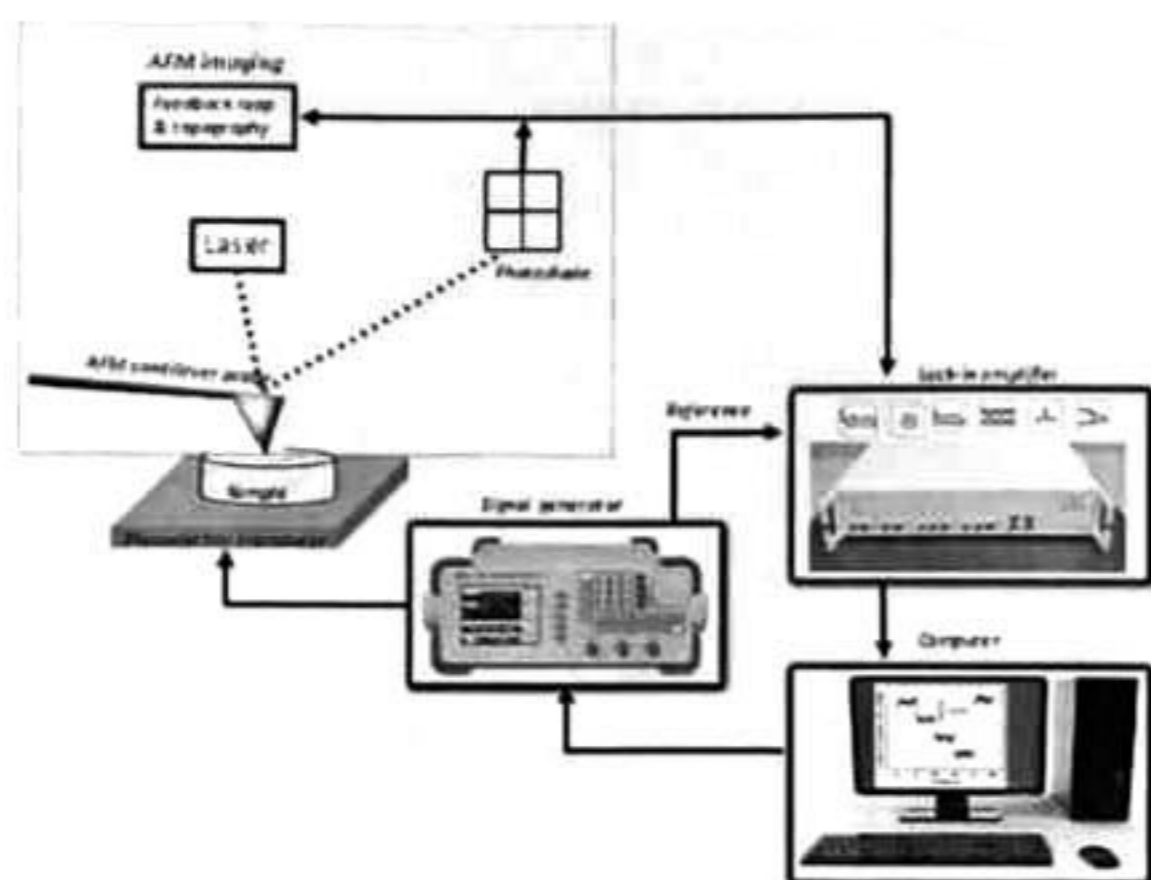


Figure 3. RT-AFAM basic principle. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

polymer was mixed with CNTs). After that, samples of ABS polymer containing CNTs were prepared by extrusion compounding–injection molding process (Figures 1 and 2). ABS polymer material and CNT filler were mixed and fed into a mechanical single-screw extruder (Beutelspacher, Mexico) with length/diameter ratio of $L/D = 24 : 1$, for melt blending. The compounding was carried out using a screw rotation speed of 20 rpm. The temperatures setting from the hopper to the die was $174^{\circ}\text{C}/100^{\circ}\text{C}/165^{\circ}\text{C}/160^{\circ}\text{C}$.

After the first pass through the single-screw extruder, the extruded strands (ABS polymer and ABS + 0.5% CNTs) of material were quenched immediately in water at room temperature and chopped into pellets by using a pelletizing machine. The obtained pellets were dried at 80°C for 1 hr in an air oven to avoid possible moisture degradation reactions prior to a second extrusion process. A highly homogenous material was obtained after the second extrusion, pelletizing, and drying process. Then, nanocomposite dried pellets went through an injection molding process using a Fox & Oxford Unimoulder U 1469 manual plastic injection molding machine with a barrel temperature profile setting ranged from 200°C to 230°C and a mold temperature kept at 40°C . Some injection parameters selected were an injection time of ABS polymer in the mold of 6 sec, an injection hold time of 10 sec, and a hydraulic contact pressure of 500 kN to finally get nanocomposite disc samples with 0.5 wt % CNTs in the ABS matrix of 25.4 mm in diameter and 10 mm thickness. As a reference, neat ABS was also similarly extruded and injection molded for this study.

Structural and Morphological Characterization

Transmission Electron Microscopy. Structure of the injection-molded CNTs-reinforced ABS nanocomposites was evaluated by TEM on an FEI TITAN 80[hyphen]300 with acceleration voltage of 300 kV. The nanocomposite specimens followed a staining with 2 wt % OsO_4 in vapour of aqueous solution for 48 hrs and then were cut using a Leica cryoultramicrotome at a sample temperature of liquid nitrogen and diamond knife temperature

(-35°C) to obtain ultrathin sections with thickness approximately 70 nm and collected on a 300 mesh copper grid of 3 mm diameter. The micrographs were taken close to Scherzer defocus for an optimal contrast of the nanotubes.

Infrared Spectroscopy. Chemical analysis of the CNTs-reinforced ABS nanocomposites was performed by Fourier transform infrared (FT-IR) spectra on a Perkin–Elmer spectrophotometer using an attenuated total reflexion accessory in the $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ range. Resolution was set to 4 cm^{-1} , and the spectra shown were an average of 32 scans.

Nanoindentation Test. The nanoindentation technique has proven to be useful for the evaluation of mechanical properties at the nano- and microscale.^{20–24} In this study, nanoindentation tests were performed using an IBIS nanoindentation system (Fisher-Cripps Laboratories), and indents were made by a three-sided pyramidal diamond Berkovich tip with nominal radius of curvature between 100 and 200 nm. Force and displacement resolution were about $0.015\text{ }\mu\text{N}$ and 0.0015 nm , respectively. At least 19 indents were performed with loads decreasing from 400 to 40 mN in steps of 20 mN on ABS polymer and ABS + 0.5% CNTs specimens, and the distance between the indentations was 80 microns to avoid plastic deformation interaction. The Berkovich tip of the nanoindenter was calibrated against a fused silica ($E = 72.5\text{ GPa}$ and $H = 9.5\text{ GPa}$) and polycarbonate ($E = 3\text{ GPa}$ and $H = 0.19\text{ GPa}$) standards according to Ref. 25 prior to nanoindentations on sample specimens. The peak load was held at maximum value for 60 sec to avoid the creep that would otherwise affect the unloading behavior. The Berkovich indenter was then withdrawn from the surface at the same rate until 10% of the maximum load, followed by the indenter being completely removed from the material. Here, constant strain rate was chosen to load the samples to avoid strain-hardening effects on the measurements.²⁶

Principle of Modulus Mapping Using RT-AFAM

A commercial SPM-AFM system (Bruker/Veeco/Digital Instruments Nanoscope IV Dimension 3100) was used to carry out measurements of RT-AFAM on specimens made of ABS polymer and CNTs/ABS nanocomposite, using a diamond-coated silicon AFM probe (BudgetSensors model ContDLC) with nominal length of $450\text{ }\mu\text{m}$, first resonance frequency of 13 kHz, and spring constant of 0.2 N/m .

In RT-AFAM, vibration of the probe was produced via a piezoelectric device below the sample, which was excited by a sweep AC frequency signal from a function generator. The frequency of this excitation was swept around the resonance frequency of AFM cantilever in contact with the sample. A photodiode detector followed the cantilever vibration sending a feed-back signal to a high-frequency lock-in amplifier (HF2LI, Zurich Instruments). Then this signal was amplified and filtered using the excitation signal as a reference. The amplitude spectra were fitted to a simple harmonic oscillator model for each pixel in a 256×256 pixels image that produce quantitative maps of maximum amplitude, phase, resonance frequency, quality factor, and topography simultaneously. Figure 3 illustrates the RT-AFAM operation principle.

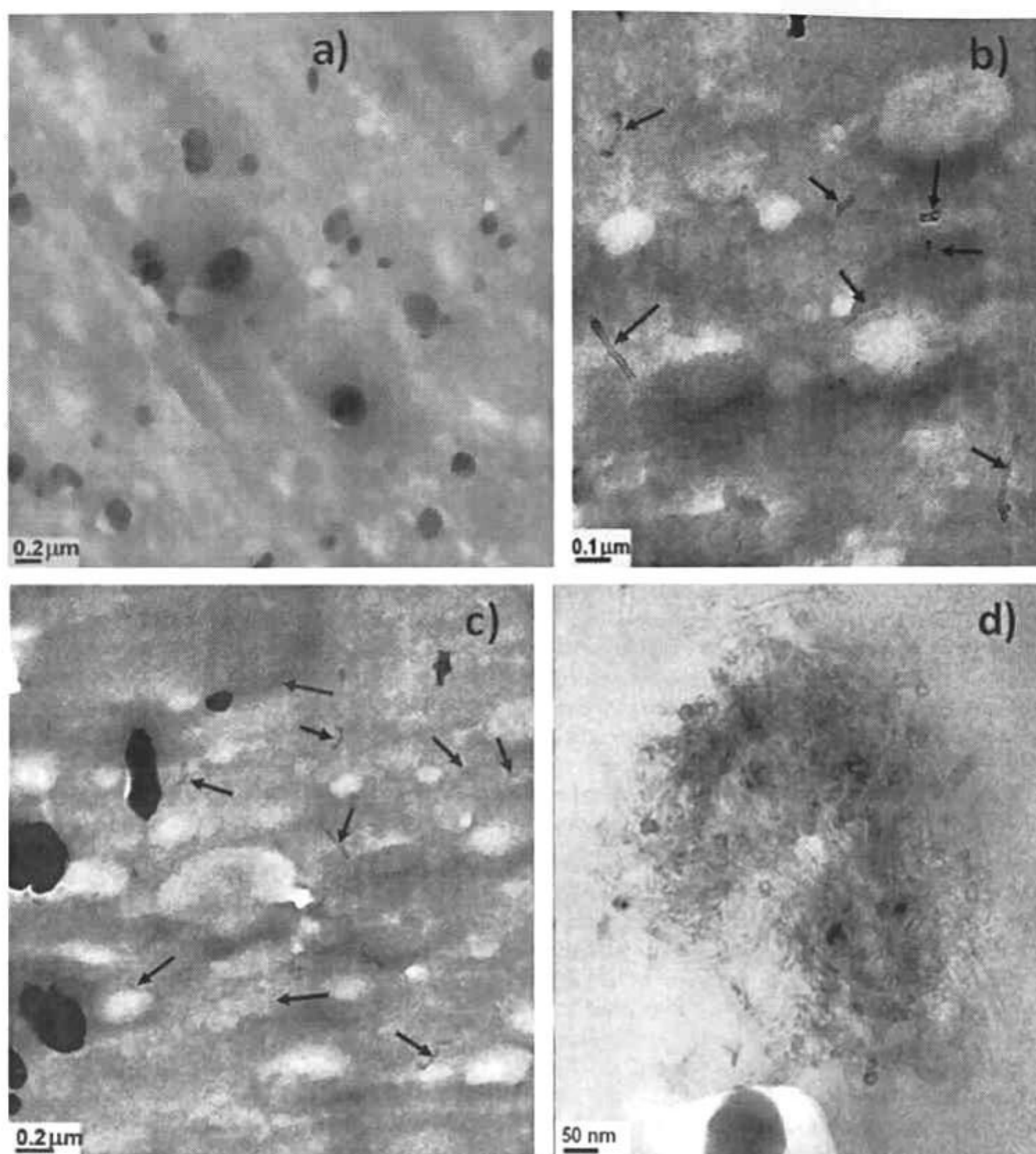


Figure 4. TEM micrographs of (a) neat ABS polymer; (b) individual CNTs in ABS polymer matrix; (c) individual CNTs in ABS polymer matrix; and (d) CNTs bundle in ABS.

RESULTS AND DISCUSSION

TEM and IR Spectroscopy

Representative TEM micrographs of specimens under study are shown in Figure 4(a–d). Figure 4(a) shows the TEM image of ABS reference specimen, indicating dark domains that represent the butadiene phase and light regions that represent acrylonitrile–styrene phase (SAN) in the ABS polymer matrix.

TEM images were taken to observe the morphology of nanocomposite samples under study in three different magnifications. Figure 4(b,c) illustrate TEM micrographs of CNTs clusters indicated by black arrows of the nanocomposite sample polymer ABS/CNTs. Figure 4(d) shows a bundle of aggregated CNTs clearly immersed in ABS polymer matrix. The size of CNT particles in Figure 4(b) is noticeably small.

Figure 5 shows the FT-IR absorbance spectra of ABS polymer matrix and CNTs-reinforced ABS nanocomposite samples. There are two bands associated to symmetric–asymmetric stretching of methylene (CH_2) in 2921 and 2851 cm^{-1} as reported in Ref. 27. Nitrile ($\text{C}\equiv\text{N}$) peak appears at 2238 cm^{-1} as reported in Refs. 28 and 29. In Figure 5, no difference was observed in FT-IR absorbance spectra for the ABS + 0.5% CNT nanocomposite, but Zhuo-Yue et al.³⁰ reported that CNTs interact with absorbance intensity.

Figure 6 shows an intensity decay of absorbance and a slight shift in wavenumber of nitrile group in the range of 2500 – 2000 cm^{-1} in the FT-IR spectra for ABS + 0.5% CNT nanocomposite, suggesting some intermolecular interaction of CNTs–ABS polymer.

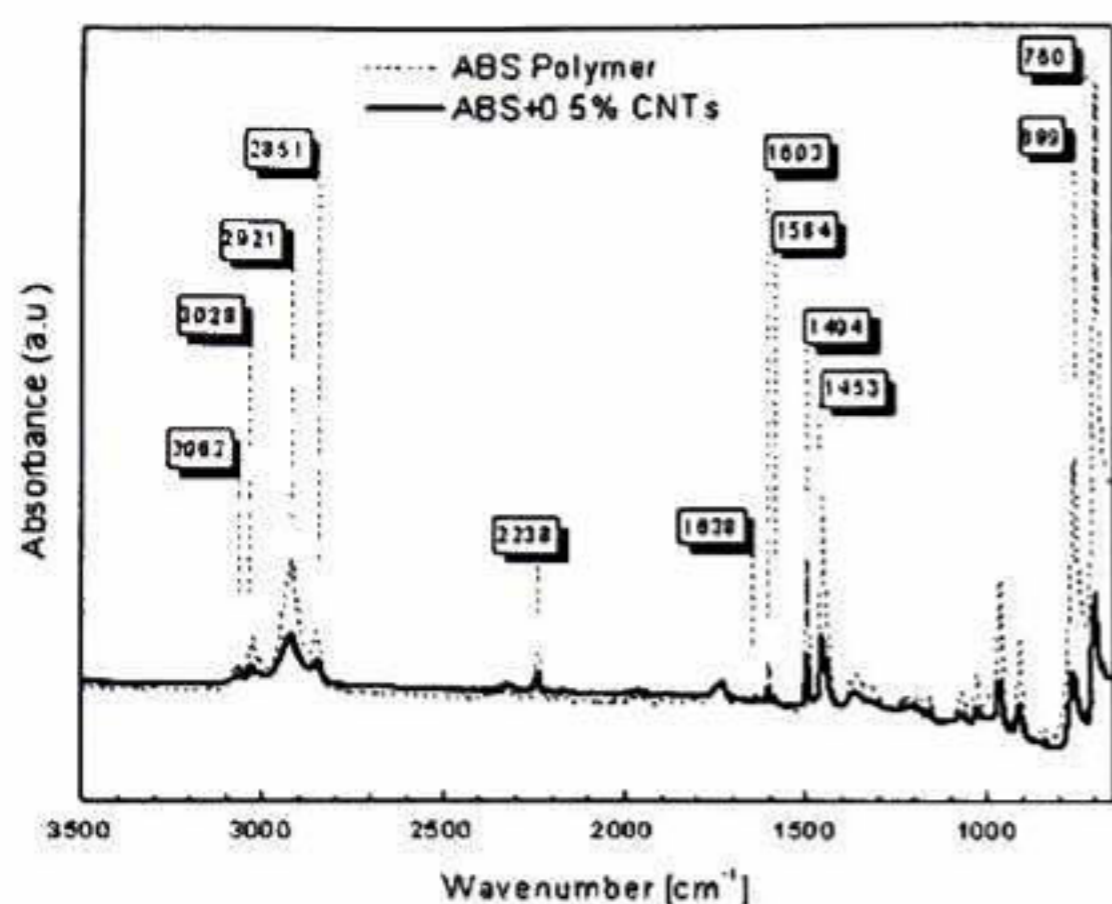


Figure 5. FT-IR absorbance spectra of ABS polymer and ABS + 0.5% CNT nanocomposite.

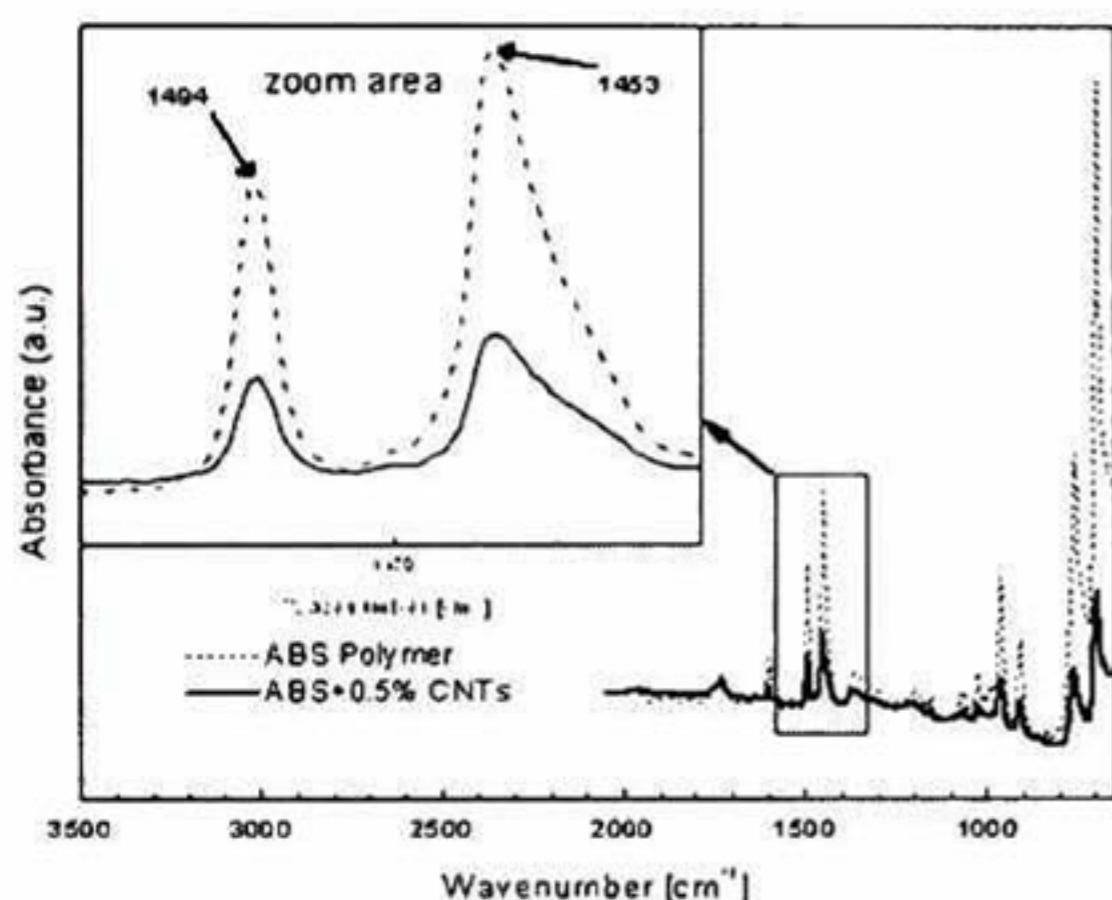


Figure 6. Zoom area of FT-IR absorbance spectra of ABS polymer and ABS + 0.5% CNT nanocomposite.

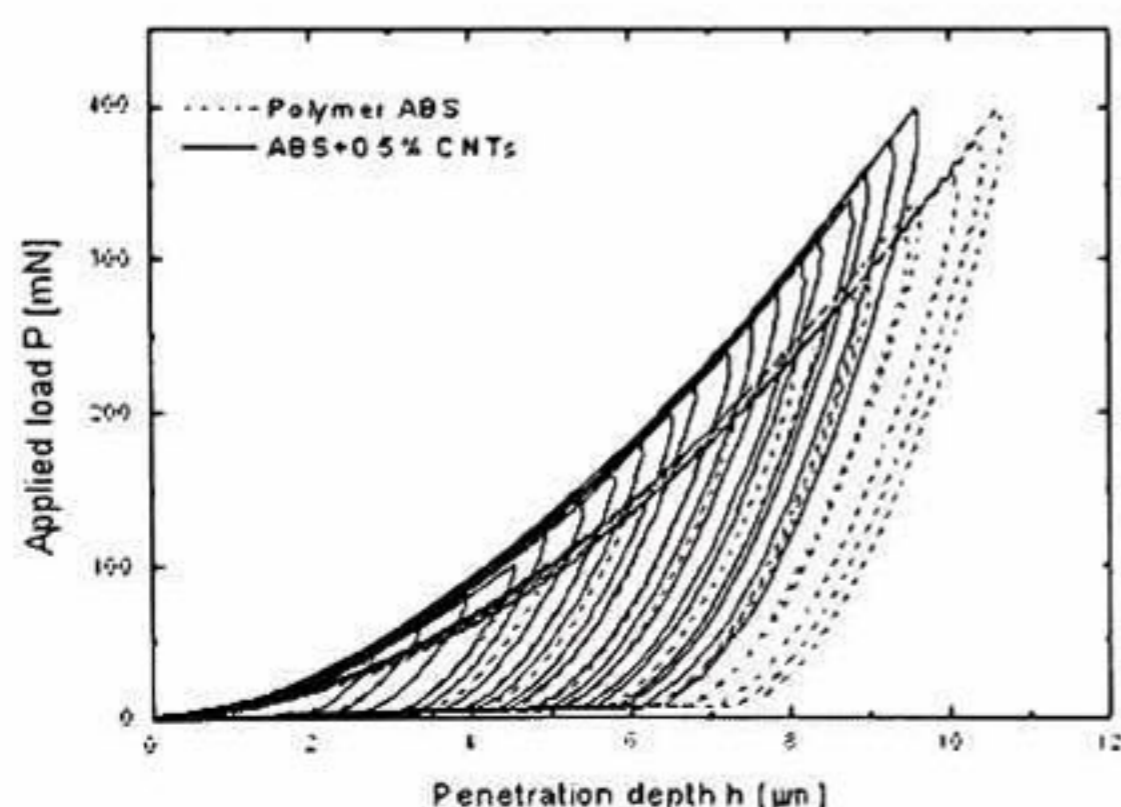


Figure 7. Nanoindentation load vs. penetration depth for ABS polymer and CNTs/ABS nanocomposite.

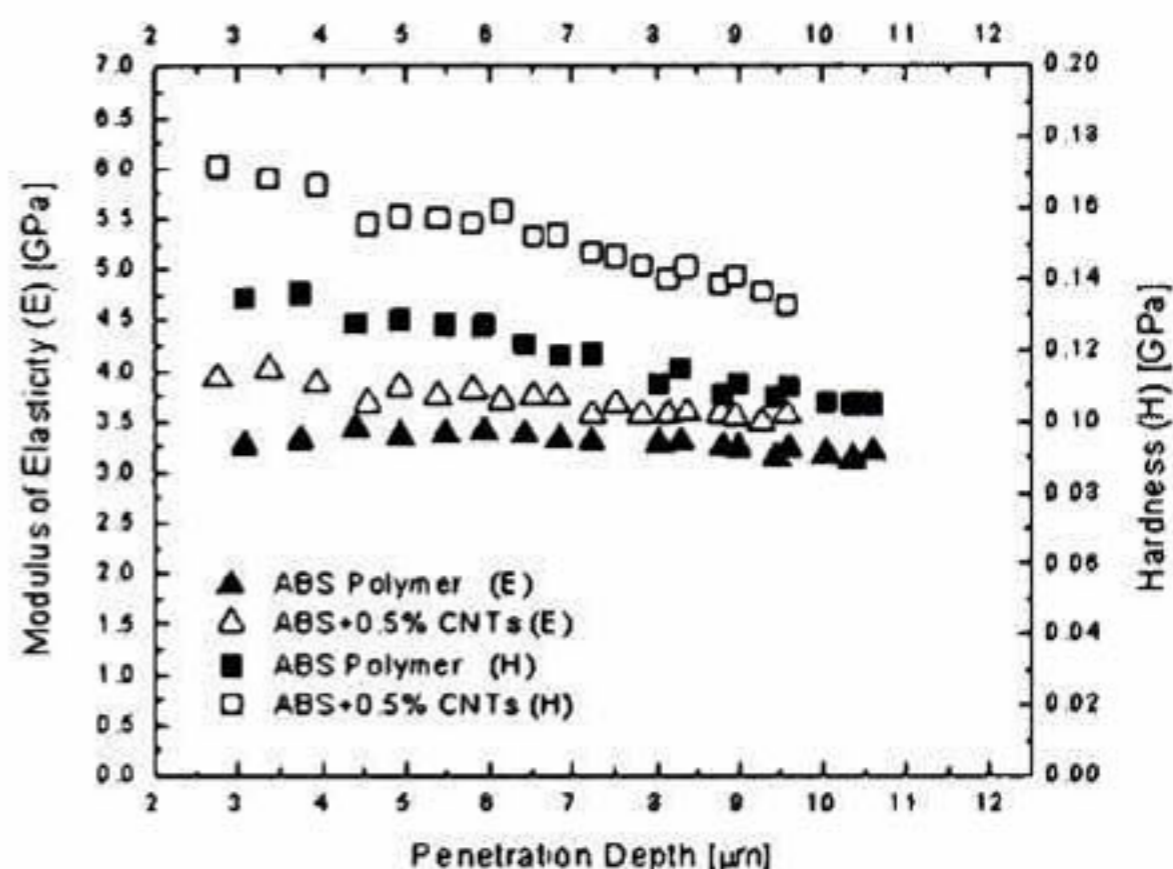


Figure 8. Elastic modulus and hardness for ABS polymer and CNTs/ABS nanocomposite.

Nanoindentation Test Results

Nanoindentation tests were carried out to obtain the aC value over the surface of the ABS polymer and CNTs/ABS nanocomposite sample. An aC radius value of 25 nm was calculated from the equation $aC = \langle kN \rangle / (2E^*)$, where $\langle kN \rangle$ is the average normal stiffness of an image, and E^* is the reduced elastic modulus obtained from the nanoindentation test. Figure 7 shows nanoindentation load vs. displacement curves for both ABS polymer and CNTs/ABS nanocomposite samples using a Berkovich indenter. A shift to the left was observed in the CNTs/ABS nanocomposite load vs. displacement curve that indicated a higher elastic modulus. Nanoindentation results in Figure 8 show an average elastic modulus value of 4.0 ± 0.83 GPa for ABS + 0.5% CNTs, which was higher than that of the neat ABS polymer matrix (3.5 ± 0.15 GPa). A hardness value of 0.16 ± 0.05 GPa was measured for the ABS + 0.5% CNTs nanocomposite, whereas a lower hardness value of 0.11 ± 0.01 GPa was measured for the CNTs-free ABS polymer. This represented an enhancement of 14.3% in elastic modulus and 45.4% in hardness.

The data show approximately a constant elastic modulus; however, an intermittent variation in modulus indicates that the indenter might have encountered nanotube bundles and surrounding polymer matrix, which might have been modified by the presence of nanotubes.

AFM Quantitative Measurement

The AFM cantilever probe used in this work is shown in a scanning electron microscopy image in Figure 9(a). This probe was modeled by finite element analysis considering the real geometry and anisotropic mechanical properties of single silicon crystal shown in Figure 9(b).^{31,32}

Figure 10(a) shows the experimental resonance frequencies for free and contact modes. Experimental frequencies for free vibration $f_2 = 134.37$ kHz, $f_4 = 461.60$ kHz, and $f_5 = 764.06$ kHz were used to obtain the best geometry parameters (length L , thickness t , major base width w_1 , and minor base width w_2) indicated in Figure 9(b), and experimental frequencies for tip-

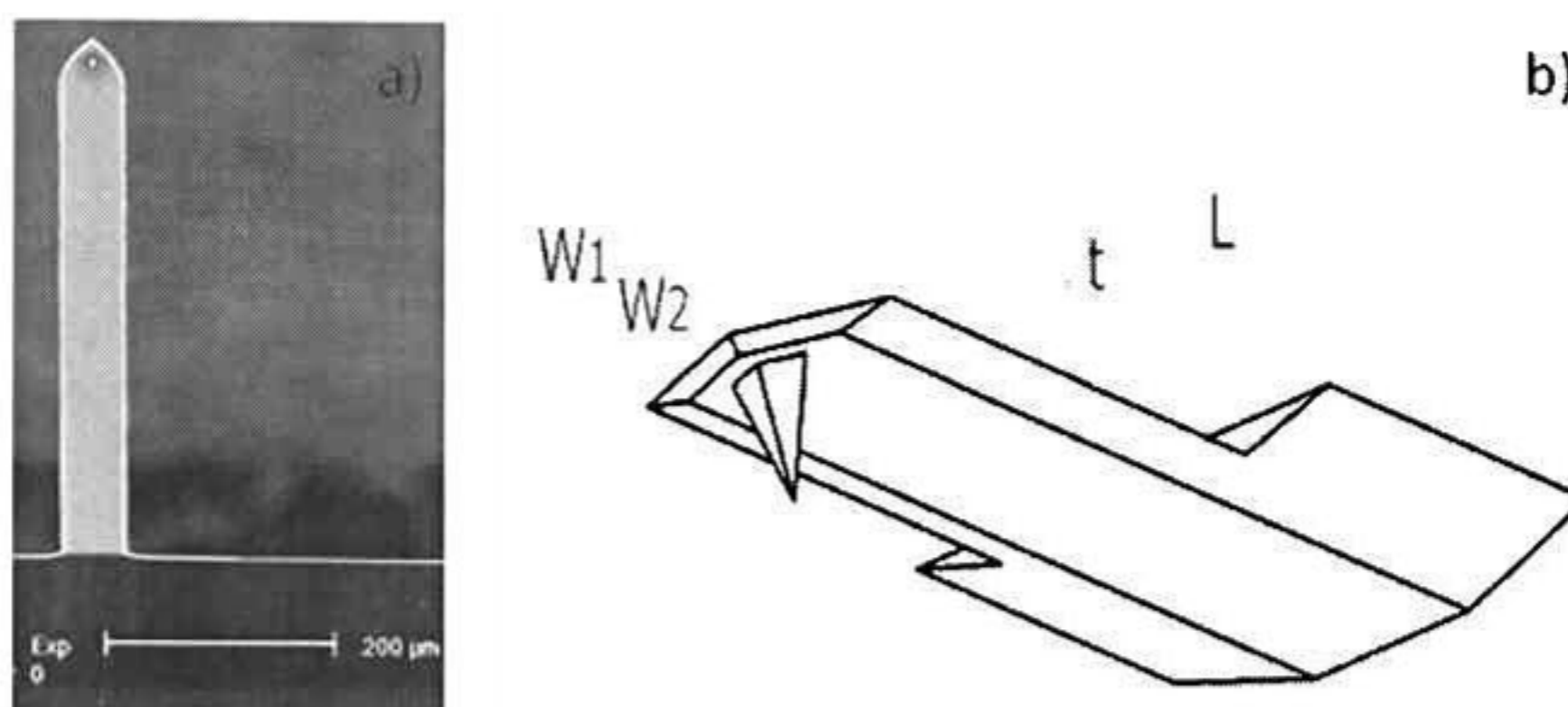


Figure 9. (a) Scanning electron microscopy micrograph of an AFM cantilever. (b) Schematic of the probe geometry used for the FEM simulations.

sample contact $f_3 = 405.27$ kHz and $f_6 = 1207.03$ kHz were used to simulate the contact vibration mode. Figure 10(b) shows the relation between contact resonance frequency of sixth flexural mode as a function of normal stiffness (kN). This frequency showed high sensibility with kN, which is consistent with results from Killgore and Hurley,³³ and was used to transform the map of resonance frequency into a map of normal stiffness. A reduced elastic modulus of tip-sample, E^* , was obtained from normal stiffness by using the formula $kN = 2aCE^*$, where aC is the radius of the contact area (assumed as circular) and E^* can be expressed as $1/E^* = 1/MT + 1/MS$, where MT is the indentation modulus of cantilever tip and MS is the indentation modulus of the sample.

Finite element analysis (FEA) modal analysis shown in Figure 11 gives the following results: $f_2 = 83.89$ kHz, $f_3 = 235.21$ kHz, $f_4 = 461.78$ kHz, and $f_5 = 765.22$ kHz for the free vibration mode of AFM cantilever probe. To simulate the contact, it was considered that the free end of the cantilever is anchored to three perpendicular springs, a vertical spring is related to the tip-sample normal stiffness (kN), and the two others are in plane for lateral stiffness (kS). More details about this FEA simulation can be seen in Ref. 32. Modeled frequencies for the contact vibration are $f_3 = 405.51$ kHz and $f_6 = 1206.03$ kHz using a $kS/kN = 0.23$ ratio. AFAM parameters such as spring constant (kz), geometric parameters of cantilever, and experimental and simulated resonance frequencies of the AFM cantilever are indicated in Table I.

Elastic Modulus Mapping

When a reinforcement material like CNT with high elastic modulus and chemical compatibility is introduced into a polymeric matrix, this material modifies the structure of the polymer and consequently its final mechanical properties. The polymer ABS consists of butadiene dispersed in SAN matrix.³ Figure 12(a,b) are topography images of ABS polymer and CNTs/ABS nanocomposite samples obtained simultaneously during the RT-AFAM experiment. These images show differences in height about 100 nm for the ABS polymer sample and 60 nm for the CNTs/ABS nanocomposite sample.

Figure 13(a,b) shows the indentation modulus mapping for ABS and ABS + 0.5% CNT, respectively. It can be seen in histo-

grams of Figure 14(a,b) that the incorporation of CNTs in the polymer matrix modifies the mechanical properties. A fitting that considers Gaussian contributions gives values of indentation modulus of 3.38 ± 0.25 GPa for ABS polymer and 4.0 ± 0.30 GPa for ABS + 0.5% CNT nanocomposite. Comparison of histograms in Figure 15 shows a shift of almost 0.62 GPa between ABS polymer and ABS + 0.5% CNT nanocomposite, which in practical terms, means an increase in the elastic modulus of 18.3%.

Figure 16(a,b) shows phase images for ABS and ABS + 0.5% CNT, where the contrast change is related to a shift of contact resonance frequency during the RT-AFAM experiment and therefore it allows observing changes in stiffness of ABS and ABS + 0.5% CNT specimens. Figure 16(a) shows the ABS polymer with three zones. The first corresponds to SAN matrix located in the range of -60° to -80° . The second zone in the range of 20° – 60° is related to butadiene. The third zone corresponds to a butadiene–SAN blend between -30° and 0° . The incorporation of CNTs into the ABS polymer matrix brings an improvement in the miscibility of nanocomposite sample as illustrated in Figure 16(b) providing a more homogenous dispersion of the CNTs in the ABS polymer matrix. This effect has been explained as a double percolation phenomenon.⁴

In such a case, a load applied to the nanotubes network is more efficient and provides a more uniform stress distribution in the CNTs-reinforced ABS polymer matrix.¹ The random distribution of CNTs observed in this micrograph gives isotropic nanomechanical properties as observed in the modulus mapping for ABS/CNT nanocomposite sample shown in Figure 13(b). Figure 16(b) shows that the external stresses applied to the composite are efficiently transferred to the nanotubes and represented as minimization of abrupt changes at the interface.

At atomic scale, the elastic modulus represents the stiffness of chemical bonds. The stiffness of these bonds will depend on how the electrons of the atoms interact (i.e., whether the atoms involved are able to form crystalline or amorphous structures). At nanometric scale, the elastic modulus statistically reflects

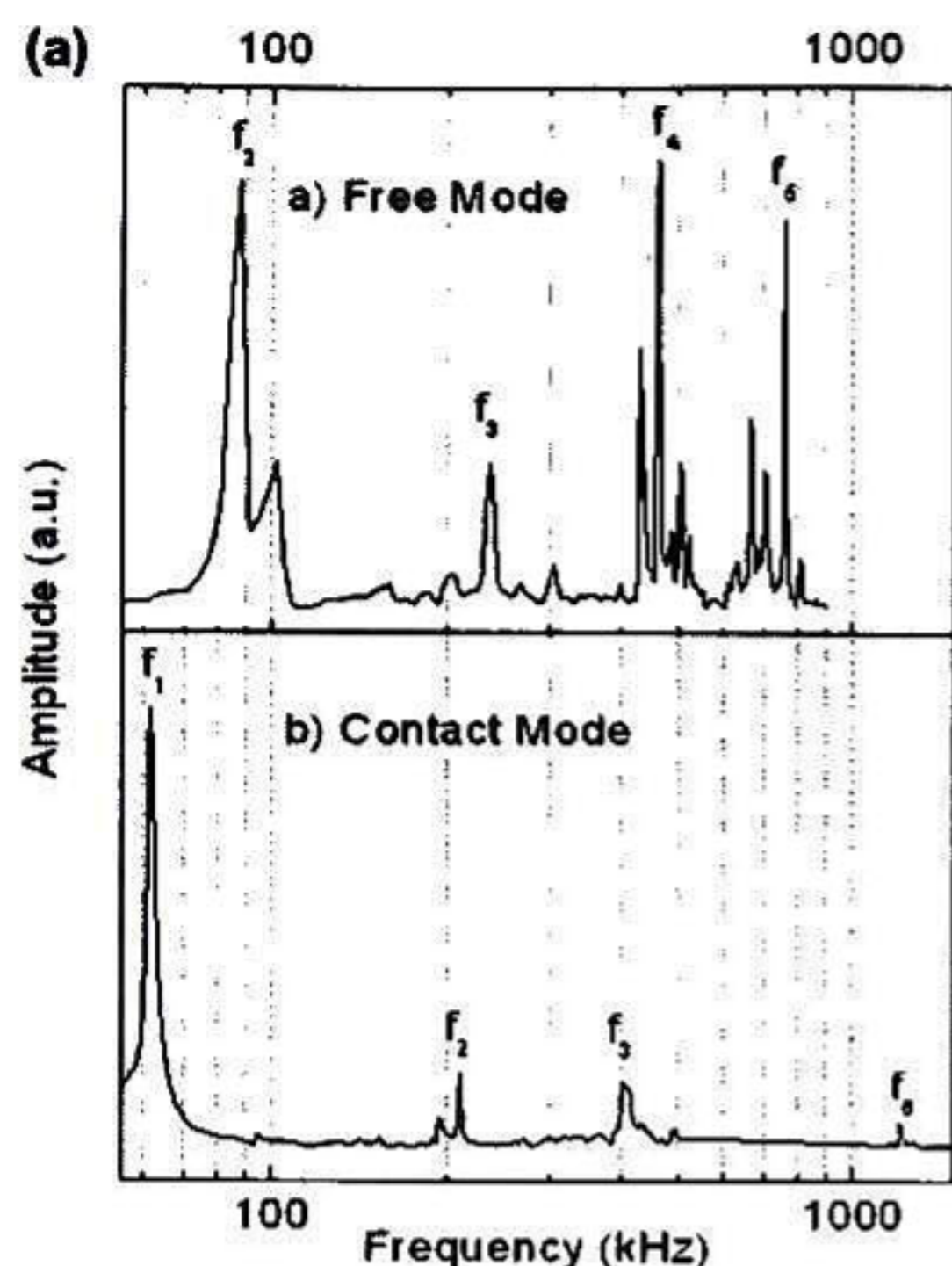


Figure 10. (a) Experimental resonance frequencies for free and contact mode. (b) Resonance frequency vs. normal stiffness.

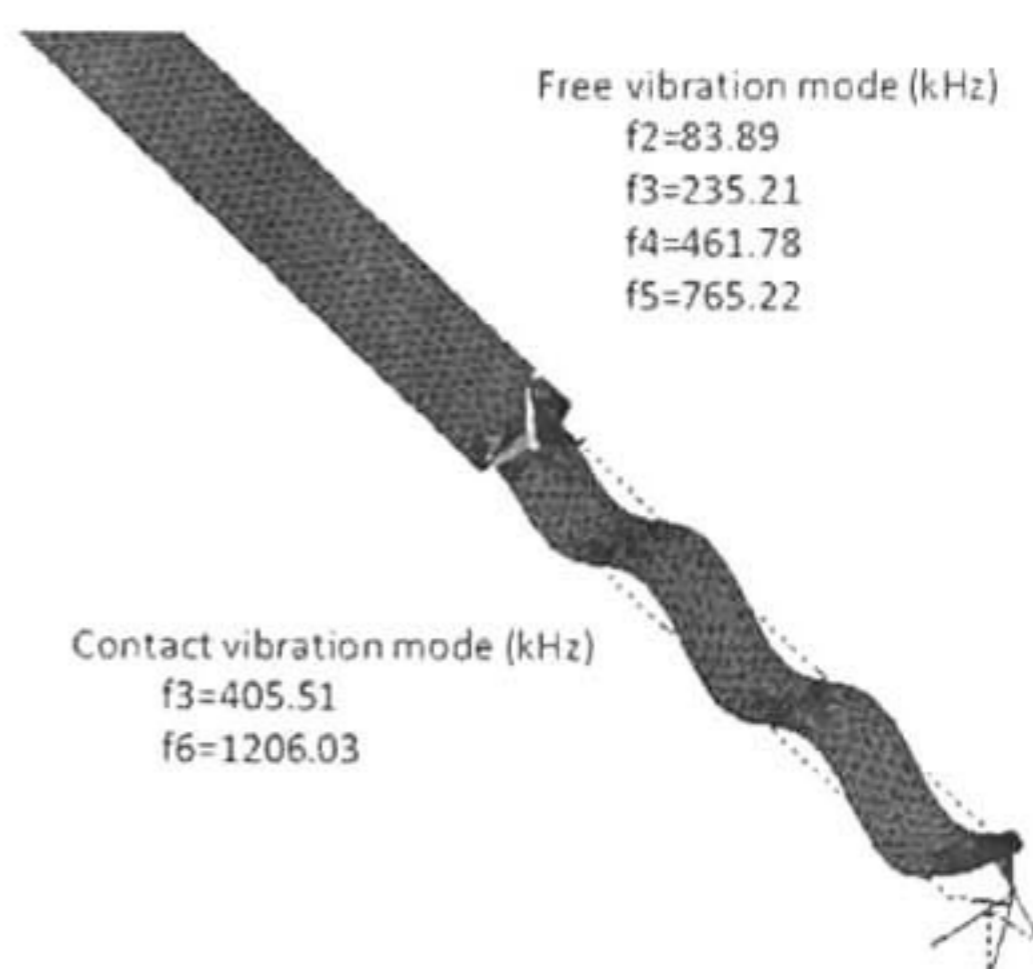


Figure 11. FEA modal analysis of AFM cantilever probe. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

how the atoms are interacting, whereas at macroscale, the elastic modulus is dominated by the component with higher volume fraction, and the values measured were an average of the local elastic properties of the components that form the material (here imperfections in the materials also contribute to this average). In this research, the CNTs added to the ABS matrix helped to increase the elastic modulus and hardness of the composite.

CONCLUSIONS

AFAM indentation modulus mapping at nanoscale was carried out on ABS polymer and ABS + 0.5% CNT nanocomposite specimens. A complete characterization of specimens by TEM, FT-IR spectroscopy, nanoindentation tests, and FEA of the AFM probe for AFAM quantitative maps of indentation modulus were presented in this work. AFAM values of indentation modulus (ABS = 3.38 GPa and ABS + 0.5% CNT = 4.0 GPa) were in good agreement with those calculated by nanoindentation test (ABS = 3.5 GPa and ABS + 0.5% CNT = 4.0 GPa). AFAM phase images and indentation modulus mapping also show that the interfacial interaction between CNTs and polymer matrix is continuous, which gives a more uniform stress distribution and an improvement of 18.3% in elastic modulus of the nanocomposite sample.

Table I. Experimental Resonance Frequencies for Free and Contact Mode and Probe Geometry

Free resonance frequency (kHz)		Contact resonance frequency (kHz)		Spring constant (N/m)		Geometry parameters (μm)	
Exp	Simulated	Exp	Simulated				
84.37	83.89	13.37	13.37	k_x	2.64	Length	465.50
234.00	235.21	210.93	208.88	k_y	36.49	Major base width	59.71
461.60	461.78	405.27	405.51	k_z	0.17	Minor base width	44.99
764.06	765.22	1207.03	1206.03			Thickness	2.02

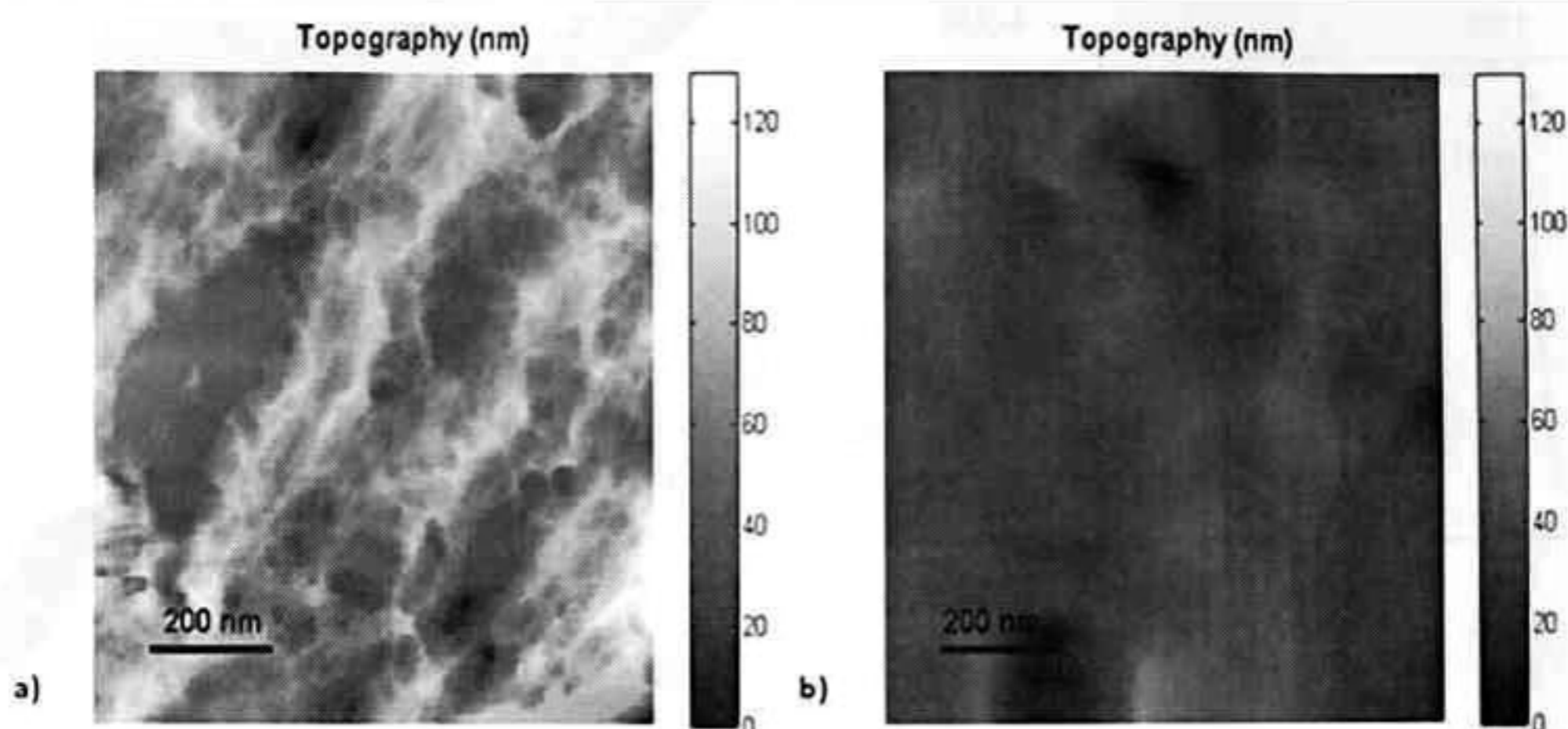


Figure 12. Topography of (a) ABS polymer and (b) CNTs/ABS nanocomposite.

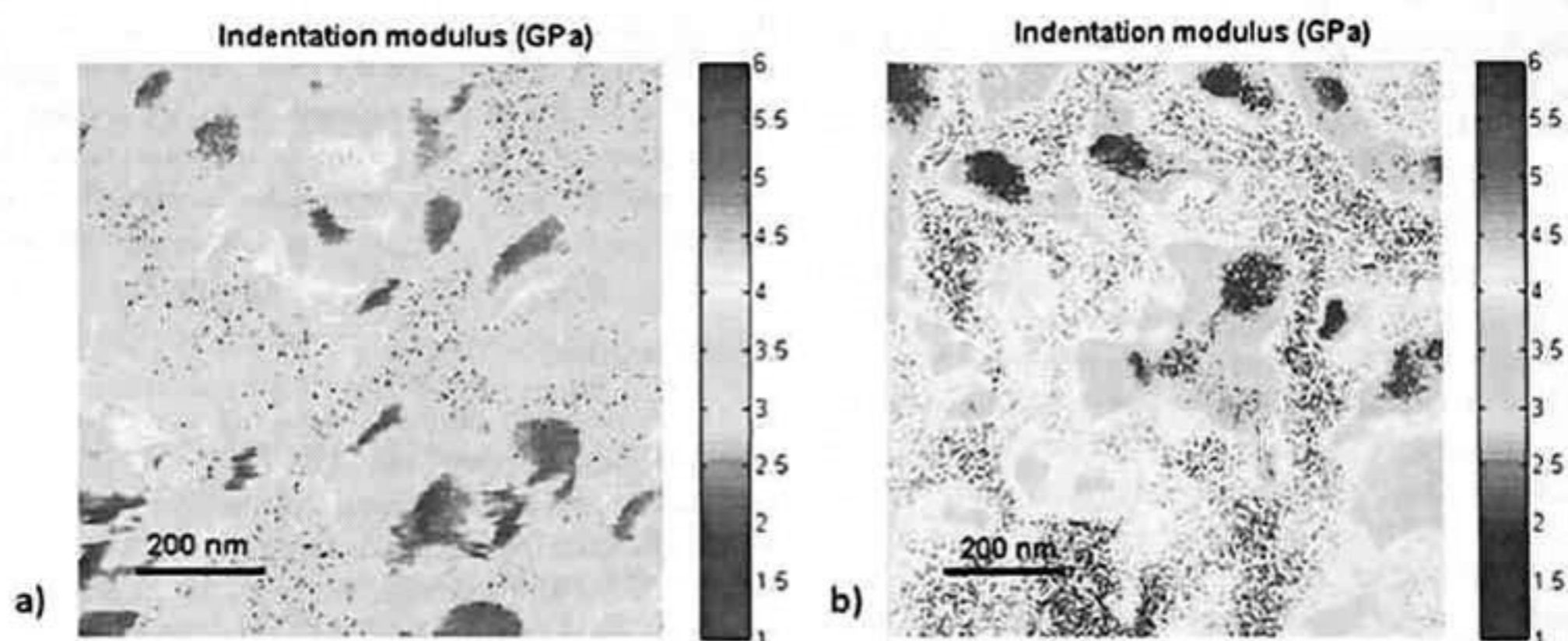


Figure 13. Indentation modulus of (a) ABS polymer and (b) CNTs/ABS nanocomposite. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

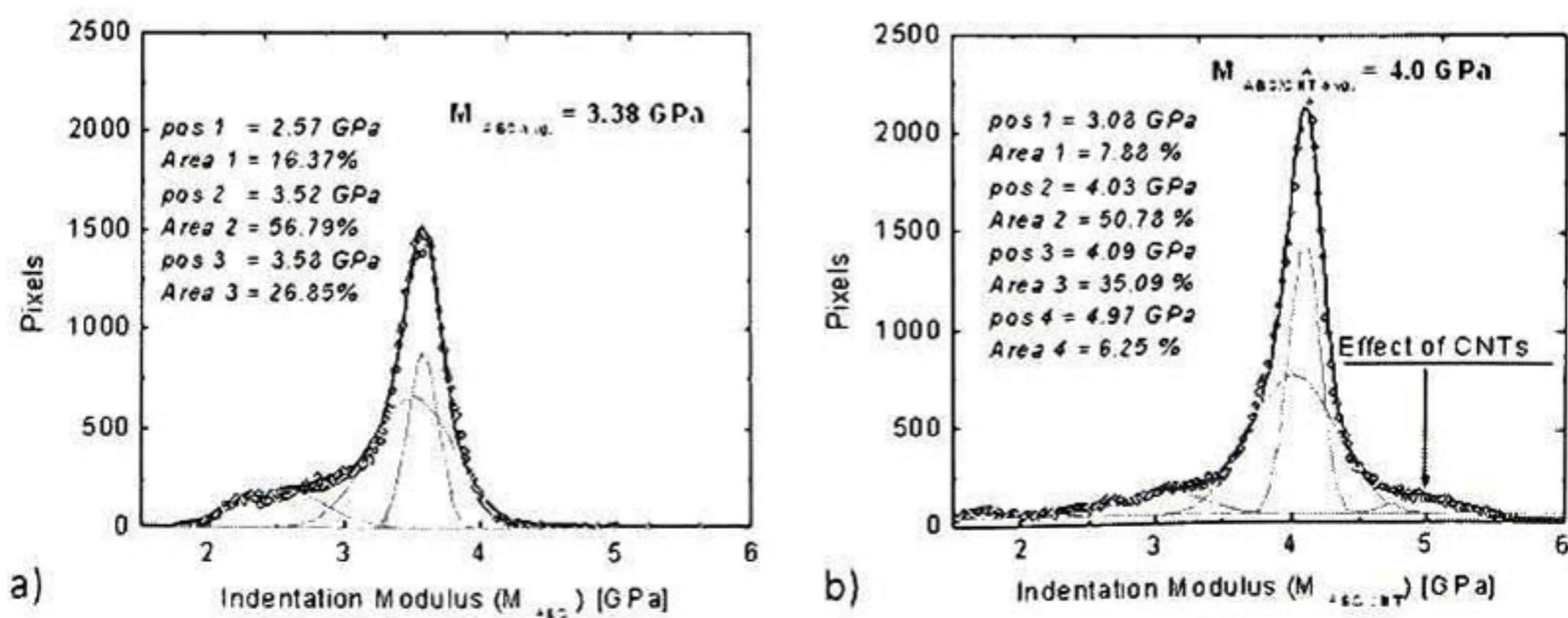


Figure 14. Histogram of (a) ABS polymer and (b) ABS/CNT nanocomposite.

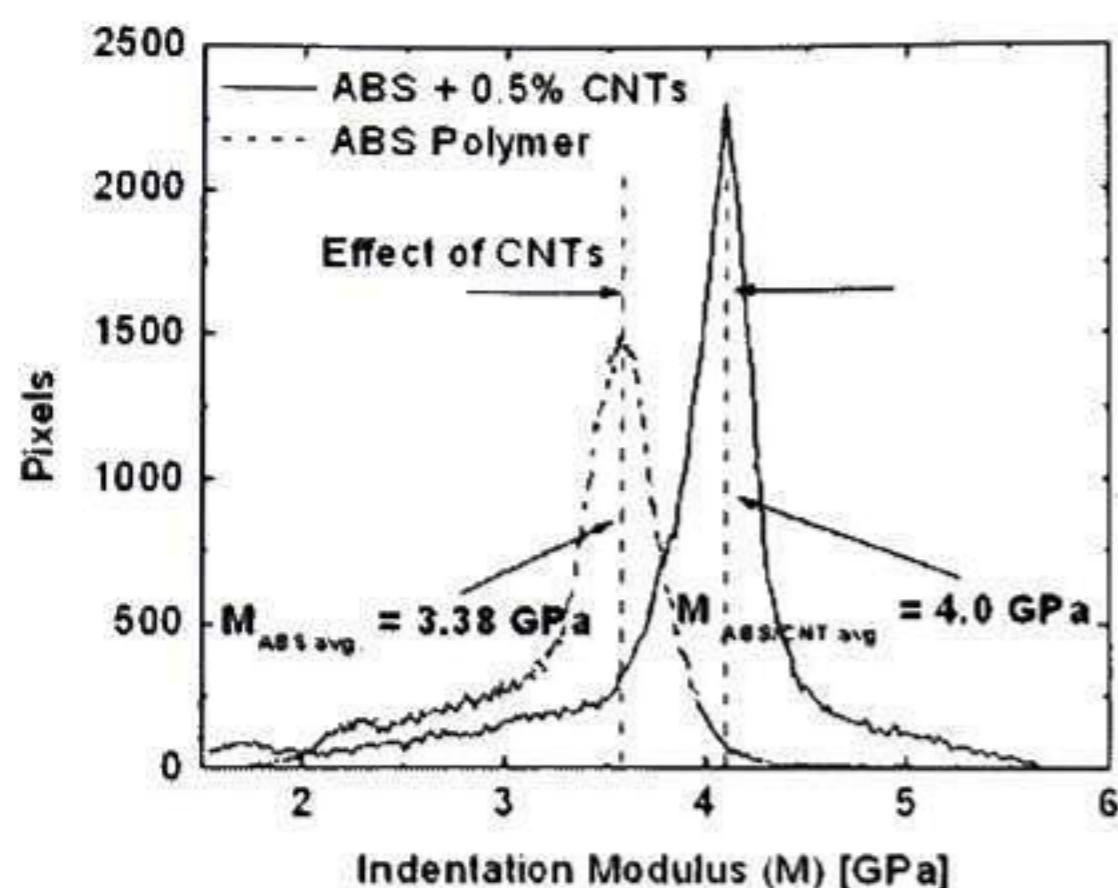


Figure 15. Comparison of RT-AFAM indentation modulus of ABS polymer and ABS/CNT nanocomposite.

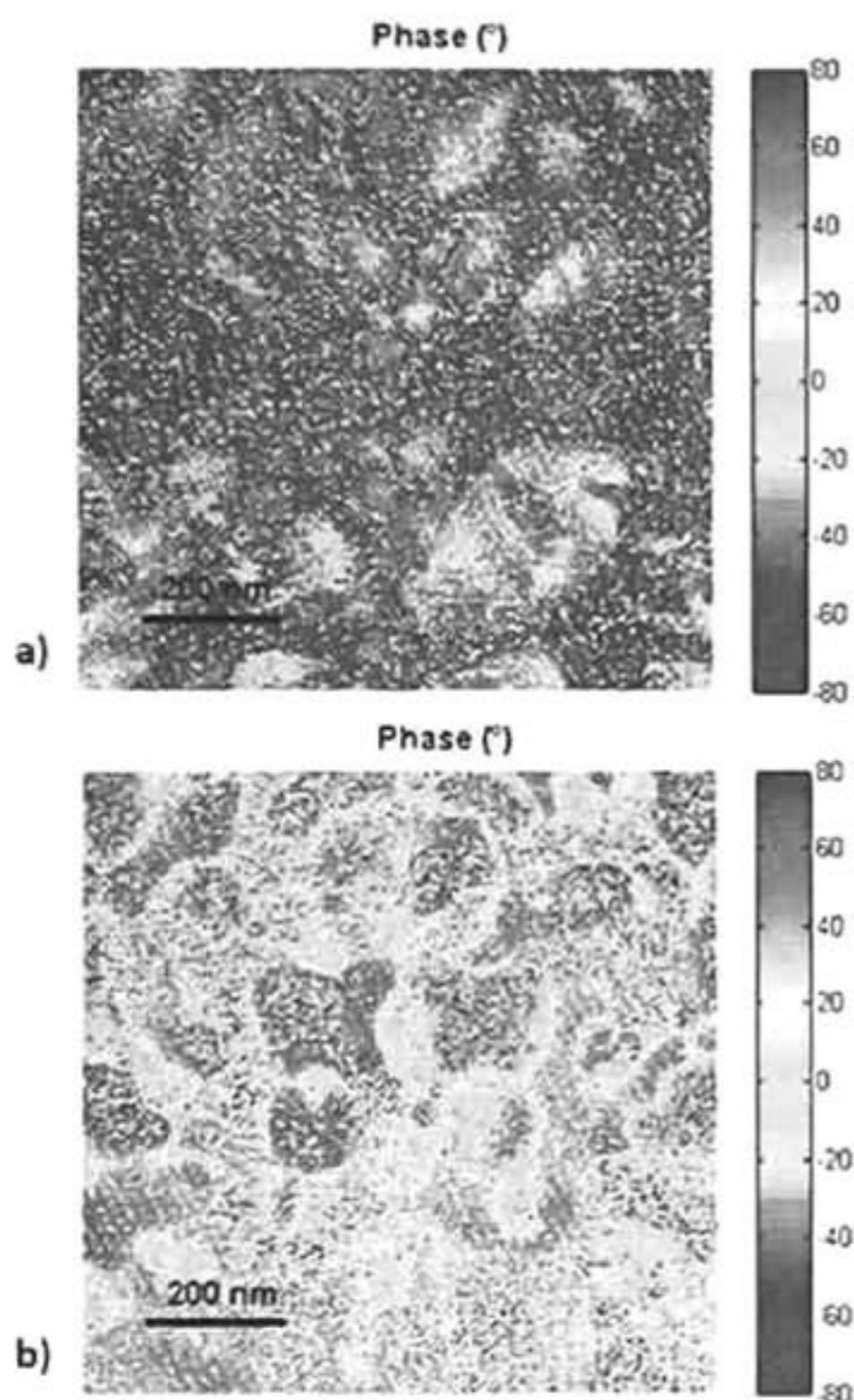


Figure 16. Phase images of (a) ABS polymer and (b) ABS/CNT nanocomposite. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the National Council for Science and Technology (CONACyT) and the Secretary of Public Education (SEP) for the financial support under projects 079901 to carry out the present work.

REFERENCES

- Coleman, J. N.; Khan, U.; Gun'ko, Y. K. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 689.
- Ajayan, P. M.; Zhou, O. Z. In *Applications of Carbon Nanotubes*; Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Avouris, P., Eds.; Springer Verlag: New York, **2001**; Vol. 80, pp 391–425.
- Al-Saleh, M. H.; Sundararaj, U. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2012**, *50*, 1356.
- Meincke, O.; Kaempfer, D.; Weickmann, H.; Friedrich, Ch.; Vathauerb, M.; Warth, H. *Polymer* **2004**, *45*, 739.
- Bhagwan, F. J.; Mayur, S.; Madan, K.; Prakash, K. B. *J. Encapsulation Adsorpt. Sci.* **2012**, *2*, 69.
- Briscoe, B. J.; Fiori, L.; Pelillo, E. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1998**, *31*, 2395.
- Cadek, M.; Coleman, J. N.; Barron, V.; Hedicke, K.; Blau, W. *J. Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 5123.
- Enriquez-Flores, C. I.; Gervacio-Arciniega, J. J.; Cruz-Valeriano, E.; Urquijo-Ventura, P.; Gutierrez-Salazar, B. J.; Espinoza-Beltran, F. J. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 495705.
- Jesse, S.; Kalinin, S. V.; Proksch, R.; Baddorf, A. P.; Rodriguez, B. J. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 435503.
- Rodriguez, B. J.; Callahan, C.; Kalinin, S. V.; Proksch, R. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 475504.
- Rabe, U.; Amelio, S.; Kester, E.; Scherer, V.; Hirsekorn, S.; Arnold, W. *Ultrasonics* **2000**, *38*, 430.
- Kopczynska-Muller, M.; Striegler, A.; Kohler, B.; Wolter, K. J. *Adv. Eng. Mater.* **2011**, *13*, 312.
- Kumar, A.; Rabe, U.; Hirsekorn, S.; Walter, A. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 183106.
- Kopczynska-Muller, M.; Yeap, K. B.; Mahajan, S.; Kohler, B.; Kuzeyeva, N.; Muller, T.; Zschech, E.; Wolter, K. J. *Nanotechnology* **2013**, *24*, 355703.
- Yamanaka, K.; Maruyama, Y.; Tsuji, T. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 1939.
- Kos, A. B.; Hurley, D. C. *Meas. Sci. Technol.* **2008**, *19*, 015504.
- Zhou, X.; Fu, J.; Li, Y.; Li, F. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, DOI: 10.1002/APP.39800.
- Yablon, D. G.; Gannepalli, A.; Proksch, R.; Killgore, J.; Hurley, D. C.; Grabowski, J.; Tsou, A. H. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4363.
- Robles-Nuñez, J.; Chiñas-Castillo, F.; Sanchez-Rubio, M.; Lara-Romero, J.; Huirache-Acuña, R.; Jimenez-Sandoval, S.; Alonso-Nuñez, G. *Chem. Papers* **2012**, *66*, 1130.
- Dutta, A. K.; Penumadu, D.; Files, B. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 158.
- Li, X.; Gao, H.; Scrivens, W. A.; Fei, D.; Xu, X.; Sutton, M. A.; Reynolds, A. P.; Myrick, M. L. *Nanotechnology* **2004**, *15*, 1416.
- Oliver, W. C.; Pharr, G. M. *J. Mater. Res.* **1992**, *7*, 1564.
- Oliver, W. C.; Pharr, G. M. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 3.
- Fischer-Cripps, A. C. *Nanoindentation*; Springer: New York, **2002**.

25. Alvarado-Orozco, J. M.; Cárdenas-Jaramillo, C.; Torres-Torres, D.; Herrera-Basurto, R.; Hurtado-Macias, A.; Muñoz-Saldaña, J.; Trápaga-Martínez, G. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2010**, *1243*, 18.
26. Beake, B. D.; Chen, S.; Hull, J. B.; Gao, F. J. *Nanosci. Nanotechnol.* **2002**, *2*, 73.
27. He, X. J.; Wang, L. J.; Xie, X. L.; Zhang, K. *Plast. Rubber Compos.* **2010**, *39*, 54.
28. Santana-Pérez, O. Fracturas de Mezclas de Policarbonato con Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno, Ph.D. Thesis; Universidad de Politécnic de Catalunya (UPC): Barcelona, Spain, **1997**.
29. Henniker, J. C. *Infrared Spectrometry of Industrial Polymers*; Academic Press: London, **1969**.
30. Zhuo-Yue, X.; Li, W.; Yao, S.; Zhao-Xia, G.; Jian, Y. *Polymer* **2013**, *54*, 447.
31. Espinoza Beltrán, F. J.; Muñoz-Saldaña, J.; Torres-Torres, D.; Torres-Martínez, R.; Schneider, G. A. *J. Mater. Res.* **2006**, *21*, 3072.
32. Espinoza-Beltrán, F. J.; Geng, K.; Muñoz-Saldaña, J.; Rabe, U.; Hirsekorn, S.; Arnold, W. *New J. Phys.* **2009**, *11*, 033034.
33. Killgore, J. P.; Hurley, D. C. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 055702.



Nanotribological performance of fullerene-like carbon nitride films



Francisco Javier Flores-Ruiz^a, Christian Ivan Enriquez-Flores^a,
Fernando Chiñas-Castillo^{b,*}, Francisco Javier Espinoza-Beltrán^a

^a Centro de Investigación y Estudios Avanzados (CINVESTAV) IPN, Unidad Querétaro, Lib. Norponiente 2000, Real de Juriquilla, C.P. 76230, Querétaro, Qro., México

^b Department of Mechanical Engineering, Instituto Tecnológico de Oaxaca, Oaxaca, Oax. Calz. Tecnológico No. 125, CP. 68030, Oaxaca, Oax., Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 March 2014

Received in revised form 25 June 2014

Accepted 29 June 2014

Available online 5 July 2014

Keywords:

AFM

Fullerene-like carbon nitride

Coatings

Nanotribological

Nanoindentation

ABSTRACT

Fullerene-like carbon nitride films exhibit high elastic modulus and low friction coefficient. In this study, thin CNx films were deposited on silicon substrate by DC magnetron sputtering and the tribological behavior at nanoscale was evaluated using an atomic force microscope. Results show that CNx films with fullerene-like structure have a friction coefficient (CoF ~ 0.009–0.022) that is lower than amorphous CNx films (CoF ~ 0.028–0.032). Analysis of specimens characterized by X-ray photoelectron spectroscopy shows that films with fullerene-like structure have a higher number of sp³ CN bonds and exhibit the best mechanical properties with high values of elastic modulus ($E > 180$ GPa) and hardness ($H > 20$ GPa). The elastic recovery determined on specimens with a fullerene-like CNx structure was of 95% while specimens of amorphous CNx structure had only 75% elastic recovery.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Low friction coefficient, high elastic recovery, high modulus and very good wear resistance when subjected to non-lubricated contact conditions [1,2] are well known characteristics of carbon nitride films that have been used in industry from magnetic storage devices [3,4] to biomedical applications [5]. However widespread use of CNx films in full scale industrial applications has been limited mainly by low adherence and high compressive stresses when films are deposited over steel substrate [6]. Recently, Broitman et al. [7,8] grew CNx films on steel substrates using a thin chromium sublayer in order to improve the adhesion of coatings to the steel surface and using a high-power impulse magnetron sputtering (HIPIMS) in master-slave configuration.

From the wide variety of carbon nitride (CNx) films, a material called fullerene-like CNx has been the most attractive to study. This film is formed by bend and cross-linking of nitrogen substituted graphene planes [1]. In the past CNx films have been deposited via magnetron sputtering under high substrate temperature (100–550 °C) and nitrogen-rich atmosphere (0–35%), resulting in high elastic modulus films compared to regular carbon films [9,10]. The most common tribological test used to evaluate friction

and wear characteristics of CNx films is a ball on disk configuration [11–13], considered a macro-scale test while at nanoscale characterization involves mainly the use of atomic force microscopy (AFM) [14]. Since carbon and carbon nitride films are starting to be used in MEMS and NEMS devices, nanotribological performance of non-lubricated CNx coated surfaces is necessary. Schwarz et al. [15] investigated the tribological behavior of diamond and amorphous carbon films using an AFM probe coated with amorphous carbon, registering coefficients of friction (CoF) of 0.26 and 0.45 in air, respectively. Riedo et al. [16] use V-shaped silicon nitride cantilevers to measure the friction force of diamond-like carbon, carbon nitride and graphite films finding that friction forces F_f (DLC) > F_f (amorphous CNx) > F_f (Graphite). Absolute values of friction force are not provided since there was a relatively large uncertainty on the calibration method. Recently, Mo et al. [17] showed that the relation $F_f = (\text{CoF})(F_N)$ is valid and can be applied at nanoscale, however, the limitations at nanoscale studies arise from the accurate characterization of the spring constant for the AFM probe. The AFM probe is usually considered as a cantilever beam with rectangular geometry, where the spring constant is calculated from the equations used for isotropic solids [18]. In determining the precise dimensions of the AFM cantilever to apply these equations usually involves scanning electron microscopy measurements and is not always easy.

In the present work a comparative study on the chemical bonding structure of CNx films, mechanical properties and their tribological performance at nanoscale, using the procedure developed

* Corresponding author. Tel.: +52 9515015016; fax: +52 9515167211.

E-mail addresses: fernandochinas@gmail.com, fernando-chinas@mail.com (F. Chiñas-Castillo).

by Enriquez-Flores et al. to determine reliable spring constants, to evaluate the friction force [19].

2. Experimental

2.1. Deposition of carbon nitride films

Carbon nitride (CN_x) thin films were deposited on mirror-polished single-crystal (100) silicon wafers by direct current magnetron sputtering technique with a MDX500 source and a carbon target as cathode with 50.8 mm diameter, located 50 mm from the substrate. A turbomolecular pump evacuated the evaporation chamber to a base pressure lower than 1×10^{-6} mbar. Nitrogen and argon of ultrahigh purity grade was introduced into the processing chamber while mass flow and total pressure of the evaporation process was computer controlled. Wafer substrates were immersed in a 1:1:1 mixture of ethanol, acetone and xylene in an ultrasonic bath for 10 min, rinsed in acetone and finally rinsed in ethanol for 10 further min and finally sputter-cleaned for 10 min before film deposition. The deposition parameters selected were work pressure 2×10^{-3} mbar, substrate temperature 200 °C, sputtering target power density (ρ) 10.8 W/cm², substrate bias voltage –250 V and evaporation time 20 min for a thicknesses of about 60 nm. Nitrogen portion in the Ar–N₂ mixture was varied from 13% to 19% in steps of 1% to form CN_x film specimens labeled 1CN_x, 2CN_x, 3CN_x . . . and 7CN_x, controlling the nitrogen flow respect to total Ar/N₂ flow. The gas mixture was computer controlled to keep a constant working pressure.

2.2. Structure and composition of CN_x films

Structure of CN_x films was characterized by Raman spectroscopy on a micro-Dilor Labram spectrometer with a 50× objective and a 512 nm wavelength He–Ne laser line of 30 mW and the spot size was 2 μm. All measurements were taken at room temperature with no special sample preparation.

Chemical composition of deposited films was determined using SEM-EDS Philips XL30 energy dispersive X-ray spectroscopy at an electron beam energy of 2 keV, beam current 2.0 nA and detector take-off angle of 35°.

XPS analysis gives rise to useful information such as composition, chemical state, and thickness etc. of thin films. XPS chemical structure of CN_x film prepared was performed on a Thermo Intercomex XPS system equipped with a hemispherical electron analyzer and a monochromatic Al Kα₁ X-ray source. A pass-energy of 15 eV in the analyzer allowed high-resolution XPS binding energy studies at a take-off angle of 85°. Photoelectron spectra were analyzed via software AAnalyzer[®]. Shirley-type background and Gauss-type functions were used to adjust data.

2.3. Nanomechanical characterization of CN_x films

Nanoindentation tests on CN_x films were carried out using a computer controlled Hysitron Ub1 nanoindenter with displacement resolution better than 0.04 nm and high-resolution load of 1 μN. The films were tested using a Berkovich diamond indenter in the load range of 500–1250 μN. Before the experiments, the nanoindenter was fully calibrated by performing indentations on fused silica ($E = 72.5$ GPa, $H = 9.5$ GPa) samples at different loads. All nanoindentation tests were achieved at room conditions of 23 °C and 35% relative humidity. A total of 25 indentations were performed for each film.

A qualitative elastic recovery of the carbon nitride films under study can be determined using the indentation load–unload curve and performing the ratio of the final indentation depth. The recorded data taken from these curves for each CN_x specimen was

used to determine elastic modulus (E_r) and elastic recovery (%R) from equation (1).

This elastic recovery is defined as

$$R(\%) = \frac{d_{\max} - d_{\text{res}}}{d_{\max}} \times 100 \quad (1)$$

where d_{\max} is the displacement at maximum load and d_{res} is the residual or plastic displacement after load removal. A lower value means more elastic recovery, while a higher value means that plastic effects take over.

2.4. Nanotribological performance of CN_x films

Nanotribological evaluations of CN_x films under study were carried out on a Bruker/Veeco/Digital Instrument Nanoscope IV Dimension 3100 Atomic Force Microscope (AFM). The AFM was operated in contact mode using probes of rectangular silicon beams (Budget Sensors 75DLC) coated with a thin diamond layer with thickness of 15 nm on tip side and aluminum layer of 30 nm on detector side of the cantilever. These probes have a spring constant in the range from 1 to 7 N/m, length 225 ± 25 μm, width 28 ± 5 μm, thickness 3 ± 1 μm, tip height 15 ± 5 μm and tip radius <15 nm.

For a more accurate measurement of friction force, a spring constant value of the AFM cantilever probe was determined from spectra resonance frequencies from 50 kHz to 2.5 MHz and free vibration FEA modeling according to reference [20]. Starting from the cantilever dimensions provided by the manufacturer and taking into account relevant geometric parameters such as length, upper width, lower width and thickness, it is possible to obtain the effective dimensions of the probe. In the FEA analysis the cantilever is considered that the AFM probe was fabricated with orthotropic crystalline silicon, trapezoidal geometry, triangular end and inclination of probe-to-sample surface and an iterative procedure to minimize error of calculated to experimental frequencies. Using the calculated data for the AFM cantilever and the methodology given by Ruan and Bhushan was used in this section [21].

3. Results and discussion

3.1. Raman spectra of carbon nitride films

Fig. 1 shows Raman spectra of the seven specimens CN_x films prepared. Characteristic bands D and G are identified in the range between 800 cm⁻¹ and 2000 cm⁻¹, fitted with a Voigh and Breigh–Wigner–Fano (BWF) linear profile. While some authors suggest the use of a Lorentzian linear shape for D band [22–24], it was realized that Lorentzian line did not fit well below 1000 cm⁻¹ and for this reason Voigh line was necessary. In order to reduce the number of fitting variables in Fig. 1, a simultaneous fitting for all Raman spectra was carried out. Asymmetry for G band is –11.5 and position is 1584 cm⁻¹ while D band position appears at 1391 cm⁻¹. The I_D/I_G ratio values were 1, 1.24, 1.1, 1 for films labeled as 1CN_x, 2CN_x, 3CN_x, 4CN_x films, respectively. Films labeled as 5CN_x, 6CN_x and 7CN_x had an I_D/I_G ratio of 1. These values of I_D/I_G ratios and G band position correspond to a a-CN_x films according to the model reported by Ferrari and Robertson [24]. These films are comprised of sp³ CN bonds, about ~20% nitrogen and some sp² bonds that may be due to molecular vibration of CC or CN bonds, however this is not possible to discern properly in the spectra because these vibrations are too close [25]. Atomic percentages of carbon, nitrogen and oxygen for each film are shown in Table 1.

3.2. XPS analysis of carbon nitride films

After XPS analysis of the CN_x samples prepared, just oxygen, carbon and nitrogen were detected. Presence of oxygen may be due

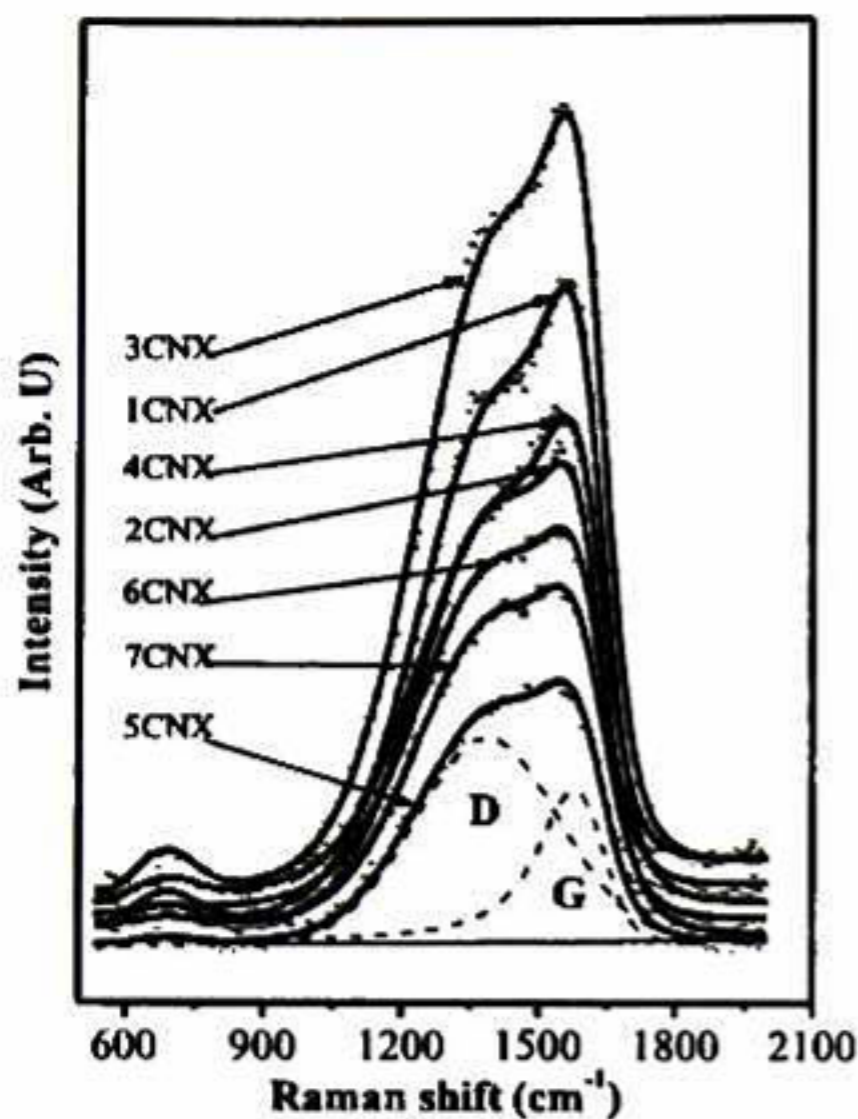


Fig. 1. Raman scattering spectra of CNx films samples.

Table 1
Atomic percentage of elements in CNx films.

Sample	%C	%N	%O	(at.%N × 100)/(at.%N + at.%C)
1CNx	86.095	9.68	4.225	10.1
2CNx	87.09	9.86	3.04	10.2
3CNx	86.43	11.15	2.42	11.4
4CNx	85.69	11.585	2.725	11.9
5CNx	82.355	12.67	4.97	13.3
6CNx	85.38	12.395	2.23	12.7
7CNx	86.365	10.98	2.655	11.3

to the prolonged exposure of samples to laboratory atmosphere. High-resolution XPS (HR-XPS) data for C 1s and N 1s are shown in Figs. 2 and 3 respectively.

Deconvolution of photoelectron spectra through peak-fitting of experimental data was carried out to observe the chemical bond configuration. Bonds of sp^2 C present at a binding energy (BE) of 284.8 eV were taken as reference to align the HR-XPS C 1s spectra [26]. Best fits to core levels of C 1s and N 1s resulted in four and three deconvoluted Gaussian peaks, respectively. Peaks for C 1s were located at binding energies of 284.8 eV, 285.6 ± 0.07 eV, 287 ± 0.3 eV and 288.9 ± 0.2 eV, assigned to links of carbon-carbon in sp^2 configuration (sp^2 C), nitrogen-carbon in sp^2 configuration (sp^2 CN), nitrogen-carbon in sp^3 configuration (sp^3 CN) and finally, oxygen-carbon, respectively. These results are in agreement with recent XPS studies [4,11,27]. Neidhardt and Hultman [28] assigned the sp^3 CN peak at 287 eV to carbon nitride bonds in crystalline clusters (β - C_3N_4) but the β - C_3N_4 phase requires a nitrogen content of 57 at.%. Deconvoluted peaks for N 1s were located at binding energies BE of 398.9 ± 0.1 eV, 400.8 ± 0.1 eV and 403 ± 0.1 eV. These BE are assigned to links of carbon-nitrogen with configuration sp^3 (sp^3 CN), carbon-nitrogen with configuration sp^2 (sp^2 CN) and

Table 2
Binding energies of bonding types contributing to XPS C 1s and N 1s.

Sample	C 1s				N 1s		
	sp^2 C	sp^2 CN	sp^3 CN	C-O	sp^3 CN	sp^2 CN	N-O
Binding energy (eV)	284.8	285.6	287	288.9	398.1	400.8	403
1CNx	23.77	55.82	15.22	5.18	44.37	51.88	3.74
4CNx	20.11	40.49	34.86	4.52	50.57	49.43	0
7CNx	22.27	57.91	14.06	5.74	45.7	52.23	2.06

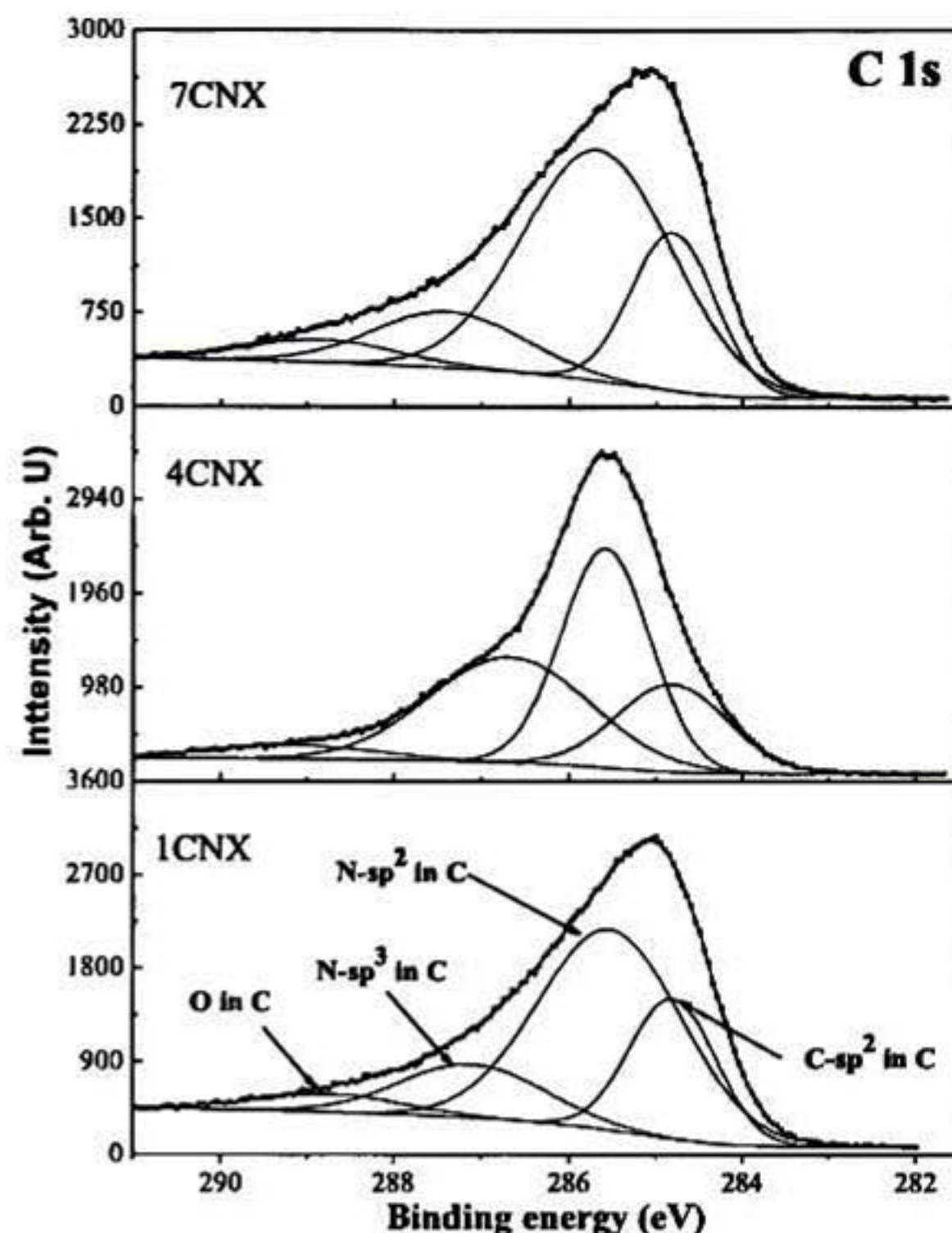


Fig. 2. High resolution for C 1s XPS data.

oxygen-nitrogen, respectively. These results are in agreement with previous carbon nitride results [11]. The peak positions and contributions of bonding types from XPS curve fitting are summarized in Table 2. It is shown that for 4CNx specimen, for C 1s and N 1s area fractions of sp^3 CN bond increased while area fractions of sp^2 CN and sp^2 C decreased.

3.3. Nanoindentation analysis of carbon nitride films

Nanoindentation results at a maximum load of 1250 μ N for all CNx films prepared are shown in Fig. 4. Elastic recovery $R(\%)$ of CNx films is shown in Fig. 5. It can be observed that prepared films with fullerene-like structure exhibit high elastic recovery when subjected to nanoindentation.

Films from 1CNx to 3CNx present a rapid increase in elastic recovery from $\sim 70\%$ to $\sim 94\%$, respectively. CNx films with elastic recovery values around $R(\%) \sim 70\%$ are characteristic of carbon nitrides with amorphous structure [10]. However 3CNx and 4CNx that show elastic recovery values of $R(\%) \sim 94\%$ and $R(\%) \sim 92\%$ are typical of carbon nitrides with fullerene-like structure. Fullerene-like CNx films have structure that is a combination of hexagonal and pentagonal rings, where their planes are curved and have intersections. These types of films usually have elastic recovery values higher than 85% and high mechanical properties [10,28]. From 5CNx

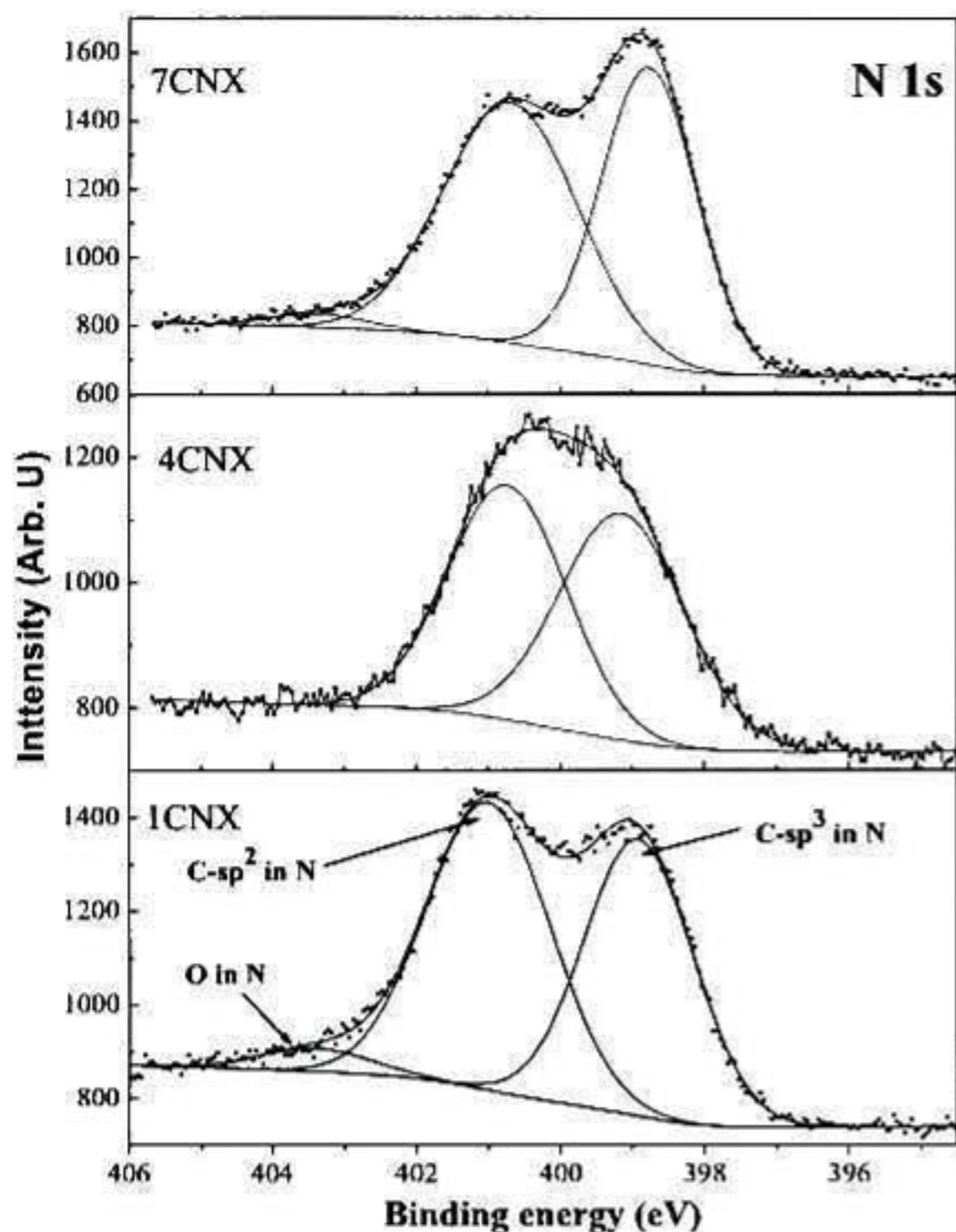


Fig. 3. High resolution for N 1s XPS data.

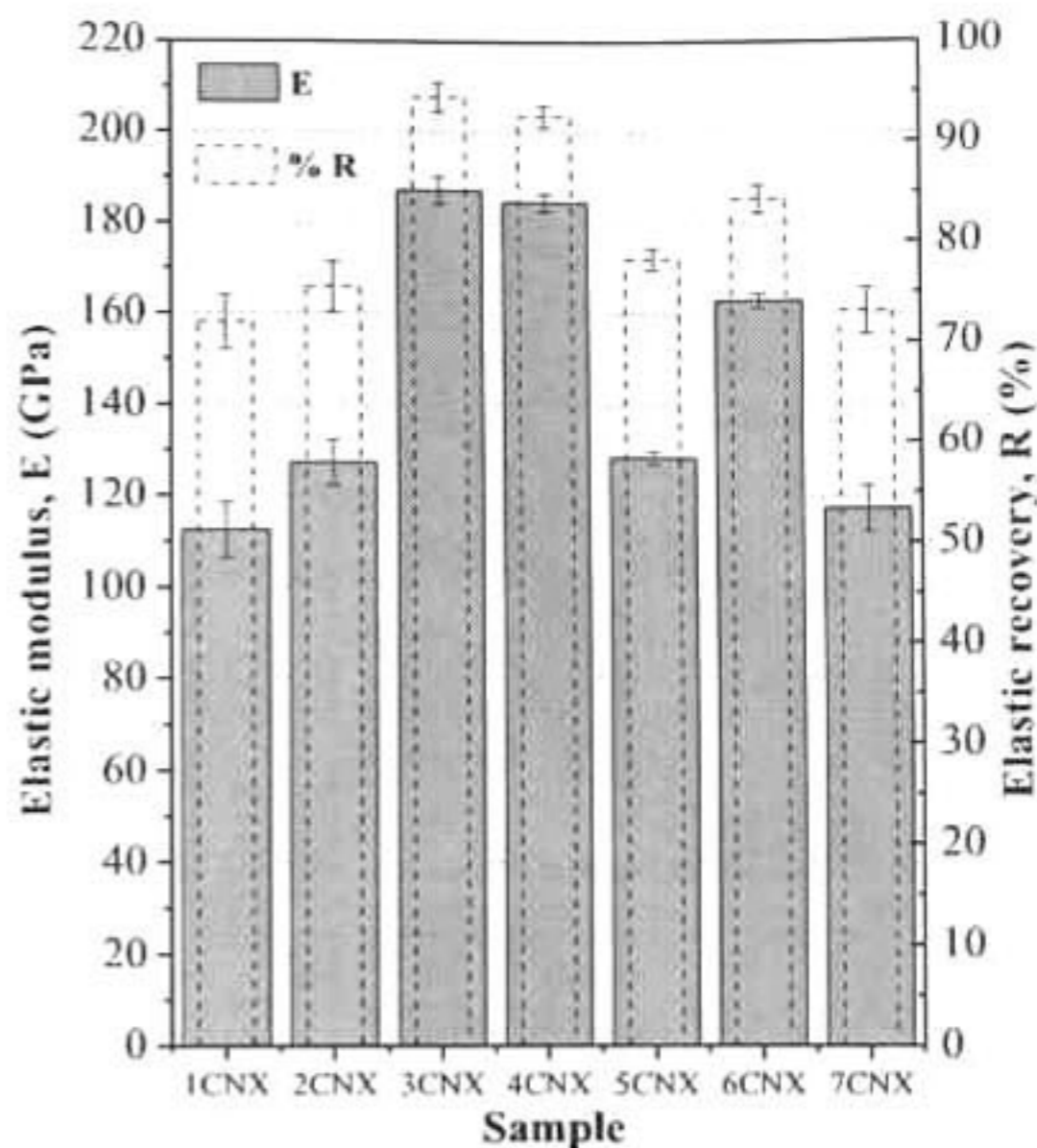


Fig. 5. Elastic recovery and elastic modulus of CNx film samples.

20.6 GPa, 13 GPa, 16.3 GPa and 11 GPa for 1CNx, 2CNx, ..., 7CNx, respectively. Because the curvature radius of the Berkovich indenter (>200 nm) is blunt relative to coating thickness (~200 nm) then, the indentation hardness calculated from the load–displacement curve using the Oliver–Pharr method cannot be considered quantitative. The fullerene-like structure of the CNx films prepared in this study is related to their elastic modulus, high elastic recovery values and dominating effect of sp³ CN bonds only, since no nitrogen–oxygen bonds are detected.

3.4. Nanotribological performance of carbon nitride films

Fig. 6 shows results of friction force vs. load from 1CNx, 3CNx, 4CNx and 7CNx films. Experimental data is fitted linearly and the slope gives the friction coefficient (CoF). Friction coefficient results for all samples tested are shown in Fig. 7. By exciting the cantilever probe by means of a piezoelectric transducer located at the probe holder it was possible to find three experimental free resonance frequencies: $f_1 = 71.05$ kHz, $f_2 = 444.40$ kHz and $f_3 = 1245.0$ kHz. A

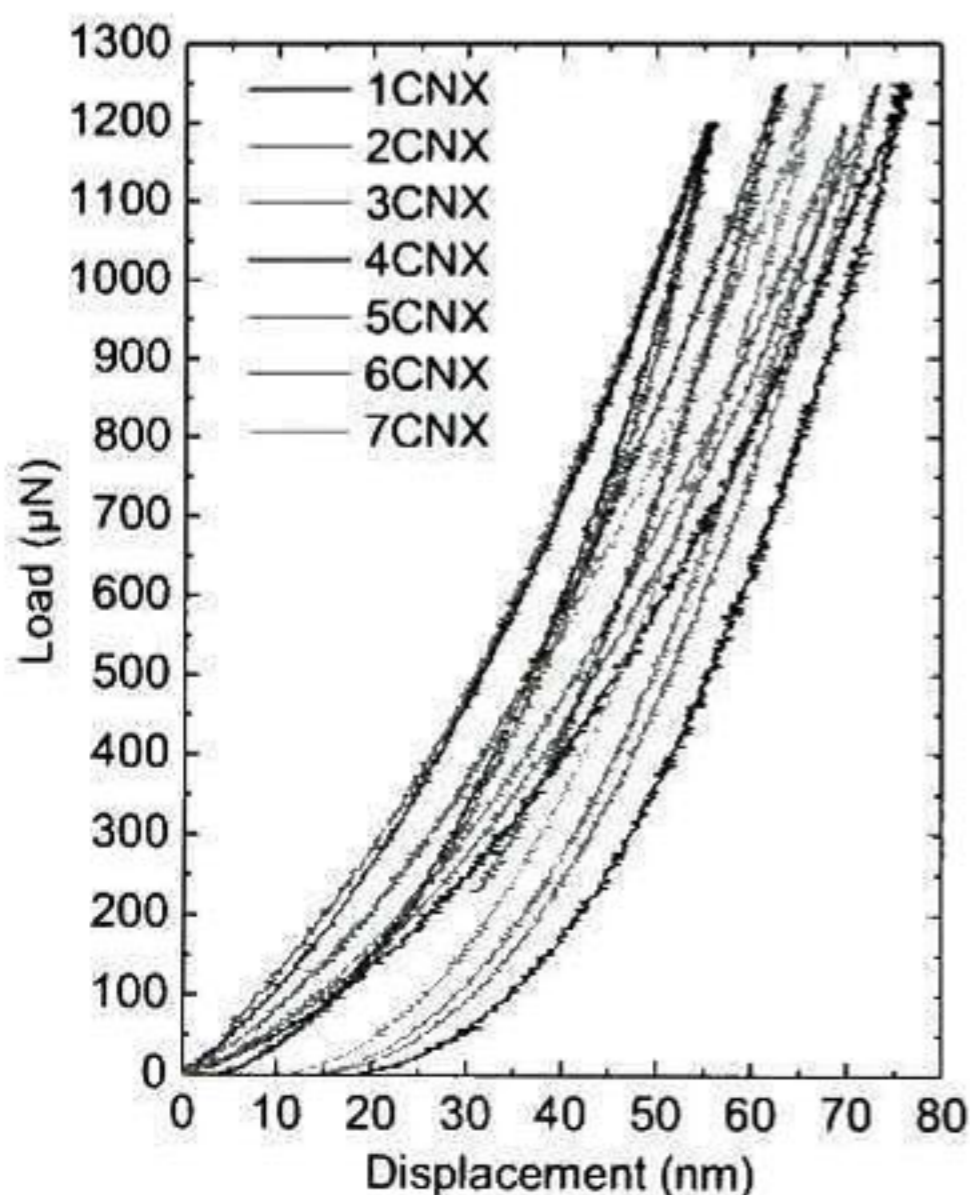


Fig. 4. Load-displacement curves for CNx film samples.

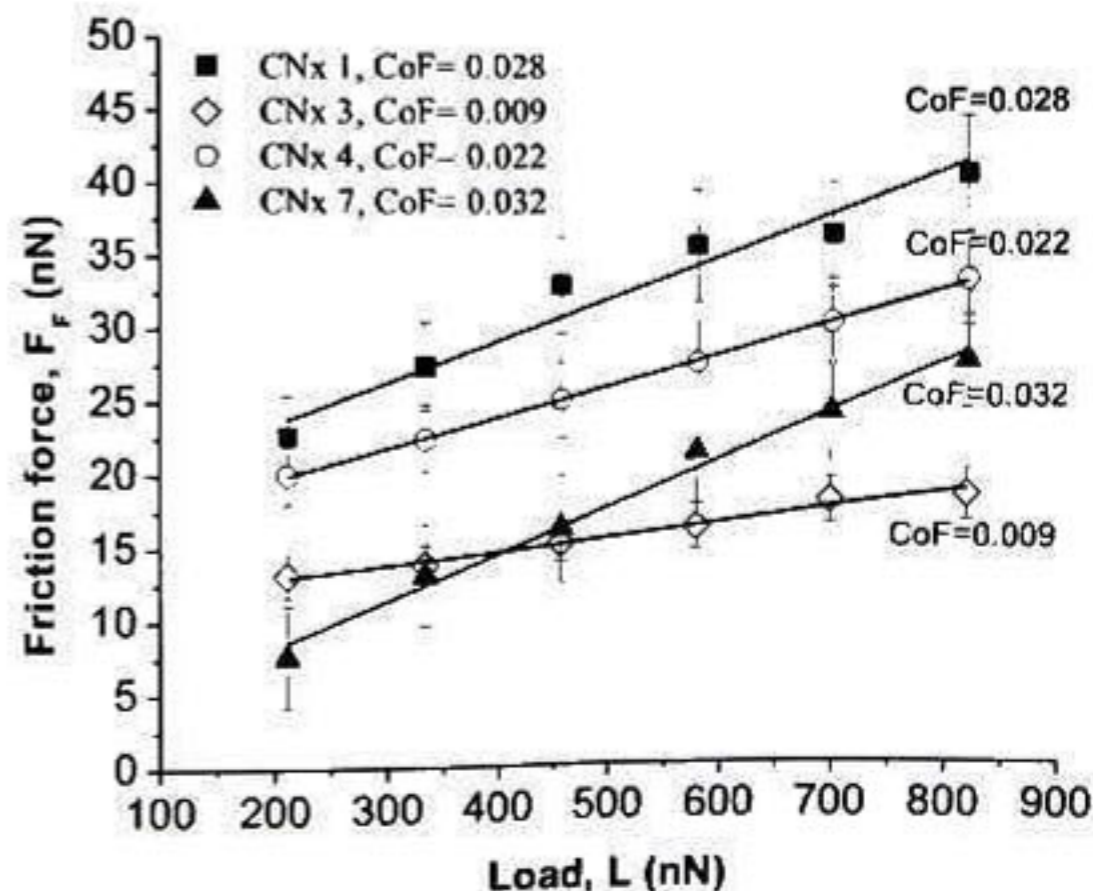


Fig. 6. Friction force vs. load of CNx film samples.

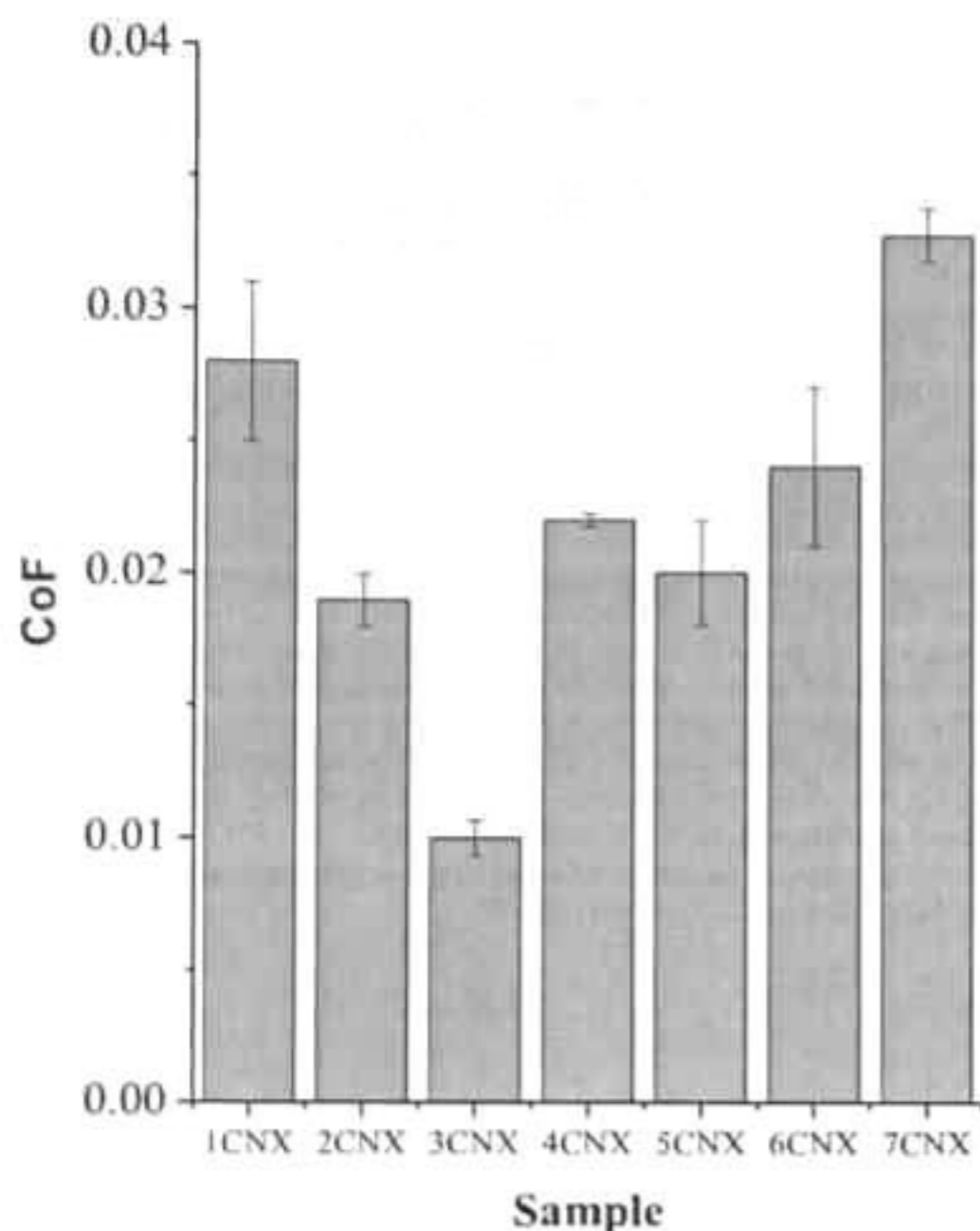


Fig. 7. Coefficient of friction for all CNx films.

finite element analysis of the cantilever probe resulted in three calculated resonance frequencies: $f_1 = 70.59$ kHz, $f_2 = 444.27$ kHz and $f_3 = 1245.70$ kHz, and effective geometrical parameters of the probe such as length $248.04 \mu\text{m}$, upper width $38.05 \mu\text{m}$ and lower width $23.56 \mu\text{m}$, thickness $3.07 \mu\text{m}$ and spring constant 2.47 N/m.

Carbon nitride films samples of fullerene-like structure 3CNx and 4CNx show a decrease in friction coefficient (CoF). It is observed that this friction coefficient reduction in samples 3CNx and 4CNx is related to an increase of sp^3 bonds CN hybridization, an increase in elastic modulus and elastic recovery. The indentation hardness, even though is not quantitative, shows this increase tendency on samples 3CNx and 4CNx. On the other hand, samples 5CNx, 6CNx and 7CNx show a gradual increase in the CoF combined with a decrease in elastic modulus and elastic recovery, probably related to a reduction in atomic percentage of nitrogen, as indicated in Table 2. Previous research on carbon nitride films reports that the exceptional mechanical properties and performance of fullerene-like films are conditioned to its graphene structure. Neidhardt and Hultman [28] reported that the most probable cause for graphene planes deformation in carbon nitride with fullerene-like structure is due to pentagonal defects and in minor influence to stone–Wales (SW) defects. Formation of pentagonal defects and graphene plane curvature is linked to precursor species that do not only grow the film structure and make it more complicated, but also affects the final film structure [30,31]. Chemical interaction of nitrogen with carbon target forms a mixture of C_xN_y species on the surface during the sputtering process. These formed species are eventually ejected from the target surface to the substrate specimen by the Ar– N_2 ion flux and then the majority of the species depositing on the substrate specimen are C atoms, C and N ions and CN species, which are the precursors of CNx films. Such precursors act as building blocks of fullerene-like carbon nitride structure evolution [32]. Based on XPS results and previously mentioned statements, the decrease of sp^2 C and sp^2 CN and the increase of sp^3 CN fractions for film samples 3CNx and 4CNx are strongly dependent on nitrogen ratio, atomic position rearrangements of precursor species and redistribution of nitrogen atoms. The increase in sp^3 CN bonds may be due to double pentagon defects that are energetically more favorable than

single pentagon defects, leading to structures more resistant to deformation and with outstanding mechanical properties [30,31].

4. Conclusions

Fullerene-like structure films with elastic recovery values of 94.5% and 92.5% were obtained on samples 3CNx and 4CNx. The mechanical properties of fullerene-like CNx films 3CNx and 4CNx were $E = 187.2$ GPa, $H = 21$ GPa and $E = 184.5$ GPa, $H = 20.6$ GPa respectively. It was determined on these fullerene-like films an increment of 34.86% and 50.57% in fractions of C 1s and N 1s. Quantitative values of friction coefficient were determined using DLC covered AFM probes for all CNx films. From the samples prepared, specimens 3CNx and 4CNx showed a fullerene-like structure and a friction coefficient of 0.010 ± 0.006 and 0.020 ± 0.002 . In general, fullerene-like samples 3CNx and 4CNx exhibit a friction reduction compared to the rest of the specimens with an amorphous structure. This observed improvement is strongly related to the increase of sp^3 CN bonds.

Acknowledgments

The authors wish to express their sincere thanks to the National Council for Science and Technology (CONACyT) and the Secretary of Public Education (SEP) for the financial support under projects 079901 to carry out the present work.

References

- [1] C. Donnet, A. Erdemir, Tribology of diamond-like carbon films, in: K. Adachi, K. Kato (Eds.), Fundamentals and Applications: Tribology of Carbon Nitride Coatings, Springer Science + Business Media, New York, 2008, pp. 339–361.
- [2] C. Donnet, A. Erdemir, Tribology of diamond-like carbon films, in: E. Broitman, J. Neidhardt, L. Hultman (Eds.), Fundamentals and Applications: Fullerene-like Carbon Nitride: A New Carbon-based Tribological Coating, Springer Science + Business Media, New York, 2008, pp. 620–654.
- [3] A. Wiens, G. Persch-Schuy, R. Hartmann, U. Hartmann, Subnanometer scale tribological properties of nitrogen containing carbon coatings used in magnetic storage devices, J. Vac. Sci. Technol. A 18 (2000) 2023–2026.
- [4] T.W. Scharf, R.D. Ott, D. Yang, J.A. Barnard, Structural and tribological characterization of protective amorphous diamond-like carbon and amorphous CNx overcoats for next generation hard disks, J. Appl. Phys. 85 (1999) 3142–3154.
- [5] S. Wei, T. Shao, P. Ding, Improvement of orthodontic friction by coating archwire with carbon nitride film, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 10333–10337.
- [6] E. Broitman, W.T. Zheng, H. Sjostrom, I. Ivanov, J.E. Greene, J.E. Sundgren, Stress development during deposition of CNx thin films, Appl. Phys. Lett. 72 (20) (1998) 2532–2534.
- [7] E. Broitman, Zs. Czigány, G. Greczynski, J. Böhlmark, R. Cremer, L. Hultman, Industrial-scale deposition of highly adherent CNx films on steel substrates, Surf. Coat. Technol. 204 (2010) 3349–3357.
- [8] E. Broitman, L. Hultman, Adhesion improvement of carbon-based coatings through a high ionization deposition technique, J. Phys. Conf. Ser. 370 (2012) 012009.
- [9] J. Neidhardt, L. Hultman, E. Broitman, T.W. Scharf, I.L. Singer, Structural, mechanical and tribological behavior of fullerene-like and amorphous carbon nitride coatings, Diamond Relat. Mater. 13 (2004) 1882–1888.
- [10] N. Hellgren, M.P. Johansson, E. Broitman, L. Hultman, J.E. Sundgren, Role of nitrogen in the formation of hard and elastic CNx thin films by reactive magnetron sputtering, Phys. Rev. B 59 (1999) 5162–5169.
- [11] P. Wang, T. Takeno, K. Adachi, H. Miki, T. Takagi, Preparation and tribological characterization of amorphous carbon nitride coatings in a RF PECVD–DC PVD hybrid coating process, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 6576–6582.
- [12] A.A. Voevodin, J.G. Jones, T.C. Back, J.S. Zabinski, V.E. Strel'nitzki, I.I. Aksenov, Comparative study of wear-resistant DLC and fullerene-like CNx coatings produced by pulsed laser and filtered cathodic arc depositions, Surf. Coat. Technol. 197 (2005) 116–125.
- [13] Y. Kusano, Z.H. Barber, J.E. Evetts, I.M. Hutchings, Tribological and mechanical properties of carbon nitride films deposited by ionised magnetron sputtering, Surf. Coat. Technol. 124 (2000) 104–109.
- [14] B. Bhushan, Nanotribology and Nanomechanics. II: Nanotribology, Biomimetics, and Industrial Applications, Springer, Heidelberg–Dordrecht–London–New York, 2011.
- [15] U.D. Schwarz, O. Zwörner, P. Köster, R. Wiesendanger, Quantitative analysis of the frictional properties of solid materials at low loads. I. Carbon compounds, Phys. Rev. B 56 (1997) 6987–6996.

- [16] E. Riedo, J. Chevrier, F. Comin, H. Brune, Nanotribology of carbon based thin films: the influence of films structure and surface morphology, *Surf. Sci.* 477 (2001) 25–34.
- [17] Y. Mo, K.T. Turner, I. Szlufarska, Friction laws at the nanoscale, *Nat. Lett.* 457 (2009) 1116–1119.
- [18] I. Younis Mohammad, MEMS Linear and Nonlinear Statics and Dynamics: Microbeams, Springer Science + Business Media, New York, 2011, pp. 251–357.
- [19] C.I. Enriquez-Flores, J.J. Gervacio-Arciniega, E. Cruz-Valeriano, P. de Urquijo-Ventura, B.J. Gutierrez-Salazar, F.J. Espinoza-Beltran, Fast frequency sweeping in resonance-tracking SPM for high-resolution AFAM and PFM imaging, *Nanotechnology* 23 (2012) 495705–495714.
- [20] F.J. Espinoza-Beltran, K. Geng, J. Muñoz-Saldaña, U. Rabe, S. Hirsekorn, W. Arnold, Simulation of vibrational resonances of stiff AFM cantilevers by finite element methods, *New J. Phys.* 11 (2009) 083034–083056.
- [21] J. Ruan, B. Bhushan, Atomic-scale friction measurements using friction force microscopy: Part i – general principles and new measurement techniques, *ASME J. Tribol.* 116 (1994) 378–388.
- [22] S. Praver, K.W. Nugent, Y. Lifshitz, G.D. Lempert, E. Grossman, J. Kulik, I. Avigal, R. Kalish, Systematic variation of the Raman spectra of DLC films as a function of $sp^2:sp^3$ composition, *Diamond Relat. Mater.* 5 (1996) 433–438.
- [23] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 14095–14107.
- [24] A.C. Ferrari, S.E. Rodil, J. Robertson, Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 155306–155326.
- [25] A.C. Ferrari, S.E. Rodil, J. Robertson, Resonance Raman spectra of amorphous carbon nitride: the G peak dispersion, *Diamond Relat. Mater.* 12 (2003) 905–910.
- [26] ASTM-International Standard E 1523–03, Standard Guide to Charge Control and Charge Referencing Techniques in X-Ray Photoelectron Spectroscopy, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 1998, pp. 2959–19428.
- [27] A. Herrera-Gomez, Y. Sun, F.S. Aguirre-Tostado, C. Hwang, P.G. Mani-Gonzalez, E. Flint, F. Espinosa-Magaña, R. Wallace, Structure of ultra-thin diamond-like carbon films grown with filtered cathodic arc on Si(001), *Anal. Sci.* 26 (2010) 267–272.
- [28] J. Neidhardt, L. Hultman, Beyond C_3N_4 – fullerene-like carbon nitride: a promising coating material, *J. Vac. Sci. Technol. A* 25 (2007) 633–644.
- [29] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improve technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564–1583.
- [30] G.K. Gueorguiev, J. Neidhardt, S. Stafström, L. Hultman, First-principles calculations on the curvature evolution and cross-linkage in carbon nitride, *Chem. Phys. Lett.* 410 (2005) 228–234.
- [31] G.K. Gueorguiev, J. Neidhardt, S. Stafström, L. Hultman, First-principles calculations on the role of CN precursors for the formation of fullerene-like carbon nitride, *Chem. Phys. Lett.* 401 (2005) 288–295.
- [32] J. Zemek, J. Zalman, A. Luches, XAES and XPS study of amorphous carbon nitride layers, *Appl. Surf. Sci.* 133 (1998) 27–32.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DOCTORAL DEL C. FRANCISCO JAVIER FLORES RUIZ TITULADA: "CORRELACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE PELÍCULAS DE CARBONO CON SUS PROPIEDADES MECÁNICAS Y SU COEFICIENTE DE FRICCIÓN", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS VEINTITRÉS DÍAS DEL MES DE ENERO DEL AÑO DOS MIL QUINCE.



DR. ALBERTO HERRERA GÓMEZ



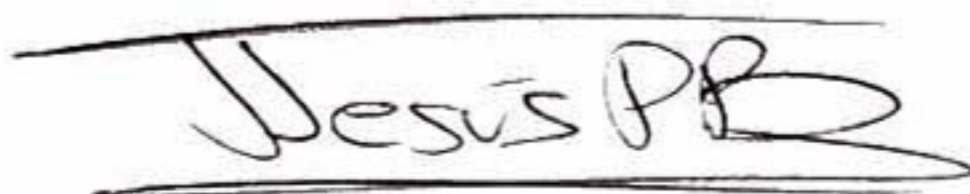
DR. RAFAEL RAMÍREZ BON



DR. YURI VOROBIEV VASILIEVITCH



DR. JOSÉ MARTÍN YAÑEZ LIMÓN



DR. JOSÉ DE JESÚS PÉREZ BUENO



CINVESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSIT0012918