

ELABORACIÓN Y ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS  
MODULADOS DE ALTA ADHESIÓN POR FLUJOS  
PLÁSMICOS



FREDY FABIÁN PARADA BECERRA  
PROGRAMA DE DOCTORADO EN FÍSICA

DIRECTOR: PH.D. VALERIY DUGAR-ZHABÓN  
CODIRECTOR: PH.D. PETR TSYGANKOV

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE FÍSICA

2024

---

---

# Índice general

---

---

<b>1. Introducción</b>	<b>3</b>
<b>2. Evaporador de arco de vacío como generador de los flujos de vapor metálico ionizado</b>	<b>14</b>
2.1. Fundamentos del evaporador de arco eléctrico . . . . .	14
2.2. Característica Voltio-ampérica . . . . .	16
2.3. Productividad del evaporador de arco de vacío como fuente de vapor metálico y distribución espacial de los flujos generados . . . . .	20
2.4. Componente iónico del flujo generado por el evaporador de arco . . . . .	22
2.4.1. Estimación del grado de ionización del vapor metálico generado por el evaporador . . . . .	22
2.5. Medición de la energía y composición del flujo iónico producido por el evaporador de arco . . . . .	23
2.5.1. Sonda con potencial de frenado/repulsión . . . . .	24
2.5.2. El espectro iónico integral, calculado a partir del análisis de más de 150 destellos de corriente iónica para flujos generados por el cátodo de circonio y titanio . . . . .	31
2.5.3. Medición de la energía del componente electrónico del flujo de plasma de circonio . . . . .	34
2.6. Diagnóstico óptico de los flujos generados por el evaporador de arco . . . . .	35

<b>3. Simulación computacional para la formación de la interfaz</b>	<b>42</b>
3.1. Evaluación de la posibilidad de obtener un perfil de interfaz ampliado no monótono . . . . .	42
<b>4. Experimentos sobre la formación de la interfaz mediante técnicas de implantación de iones</b>	<b>49</b>
4.1. Etapas típicas para la formación del recubrimiento duro y las modificaciones necesarias en el equipo experimental . . . . .	49
4.2. Experimentos de implantación de iones de vapor de metal y evaluación de rendimiento . . . . .	52
4.3. Modelización computacional de la interfaz basada en datos experimentales . . . . .	58
4.4. Estudio experimental de la formación de interfaz bajo diferentes modos de procesamiento . . . . .	68
4.5. ¿Por qué el factor “k” realizado en condiciones reales es mucho más bajo de lo esperado? . . . . .	73
4.6. Estudio de la interfaz “película-sustrato” por el método de indentación Knoop . . . . .	79
4.7. Investigación de la estructura de la interfaz obtenida por implantación de un flujo generado por un evaporador con un cátodo de Ti-B . . . . .	86
4.7.1. Preparación de la muestra y formación de la interfaz . . . . .	86
4.7.2. Descripción del equipo de diagnóstico por corte transversal. . . . .	86
4.7.3. Resultados del estudio de las secciones transversales . . . . .	87
<b>5. Modelado numérico del perfil de distribución de iones de circonio implantados en sustrato de silicio</b>	<b>93</b>
5.1. Metodología del cálculo del tipo de interfaz producida por el método de implantación iónica . . . . .	93
5.2. Montaje experimental . . . . .	95

5.3. Dosis de iones de <i>Zr</i> por capa monoatómica en sustrato de <i>Si</i> . . . . .	99
5.3.1. Grosor de capa monoatómica pulverizada . . . . .	100
5.4. Simulación TRIM . . . . .	100
5.4.1. Simulación del proceso de pulverización e implantación para 20, 40 y 60 capas monoatómicas . . . . .	101
5.4.2. Análisis de resultados bajo el código TRIM . . . . .	109
5.5. Modelización del tipo de interfaz multicomponente . . . . .	110
<b>6. Investigación experimental de los revestimientos de endurecimiento modulados artificialmente</b>	<b>112</b>
6.1. Sistema de suministro de gas en funcionamiento . . . . .	112
6.2. Desarrollo de un revestimiento modulado artificialmente a base de nitruro de titanio . . . . .	114
6.3. Efecto de la presión del gas reactivo en la estructura cristalina de un revestimiento de nitruro de titanio . . . . .	116
6.4. Etapas del revestimiento de nitruro de titanio . . . . .	118
6.5. Medición de la microdureza en los recubrimientos obtenidos . . . . .	122
<b>7. Conclusiones</b>	<b>124</b>
7.1. Recomendaciones . . . . .	124
7.2. Conclusiones . . . . .	125
<b>Apéndices</b>	<b>129</b>
<b>A. Influencia de las variables en los procesos reactivos para la obtención de recubrimientos duros mediante la deposición por plasma.</b>	<b>129</b>
A.1. Descripción . . . . .	129

---

<b>B. Procesos asistidos por plasma</b>	<b>133</b>
B.1. Colisiones, energía y movimiento de partículas . . . . .	133
B.1.1. Colisiones: Sección transversal y camino libre medio . . . . .	134
B.2. Energía cinética del electron . . . . .	134
B.3. Distribución de la energía de los electrones . . . . .	135
B.4. Frecuencia de colisión . . . . .	136
B.5. Parámetros del plasma y comportamiento colectivo . . . . .	138
B.5.1. Plasma sheaths . . . . .	138
<b>C. Descarga eléctrica en gases: Plasma</b>	<b>140</b>
C.1. Ruptura y producción del plasma . . . . .	140
C.1.1. Descarga de alto voltaje (II3D) . . . . .	142
C.1.2. Descarga de cátodo frío . . . . .	142
C.1.3. Descarga magnetrón . . . . .	142
C.1.4. Descarga bias . . . . .	143
C.1.5. Arco . . . . .	143
C.1.6. Descarga híbrida . . . . .	144
<b>D. Interacción plasma - sustrato</b>	<b>145</b>
D.1. Interacciones del plasma en fase gaseosa . . . . .	145
D.1.1. Interacciones electron-átomo . . . . .	146
D.2. Interacciones electron-molécula . . . . .	147
D.3. Interacción plasma-superficie . . . . .	147

D.3.1. Bombardeo iónico . . . . .	148
D.3.2. Bombardeo iónico y dureza knoop . . . . .	148
D.3.3. Bombardeo con electrones . . . . .	150
D.3.4. Interacción con fotones . . . . .	150
<b>E. Cálculos analíticos y numéricos (SRIM - TRIM)</b>	<b>151</b>
E.1. Introducción . . . . .	151
E.1.1. Conceptos de rango . . . . .	152
E.1.2. Distribución del rango . . . . .	154
E.2. Cálculos analíticos y numéricos (SRIM-TRIM) . . . . .	156
E.2.1. Aproximaciones del rango . . . . .	156
E.2.2. El rango proyectado $R_p$ . . . . .	157
E.2.3. Desviación del rango proyectado $\Delta R_p$ . . . . .	158
E.2.4. Distribuciones de Rango por SRIM . . . . .	158
E.2.5. Resultados obtenidos . . . . .	159
E.3. Conclusión . . . . .	164
E.4. Simulación TRIM (TRansport of Ions in Mater) . . . . .	164
E.4.1. Simulación del proceso de pulverización e implantación para 20, 40 y 60 capas monoatómicas . . . . .	165
E.4.2. Análisis de resultados bajo el código TRIM . . . . .	169
<b>F. Manual de instrucción de limpieza del substrato con plasma</b>	<b>171</b>
F.1. Panel de control del instrumento . . . . .	171
F.2. Limpieza automática por plasma . . . . .	171

---

F.3. Sistema de apagado . . . . .	172
F.4. Procedimiento operativo estándar . . . . .	173
<b>G. Informe Pasantía de investigación</b>	<b>178</b>
G.1. Introducción . . . . .	178
G.2. Procedimiento . . . . .	179
G.2.1. Modos principales . . . . .	179
G.2.2. Extracción de la muestra . . . . .	179
G.3. Resultados . . . . .	180
<b>H. Sonda con potencial de frenado/repulsión</b>	<b>189</b>
<b>I. Técnicas de microscopía electrónica</b>	<b>196</b>
I.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) . . . . .	197
I.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) . . . . .	198
I.3. Espectroscopía de dispersión de energía (EDS) . . . . .	199
I.4. Microscopio de fuerza atómica (AFM) . . . . .	200
<b>J. Actividades de divulgación científica</b>	<b>201</b>
J.1. Artículos publicados . . . . .	201
J.2. Ponencias Internacionales . . . . .	202
J.3. Pasantía de investigación . . . . .	202
J.4. Cursos y talleres . . . . .	202
<b>REFERENCIAS</b>	<b>210</b>

---

---

# Índice de figuras

---

---

1.1. Número de artículos publicados por año según la base de datos Scopus: a) relacionados con el término “spraying”, b) relacionados con el término “sputtering”, c) relacionados con el término “interfaz” [1,2]. . . . .	3
1.2. Tipos de interfaz: a) Abrupta, b) Transición extendida o difusión, c) Di- fusión mutua con distribución de elementos monótona (interfaz tipo <i>X</i> ), d) Difusión mutua con distribución de elementos no monótona (interfaz tipo <i>W</i> ). . . . .	5
1.3. Perfil de distribución de la energía de iones de titanio retrodispersados en un sustrato de acero con voltaje aplicado de 1000 [V] simulado en SRIM-TRIM [8]. . . . .	6
1.4. Dispositivo JUPITER. 1. Cámara de descarga 2. Sistema de vacío 3. Generador de pulsos de alto voltaje 4. Panel de control [11]. . . . .	9
1.5. Esquema de la configuración experimental para la realización del proceso de la descarga pulsada de alto voltaje y la descarga de arco eléctrico: <b>CG</b> - Cilindro de Gas, <b>VP</b> - Válvula Piezoeléctrica, <b>ULG</b> - Unidad de Limpie- za de Gases, <b>SCM</b> - Sistema de Control Magnético, <b>SCAE</b> - Sistema de Control de Arco Eléctrico, <b>DC</b> - Cámara de Descarga, <b>SV</b> - Sensor de Vacío, <b>C</b> - Cátodo, <b>V</b> - Válvula, <b>VD</b> - Válvula de Disco, <b>GPAV</b> - Gene- rador de Pulsos de Alto Voltaje, <b>BM</b> - Bomba Mecánica, <b>BTM</b> - Bomba Turbo Molecular, <b>RA</b> - Refrigeración con Agua. . . . .	10
1.6. a) Estructura y distribución porcentual en la elaboración de recubri- mientos multicapa y b) Estructura modulada y distribución porcentual modulada en la elaboración de recubrimientos multicapa. . . . .	11
1.7. Equipo experimental empleado para los procesos de descargas pulsadas de alto voltaje y arco eléctrico en las instalaciones del laboratorio de física y tecnología del plasma de la Universidad Industrial de Santander.	12

2.1. a) Vista interior de la cámara de descarga, b) cátodo de titanio (ubicado al interior de la cámara en la parte superior) c) mangueras para la refrigeración con agua y bobina para el sistema de control magnético (ubicadas al exterior de la cámara parte superior) y d) fuente de alimentación. . . . .	15
2.2. Configuración experimental del sistema de arco eléctrico para la adquisición de datos de corriente y voltaje. . . . .	17
2.3. a) Dependencia voltio-ampérica de una descarga de arco con cátodo de titanio, b) Trayectoria de la mancha de arco con control de campo magnético externo para radio interno, c) Trayectoria de la mancha de arco con control de campo magnético externo para radio externo. . . . .	18
2.4. Características voltio-ampéricas del arco de vacío con cátodos de Ti, Ti/Al, Ti/B y Ti/Zr. . . . .	19
2.5. a) Perfil interferométrico de la película delgada con formación de escalón provocado por la máscara; b) configuración espacial de las láminas de silicio con distancia de separación de 1 [cm] entre ellas [31]. . . . .	21
2.6. Distribución espacial del flujo de material del cátodo al interior de la cámara de vacío con tasa de crecimiento de la película delgada [31]. . . . .	22
2.7. Esquema experimental para verificar que mediante la descarga de arco eléctrico se obtiene un flujo de vapor metálico altamente ionizado, la configuración a) presenta el sustrato sin potencial aplicado en el cual se obtiene la formación de una película delgada, para el caso b) no se obtiene formación de película debido a la aplicación de un potencial de +120 [V] lo cual indica que la formación de películas delgadas es debido al flujo altamente ionizado. . . . .	23
2.8. a. Sonda con sistema de rejillas: blindadas, repelentes, analizadoras y supresoras. b. Sonda con sistema de rejillas y campo magnético dipolar [33,34]. . . . .	25
2.9. a) Sonda multirejilla, b) desarme de la sonda, c) en color blanco se encuentra la base cerámica para el colector, d) colector, e) carcasa externa después del experimento, f) zona interna de la carcasa donde se acoplaron imanes de AlNiCo (aluminio, níquel y cobalto) y g) sonda sin carcasa. . . . .	27
2.10. a) Esquema del colimador acoplado a la sonda y b) Foto del montaje experimental. . . . .	28

2.11. Señal de la corriente iónica derivada del colector con potencial cero (corriente iónica total) [31]. . . . .	28
2.12. a) Diagrama esquemático del analizador de espectros de iones pulsados y b) Señal típica adquirida [31]. . . . .	29
2.13. Ejemplo del procesamiento de la señal característica de frenado en la IEDF mediante el software ProbeDAM. . . . .	30
2.14. Espectros de energía de iones medidos durante diferentes flashes individuales en el plasma. Se observa variabilidad en la posición del pico máximo de energía y en la anchura del espectro de energía entre diferentes flashes. La fracción principal de iones (pico máximo) corresponde a la tensión catódica instantánea (18 [eV] flash negro, 22 [eV] flash verde, 24 [eV] flash rojo y 26 [eV] flash azul). También se distinguen fracciones de menor energía (12-16 [eV]) asociadas al potencial de ionización y fracciones de mayor energía (picos a la derecha) debidas a la ionización múltiple cerca del cátodo [21, 35] . . . . .	31
2.15. Distribución de energía iónica del flujo de vapor de circonio obtenida a partir de más de 150 destellos. Se observan cuatro picos que corresponden a iones con diferentes grados de ionización (1+ a 4+), caracterizados por los parámetros E (energía promedio), W (ancho medio) y A (coeficientes de peso) para cada grado de ionización en la función de distribución. El ajuste gaussiano (líneas de colores) permite estimar las concentraciones relativas de cada estado de ionización, siendo un 87,4 % iones 1+ (gaussiana roja), 10,6 % iones 2+ (gaussiana azul), 1,49 % iones 3+ (gaussiana verde) y 0,33 % iones 4+ (gaussiana morada). Las pequeñas desviaciones en los picos se atribuyen a fluctuaciones en la tensión que generan mayor proporción de iones multicargados durante destellos intensos. . . . .	32
2.16. Distribución de energía iónica del flujo de vapor de titanio obtenida a partir de más de 150 destellos. Se observan cuatro picos que corresponden a iones con diferentes grados de ionización (1+ a 4+), caracterizados por los parámetros E (energía promedio), W (ancho medio) y A (coeficientes de peso) para cada grado de ionización en la función de distribución. El ajuste gaussiano (líneas de colores) permite estimar las concentraciones relativas de cada estado de ionización, siendo un 96 % iones 1+ (gaussiana roja), 3,4 % iones 2+ (gaussiana azul), 0,5 % iones 3+ (gaussiana verde) y 0,1 % iones 4+ (gaussiana morada). Las pequeñas desviaciones en los picos se atribuyen a fluctuaciones en la tensión que generan mayor proporción de iones multicargados durante destellos intensos. . . . .	33

2.17. a) Señal típica de electrones en la sonda y b) función de distribución de la energía de los electrones . . . . .	35
2.18. a) Computador para la visualización del espectro adquirido, b) espectrómetro HR 4000 Ocean Optics y c) flange de acceso a la cámara de descarga para la fibra óptica con blindaje de alta temperatura. . . . .	36
2.19. Espectro de emisión óptica del plasma para el cátodo de circonio y líneas de emisión de los iones de circonio según la base de espectros atómicos de la NITS. . . . .	36
2.20. a) Espectro obtenido con el cátodo de titanio, b) descarga de arco sin control magnético y c) descarga de arco con control magnético. . . . .	37
2.21. Linealización de datos espectrales para la obtención de la temperatura con $T_{iI}$ . . . . .	40
2.22. Linealización de datos espectrales para la obtención de la temperatura con $T_{iII}$ . . . . .	40
2.23. Linealización de datos espectrales para la obtención de la temperatura con $T_{iIII}$ . . . . .	41
3.1. Ventana de configuración del software SRIM-TRIM . . . . .	43
3.2. Ventana de ejecución según los datos de ingreso, en este caso se observa la distribución de iones de titanio en el sustrato de silicio implantado con energía de 10 [keV] . . . . .	43
3.3. a) Representación de los sustratos en el proceso de implantación y b) dibujo esquemático para la definición de profundidad, dispersión, rango radial, rango longitudinal proyectado, rango transversal proyectado y longitud de trayectoria [42] . . . . .	44
3.4. a) Perfiles de distribución calculados de elementos incrustados para diferentes composiciones de flujo iónico a diferentes energías, $R_{pTi}$ y $R_{pB}$ representan el rango proyectado (profundidad de máxima concentración) para los elementos titanio y boro, se observa que la diferencia entre los rangos proyectados es $R_{pB} - R_{pTi} = 300\text{Å}$ . b) Área de influencia de los procesos de sputtering en condiciones reales de implantación. . . . .	46
3.5. Perfil de distribución del titanio en el silicio a diferentes relaciones de flujo de energía de 10keV y 30keV ( $N_{10}/N_{30}$ ) . . . . .	47

4.1. Configuración interna de la cámara de descarga con el sistema de diafragma reductor del flujo de vapor de especies metálicas en los procesos de implantación. . . . .	51
4.2. Distorsión de la forma del pulso cuando el exceso de flujo de vapor metálico proviene de la mancha catódica. . . . .	51
4.3. Corriente de descarga de implantación de iones de titanio con voltajes de polarización aplicado de 10 [kV]. . . . .	53
4.4. Corriente de descarga de implantación de iones de titanio con voltajes de polarización aplicado de 20 [kV] . . . . .	54
4.5. Cargas transportadas por diferentes grupos de iones en un pulso promedio para los casos de 10 y 20 [kV]. . . . .	55
4.6. Aproximación del voltaje de aceleración para la polarización de alta tensión a 10 [kV]. . . . .	55
4.7. Aproximación del voltaje de aceleración para la polarización de alta tensión a 20 [kV]. . . . .	56
4.8. Perfiles de distribución del titanio en la implantación superficial sobre sustrato de silicio mediante flujos no monoenergéticos para diferentes voltajes de aceleración (10 [kV] en color azul y 20 [kV] en color negro). . . . .	59
4.9. Procesos que tienen lugar en la superficie de la muestra durante el ciclo de implantación iónica. $\tau$ representa el tiempo de aplicación del impulso de alta tensión en el cual tiene lugar el proceso de implantación de los iones metálicos de alta energía y el proceso de sputtering de la superficie debido a estos iones. Durante la pausa, antes de la llegada del siguiente pulso de polarización de alta tensión, el flujo de vapor metálico forma una película sobre la superficie. . . . .	60
4.10. Interfaz gráfica del software SRIM-TRIM en la cual se obtiene el coeficiente de pulverización para el caso de iones de titanio sobre un sustrato de titanio $S_{Ti}^{Ti} = 1,7$ . . . . .	62
4.11. Sección transversal de una oblea de silicio monocristalino con una película delgada de titanio depositada a través del diafragma con tiempo de exposición de 60 minutos . . . . .	63

4.12. Representación de las estimaciones en la concentración de átomos implantados en el sustrato cuando el grosor de la película formada es igual al rango proyectado y que todo el flujo entrante participa en el proceso de su formación, es decir: $h = R_p$ y $k = 1$ . . . . .	64
4.13. Algoritmo de la modelización del perfil de implantación de iones en una superficie con formación de película en crecimiento. a) Representación paso a paso, b) ejemplo de la formación de la estructura multicapa (titanio + silicio) implantada obtenida mediante el software SRIM, c) aproximación del perfil de distribución de la concentración de titanio en el silicio como un conjunto de capas después de cada paso de implantación.	65
4.14. Perfil de distribución de los átomos de titanio sobre un sustrato de silicio monocristalino, con voltaje de polarización de 10 [kV] y tiempo de tratamiento $t_{trat} = 20[ minutos ]$ obtenido mediante el software SRIM. . . . .	67
4.15. Esquema de los tres modos de procesamiento de las muestras: a) Bajo el potencial del ánodo de la descarga de arco (potencial de la cámara de vacío conectada a tierra) b) Bajo el potencial de -300 [V] y c) Bajo el potencial de -10 [kV] con duración 250 [ $\mu s$ ] y tasa de repetición 30 [Hz].	69
4.16. Perfil de profundidad de la distribución elemental a partir de los datos primarios de IONTOF SIMS5 para la muestra con implantación iónica (modo 3). . . . .	70
4.17. Estructura de la interfaz obtenida por la muestra tratada con potencial de polarización cero (anódico) . . . . .	71
4.18. Estructura de la interfaz obtenida por la muestra tratada con potencial constante -300 [V] . . . . .	72
4.19. Estructura de la interfaz obtenida por la muestra tratada con el potencial de implantación . . . . .	73
4.20. Imagenes SEM de la sección transversal de un sustrato de silicio con formación de una película delgada en la superficie durante el proceso de implantación con potencial de 10 [kV] periodo $T = 400 [\mu s]$ . . . . .	74
4.21. Técnicas empleadas para la medición del grosor de la película obtenida durante el proceso de formación de la interfaz por implantación iónica a través de microscopía óptica y de fuerza atómica a) Perfil interferométrico con altura de 66[nm] b) Superficie obtenida por AFM graficada a través del software <i>FIJI/Image J</i> y c) Perfil de altura de 71,26 [nm] por AFM.	75

4.22. Equipos empleados para la medición del grosor de la película a) Microscopio Carl Zeiss y b) Microscopio de fuerza atómica, ambos equipos son parte del laboratorio de óptica y tratamiento de señales ubicado en el parque tecnológico en Guatiguará. . . . .	75
4.23. Representación ilustrativa del fenómeno de generación de la polarización positiva en el sustrato durante el proceso de implantación iónica, a) Transformador elevador conectado al cátodo, b) Representación de los modos de polarización obtenidos durante el tiempo de tratamiento y c) curva de histéresis de la magnetización en el núcleo del transformador elevador. . . . .	77
4.24. Voltaje de polarización aplicado al cátodo (que contiene los sustratos) durante los procesos de implantación iónica en atmósferas de nitrógeno (a) y durante procesos de descarga híbrida con un evaporador de arco al vacío a diferentes velocidades de repetición de pulsos de alta tensión (b, c y d). . . . .	78
4.25. Esquema avanzado de suministro de polarización bipolar de alta tensión al sustrato para la formación de la interfaz mediante la implantación iónica.	80
4.26. Señal de voltaje de polarización bipolar aplicado al sustrato, se puede apreciar que para este caso no se tiene potencial cero entre pulsos. . . .	80
4.27. Representación de la huella obtenida por el ensayo de dureza Knoop y nanoindentación. a) El área de la huella lateral debe superar el tamaño característico de los cristalitas de la superficie (30-100 [nm]) para obtener una caracterización integral de la superficie, b) Incertidumbre en la localización en ensayos de nanoindentación. El punto de medición puede caer en el cristalito, en el límite intergranular o en la impureza entre los límites de grano. . . . .	82
4.28. Secuencia de patrones a diferentes cargas en el indentador Knoop. . . .	83
4.29. a) Dependencia de la microdureza Knoop en la profundidad de penetración del indentador en el sistema película-sustrato y b) diagrama explicativo de las mediciones. . . . .	84
4.30. Deformación de una película delgada de titanio obtenida en el modo 1 por indentación Vickers. Las tensiones internas que se propagan radialmente desde la zona de indentación a través del sistema “ película-sustrato ” generan una fuerza suficiente para desprender la película del sustrato. .	85

4.31. Laboratorio de microscopía electrónica avanzada de la Universidad de Notre Dame (USA): a) Equipo Helios G4 UX Dual Beam FIB (FEI) y b) Equipo Titan 80-300 TEM (FEI) . . . . .	87
4.32. Muestra laminar del sustrato obtenida con el equipo Helios G4 UX Dual Beam FIB para la realización del diagnóstico de composición. . . . .	88
4.33. a) Estructura de la sección transversal, b) resultados de la estructura cristalina del sustrato y c) película por difracción electrónica SAED. . .	89
4.34. a) Muestra de estudio y distribución de los elementos en la composición de la muestra (B, Ti, Si, O y C) en la sección transversal, obtenidas con el equipo Titan 80-300 (FEI). . . . .	90
4.35. Perfiles de distribución de los elementos <i>Si</i> , <i>Ti</i> , <i>B</i> , <i>O</i> y <i>C</i> a lo largo de la sección transversal de la muestra obtenidos mediante HAADF-STEM. Se observa una distribución no monótona con dos picos de concentración asociados al <i>B</i> y <i>Ti</i> implantados, separados por $\sim 18$ [nm]. Se detecta un 5% de <i>Si</i> retrodispersado en la película (350-450 [nm]). El ancho estimado de la interfaz es de 50 [nm] como se observa en la parte superior. 91	91
4.36. Imágenes por microscopía TEM de las estructuras de interfaz con resolución a nivel atómico (a): estructuras columnares que forman en película (b); frontera silicio-titanio-boro (c); zona amorfizada en interfaz (d). . .	92
5.1. Cámara de descarga del reactor MOSMET. . . . .	96
5.2. Pulsos de voltaje y corriente (señales procesadas a partir del ruido mediante circuitos con filtro bajo tiempo constante $RC = 15$ [ $\mu s$ ]). . . . .	96
5.3. Diagrama de descomposición para el voltaje de aceleración . . . . .	97
5.4. a) Cátodo de trabajo con aislante cerámico, b) Simulación del proceso de implantación al interior del sustrato y c) Perfil de distribución de iones de circonio en función de la profundidad del sustrato de silicio para una energía de 10 [keV]. . . . .	99
5.5. a) Vista transversal 20 monocapas, b) Vista longitudinal 20 monocapas, c) Vista transversal 40 monocapas, d) Vista longitudinal 40 monocapas, e) Vista transversal 60 monocapas, f) Vista longitudinal 60 monocapas	102
5.6. Perfil de distribución iónica superpuesto con la aproximación rectangular	103

5.7. Perfil de distribución iónica 3D . . . . .	103
5.8. Porcentajes de distribución obtenidos . . . . .	104
5.9. Perfil de distribución iónica para 40 monocapas. . . . .	105
5.10. Perfil de distribución iónica 3D para 40 monocapas . . . . .	106
5.11. a. Superposición entre el perfil de distribución iónica 2D y la distribución rectangular para el cálculo de porcentajes de concentración, b. Porcentajes de concentración obtenidos en la aproximación rectangular . . . . .	107
5.12. Superposición de la distribución iónica 2D con el método de aproximación rectangular para 60 monocapas . . . . .	108
5.13. Distribución iónica 3D para 60 monocapas . . . . .	108
5.14. Superposición de los perfiles de implantación para los iones de circonio desde 20 hasta 400 capas monoatómicas . . . . .	109
5.15. figura a) Distribución obtenida de los elementos por capas superficiales en la segunda etapa del proceso, figura b) Distribución de los átomos de circonio y boro implantados con representación rectangular aproximada para la etapa 3 y figura c) Distribución de los elementos en las capas con concentración constante para la etapa 4 (final). . . . .	111
5.16. Resultado final de la modelización del tipo de interfaz multicomponente $ZrB_2$ . . . . .	111
6.1. Diagrama esquemático de un sistema mejorado para implementar un suministro de gas pulsado con caudal, duración y frecuencias ajustables. <b>SNA2</b> - sistema de alimentación de dos canales, <b>VE1</b> y <b>VE2</b> - válvulas de entrada, <b>R1</b> y <b>R2</b> - potenciómetros, <b>U1</b> y <b>U2</b> - unidades de control, <b>S1</b> y <b>S2</b> - interruptores, <b>t<sub>on</sub></b> - tiempo de encendido y <b>T</b> - período ajustable.113	
6.2. a) Presión de trabajo en la cámara ( $p=0.9[Pa]$ ) con suministro de gas a pulso con $t_{on} = 12,5 [s]$ y b) Caso de sobrecarga del sistema de bombeo por flujo de gas. . . . .	114
6.3. Patrones de difracción de rayos X en películas de nitruro de titanio formadas a diferentes presiones de gas reactivo. En el eje vertical se representan las intensidades de los picos en función del ángulo $2\theta$ (unidades relativas).117	

6.4. Astillado transversal de una lámina de silicio monocristalino con un revestimiento de $Ti/TiN$ modulado artificialmente. . . . .	119
6.5. Formación de bicapas de $Ti/TiN$ con estructuras moduladas artificialmente de 60 [nm] de grosor por bicapa. La capa mas ancha y clara está compuesta por nitruro de titanio . . . . .	120
6.6. Ampliación de la formación de las bicapas registradas en la figura 6.5 .	120
6.7. Estudio de la composición atómica del recubrimiento: a) área seleccionada para el diagnóstico con EDS para cinco (5) puntos, b) representación de la superposición de las composiciones porcentuales en los cinco (5) puntos, c) representación porcentual de la línea blanca que contiene el punto uno (1), d)representación porcentual de la línea blanca que contiene el punto dos (2), e) representación porcentual de la línea blanca que contiene el punto tres (3), f) representación porcentual de la línea blanca que contiene el punto cuatro (4) y representación porcentual de la línea blanca que contiene el punto cinco (5). . . . .	121
6.8. Microdureza $HV_{0,05}$ de los sustratos de acero $D2$ con recubrimiento de $TiN$ con diferentes estructuras . . . . .	122
A.1. Secuencia de pasos estándar para la obtención de revestimientos asistidos por plasma. . . . .	130
B.1. Funciones de distribución para la energía de electrones en gas de argón.	136
C.1. Circuito para generar descargas tipo brillante. . . . .	140
C.2. Curvas de Paschen para la ruptura entre electrodos planos paralelos con gas de nitrógeno, hidrógeno, argón y aire. . . . .	142
C.3. Sistema de arco eléctrico. . . . .	144
C.4. Descarga híbrida. . . . .	144
D.1. a) Proceso PACVD, b) Proceso de Sputtering no reactivo, c) Proceso de plateado iónico y d) Nitruración. . . . .	146

D.2. Representación de las interacciones de especies activas de un plasma (radicales (R), especies excitadas (*), fotones ( $h\nu$ ), compuesto molecular (CM) y átomos neutros rápidos (AR)) a partir de un gas molecular bajo la aplicación de un voltaje negativo en el sustrato. . . . .	147
D.3. Medición auger de la concentración de nitrógeno versus profundidad desde la superficie del sustrato de silicio para implantaciones de nitrógeno con energía de 25 keV. . . . .	149
D.4. Implantación iónica en acero 5160 . . . . .	149
E.1. Representación del ión incidente al interior del sustrato con distancia recorrida $R$ y rango proyectado $R_p$ siempre paralelo a la dirección de entrada del ión . . . . .	153
E.2. Descomposición tridimensional de la trayectoria del ion para la descripción de los parámetros: profundidad, rango de extensión, rango radial, rangos proyectados longitudinal y transversal y distancia recorrida (Eckstein 1991) . . . . .	153
E.3. a) Distribución de rango tipo Gaussino (normalizado) para iones implantados con rango proyectado $R_p = 2,35\Delta R_p$ y ancho $\Delta X_p$ definido de la forma FWHM y b) Perfil de iones de titanio implantados con energías de 10 [keV] mediante el software SRIM-TRIM con $R_p = 146 \text{ \AA}$ y $\Delta R_p = 62 \text{ \AA}$	154
E.4. Resultados obtenidos por el software SRIM para iones de titanio implantados con energías entre 10-50 [keV] sobre sustrato de silicio . . . . .	159
E.5. Resultados SRIM-TRIM a) Trayectoria de tres iones, b) Profundidad vs eje Y, c) Profundidad vs eje Z y d) Vista transversal. . . . .	160
E.6. a) Perfil de distribución de iones de titanio con energía de $20keV$ en sustrato de silicio calculado mediante del software SRIM-TRIM, b) Perfil representado en ORIGIN, las unidades del eje Y son densidad atómica de Ti normalizada por dosis de iones de Ti . . . . .	161
E.7. a) Vista transversal 20 monocapas, b) Vista longitudinal 20 monocapas, c) Vista transversal 40 monocapas, d) Vista longitudinal 40 monocapas, e) Vista transversal 60 monocapas, f) Vista longitudinal 60 monocapas	165
E.8. a) Perfil de distribución iónica superpuesto con la aproximación rectangular, b) Perfil de distribución iónica 3D y c) porcentajes de distribución obtenidos . . . . .	166

E.9. a) Perfil de distribución iónica para 40 monocapas, b) Perfil de distribución iónica 3D para 40 monocapas . . . . .	168
E.10. a. Superposición entre el perfil de distribución iónica 2D y la distribución rectangular para el cálculo de porcentajes de concentración, b. Porcentajes de concentración obtenidos en la aproximación rectangular . . . . .	168
E.11. Superposición de los perfiles de implantación para los iones de circonio desde 20 hasta 400 capas monoatómicas . . . . .	170
F.1. Abra la válvula reguladora. . . . .	173
F.2. El manómetro izquierdo debe mostrar 15 PSI. . . . .	173
F.3. Encienda el interruptor ubicado en la parte posterior de la máquina en el lado inferior derecho junto al cable de alimentación. . . . .	173
F.4. Cuando esté activa, la atmósfera, la luz indicadora LED se encenderá. . . . .	174
F.5. Use los guantes y retire el porta-muestra. . . . .	174
F.6. Monte la muestra TEM en el soporte. Si la muestra es orgánica o puede dañarse con el limpiador de plasma, consulte al personal . . . . .	174
F.7. Cargue la muestra de TEM en el limpiador de plasma. . . . .	175
F.8. Asegúrese de insertar la varilla con el pasador de cobre alineado con el espacio en la abertura. . . . .	175
F.9. Empuja la varilla hasta que se detenga. . . . .	175
F.10. Presione set. . . . .	175
F.11. Se encenderá la luz indicadora LED de bombeo. . . . .	175
F.12. Cuando el limpiador de plasma termine de bombear, se encenderá la luz indicadora LED de ALTO VACÍO y se encenderá una luz de plasma violeta en la ventana. . . . .	176
F.13. La luz de plasma violeta se apagará cuando se complete la limpieza con plasma, una vez que esto suceda, presione vent. Se encenderá la luz indicadora LED VENTING. . . . .	176

F.14. Espere $\sim 3,5$ minutos para que la máquina ventile completamente. La máquina está completamente ventilada cuando el indicador LED ATMOSPHERE está encendido, entonces es seguro quitar la muestra. . . .	176
F.15. Introduzca nuevamente el porta-muestra. . . . .	176
F.16. Cierre la válvula reguladora. . . . .	177
F.17. Se apaga el limpiador con plasma. . . . .	177
G.1. Laboratorio de microscopía electrónica avanzada de la Universidad de Notre Dame a) Equipo Helios G4 UX Dual Beam FIB (FEI) y b) Equipo Titan 80-300 (FEI). . . . .	179
G.2. Técnica de extracción por FIB. a) Deposición de la capa de protección de $C + Pt$ en la superficie y posición de los patrones de fresado de zanjas. b) Separación de láminas de masa con un patrón de fresado en forma de U. c) Fijación de la punta del micromanipulador. d) Vista frontal de la lámina. e) Vista superior de la lámina con grosor de 78, 79 nm. f) Lámina incrustada en la rejilla para análisis TEM. . . . .	181
G.3. Sección transversal del sustarto obtenida mediante el equipo Helios G4 UX Dual Beam FIB y su posterior magnificación a través del equipo Titan TEM . . . . .	182
G.4. Magnificación a 20 nm con el equipo Titan TEM . . . . .	182
G.5. Magnificación a 10 nm con el equipo Titan TEM en la zona de formación de capas. . . . .	182
G.6. Magnificación a 10 nm con el equipo Titan TEM en la zona de implantación iónica. . . . .	182
G.7. Obtención de la interface entre la lámina de silicio y el recubrimiento de titanio con boro a escala de $5nm$ . . . . .	183
G.8. Imagenes obtenidas mediante la técnica HAADF . . . . .	183
G.9. Identificación de elementos presentes mediante la técnica HAADF. . . .	184
G.10. Identificación con respecto a la figura 3 . . . . .	185
G.11. Identificación respecto a la figura 2d. . . . .	185

G.12.Obtención del patron de difracción de la muestra de silicio mediante el microscopio Titan . . . . .	185
G.13.Interpretación del patron de difracción en estudio . . . . .	185
G.14.Posible identificación de la estructura de Si . . . . .	186
G.15.Posible identificación de la estructura de $TiO_3$ . . . . .	186
G.16.Perfiles de profundidad para iones de boro en sustrato de silicio obtenidos mediante el software TRIM a) Boro a 5keV, b) Boro a 10keV y c) Boro a 15keV . . . . .	186
G.17.Perfiles de profundidad para iones de titanio en sustrato de silicio obtenidos mediante el software TRIM a) Titanio a 5keV, b) Titanio a 10keV y c) Titanio a 15keV . . . . .	186
G.18.Tabla de resultados que relacionan la profundidad promedio en función de la energía de la descarga para iones de boro. . . . .	187
G.19.Tabla de resultados que relacionan la profundidad promedio en función de la energía de la descarga para iones de titanio. . . . .	187
G.20.Se identifican la región de $26nm$ de ancho la cual contiene silicio policristalino y se identifica una región de topografía irregular a $80nm$ de profundidad . . . . .	187
G.21.a. Imagen orientada (fig 20), b. Perfil de distribución de iones de boro para enegriás de $15keV$ , c. Perfil de distribución iónica 3D y c. Interfaz gráfica software TRIM . . . . .	188
H.1. Sonda para la medición de corriente de un haz de iones . . . . .	190
H.2. Sonda con una rejilla de repulsión para electrones . . . . .	191
H.3. Sonda con sistema de apantallamiento. . . . .	192
H.4. Sonda con rejillas blindadas, repelentes, analizadoras y supresoras . . .	193
H.5. Sonda con rejillas y trampa magnética . . . . .	194
H.6. Sonda con sistema de apantallamiento. . . . .	194

---

H.7. Vista interna de la sonda modificada: a) Se observa la rejilla utilizada para emplear el potencial de retardo y en b) se observa la configuración de imanes para producir la trampa magnética en electrones. . . . .	195
I.1. Señales generadas cuando un haz de electrones de alta energía interactúa con una muestra delgada. La mayoría de estas señales se pueden detectar en diferentes tipos de TEM. Las direcciones mostradas para cada señal no siempre representan la dirección física de la señal, pero indican, de manera relativa, dónde la señal es más fuerte o dónde se detecta. . . . .	197
I.2. Tipos de detectores de electrones en un microscopio STEM. Los detectores centelleadores-PM se utilizan invariablemente para los detectores SE y para detectores de semiconductores BSE. Los detectores de campo oscuro (DF) en eje y anulares de dispersión frontal y de ángulo alto (HAADF) pueden ser de cualquier tipo, dependiendo del microscopio. . . . .	198
I.3. Microscopio de fuerza atómica de la Universidad Industrial de Santander, Parque Tecnológico Guatiguará, Laboratorio de óptica y tratamiento de señales. . . . .	200

---

---

# RESUMEN

---

---

**TÍTULO:** ELABORACIÓN Y ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS MODULADOS DE ALTA ADHESIÓN POR FLUJOS PLÁSMICOS.\*

**Autor:** Fredy Fabián Parada Becerra.†

**Palabras Claves:** Implantación iónica, plasma, recubrimientos, interfaz, multicapas.

**DESCRIPCIÓN:** La elaboración de los recubrimientos y la formación de la interfaz se han convertido en las últimas décadas en un área de investigación cada vez más importante en la física de superficies aplicada y en las interacciones materia-sólido.

Uno de los problemas más demandados y relevantes en la industria para el caso de los recubrimientos de endurecimiento superficial es la creación de una unión fiable entre el sustrato y la película sólida, esto es debido a que sus propiedades físicas y mecánicas son muy diferentes. Los recubrimientos pueden producirse mediante diversos procesos (CVD, PVD, PLD, ALD, Spraying entre otros), pero recientemente los métodos de alta productividad de evaporación de arco al vacío se han vuelto cada vez más comunes en la industria.

En este trabajo se presenta la creación de nanoestructuras moduladas artificialmente con dureza aumentada utilizando la evaporación por arco de vacío cuya formación de la interfaz del recubrimiento se basa en los procesos de implantación del material evaporado del cátodo en el sustrato y no en la difusión térmica. Esto fue posible sobre la base de la implementación de la tecnología de implantación de altas dosis de iones obtenidos de un plasma con energías de 10-30[keV] mediante el equipo JUPITER (Joint Universal Plasma and Ion Technologies Experimental Reactor) en un entorno de vapor de metal.

Los estudios experimentales permitieron estimar el componente, la composición iónica y energética del vapor del material generado por el evaporador de arco de vacío, lo cual se convirtió en la base fundamental para la simulación computacional de la implantación de este flujo en el sustrato. La modelización mostró que es posible obtener la formación de interfaz extendida con un decaimiento monótono de la concentración del material incrustado y en el caso de dos o más componentes presentes en el flujo se cumplen las condiciones para crear un perfil no monótono, es decir, es posible crear un

---

\* Tesis doctoral

† Facultad de Ciencias, Doctorado en Física. Director: Ph.D. Valeriy D. Dugar-Zhabon, Codirector: Ph.D. Petr Tsygankov

modelo de interfaz tipo “bloqueo”.

Se han obtenido experimentalmente diferentes tipos de interfaz a partir de cátodos de titanio. Mediante los métodos de diagnóstico de superficie y de microscopía de transmisión se confirma la formación del tipo de interfaz extendida “entrelazada” con anchos (15-50nm) varias veces mayor que los obtenidos por los métodos estándar.

Se estudió el proceso de deposición reactiva de nitruros para el evaporador con cátodo de titanio y, a partir de estos estudios, se obtuvieron los recubrimientos sólidos y modulados artificialmente con dureza de hasta HV2900 la cual supera la ofrecida por los cupones industriales de referencia estándar.

Finalmente, a partir de los resultados de este trabajo, se han elaborado las recomendaciones para la aplicación de este método en equipos industriales, con un volumen de datos para la elaboración de artículos científicos y se está estudiando la posibilidad de una solicitud de patente.

# CAPÍTULO 1

---

---

## Introducción

---

---

En las últimas dos décadas, la elaboración de recubrimientos y la formación de la interfaz han adquirido una creciente importancia en la investigación de la física de superficies, según lo reportado en la base de datos Scopus, tal como se muestra en la figura 1.1. Los recubrimientos pueden obtenerse a través de diferentes procesos, como la deposición química en fase vapor (CVD), la deposición física en fase vapor (PVD) y la pulverización (spraying), entre otros. La elección de estos procesos depende de la propiedad a satisfacer y el grado de adherencia al sustrato está en función del tipo de interfaz formada. La figura 1.1a muestra el número de publicaciones por año reportadas en Scopus relacionadas con el término “spraying”. La figura 1.1b muestra el número de publicaciones por año relacionadas con el término “sputtering”. Finalmente, la figura 1.1c muestra el número de publicaciones por año relacionadas con el término “interfaz” [1,2].

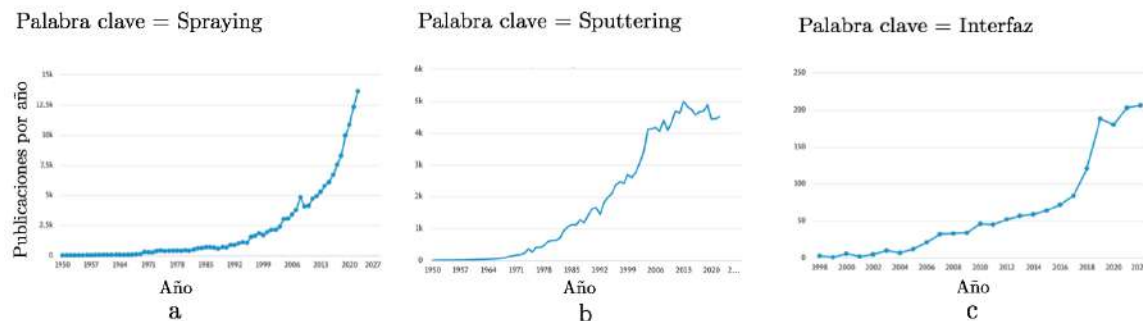


Figura 1.1: Número de artículos publicados por año según la base de datos Scopus: a) relacionados con el término “spraying”, b) relacionados con el término “sputtering”, c) relacionados con el término “interfaz” [1,2].

Se observa que el número de publicaciones que incluyen la palabra *spraying* ha presentado un aumento constante de alrededor del 10 % anual, alcanzando un total de 13.647 publicaciones científicas para el año 2022. El número de publicaciones relacionadas con el término *sputtering* corresponde a 4.537 para el año 2022. Finalmente, el número de publicaciones que incluyen la palabra *interfaz* muestra una tasa de crecimiento ligeramente menor, llegando a un total de 206 publicaciones en el año 2022, lo cual muestra el grado de dificultad, en especial debido al alto costo de investigación en equipos de microscopía electrónica avanzada.

Las propiedades de estos revestimientos se determinan principalmente por tres partes: el sustrato, la película delgada y la interfaz. Esta última es de vital importancia dado que de nada sirve la obtención de un excelente revestimiento si este se desprende rápidamente. Algunos autores como Milton Ohring [3] han definido cuatro tipos de interfaz (abrupta, compuesta, de difusión y por anclaje mecánico). Por otra parte, un grupo de autores encabezados por Hans Lüth [4, 5] sugieren básicamente dos tipos de interfaz (abrupta y no abrupta). En este trabajo se realizó una investigación que condujo a la definición de dos (2) tipos principales de formación de interfaz que garanticen alta adherencia, desde el punto de vista de los perfiles de concentración del material del sustrato ( $Su$ ) y del material del revestimiento ( $Re$ ).

El primer tipo de interfaz presenta un cambio abrupto en la transición de los elementos que la componen. Es decir, el perfil de concentración del revestimiento cae bruscamente sobre la superficie del sustrato, como se observa en la figura 1.2 a. En este caso, es posible pensar que la dimensión de la interfaz está entre uno y dos pasos de la red atómica. La adherencia de este revestimiento puede ser proporcionada por: los procesos de adsorción tanto física como química del material que constituye la interfaz y la formación de enlaces cristalinos entre el sustrato y el revestimiento, con la adición del material del revestimiento a la estructura del sustrato [6]. Este tipo de interfaz es muy común y se encuentran ejemplos como en la formación de heteroestructuras, donde solo un límite bien definido en la zona de contacto entre los dos materiales es la condición fundamental para la formulación de la barrera potencial en los portadores de carga.

El segundo tipo de interfaz se caracteriza por la presencia de una zona de transición extendida del material del revestimiento (difusión), que se toma como la longitud de la interfaz ( $D$ ), como se indica en la figura 1.2 b. Sin embargo, este tipo de interfaz puede presentar transiciones no solo en la dirección de acceso por parte del material del revestimiento, sino también y de forma simultánea, presentar el acceso por ambos tipos de materiales en sus zonas opuestas (difusión mutua), como se presenta en las figuras 1.2 c y d. Desde el punto de vista de esta clasificación, las cuatro (4) estructuras de interfaz propuestas por Milton Ohring [3] o las dos (2) presentadas por Hans Lüth también pueden ser representadas por los dos tipos expuestos anteriormente.

En esta investigación, la atención se centró en el segundo tipo de interfaz, que es típico de una gran cantidad de revestimientos para diversas aplicaciones, donde es necesario

asegurar una alta adherencia. En particular, dicha interfaz es muy importante para revestimientos duros, ya que la película endurecedora es muy diferente en sus propiedades físicas y mecánicas a las del sustrato. Se caracteriza por una mayor dureza y un coeficiente de expansión térmica diferente, al igual que su módulo de elasticidad.

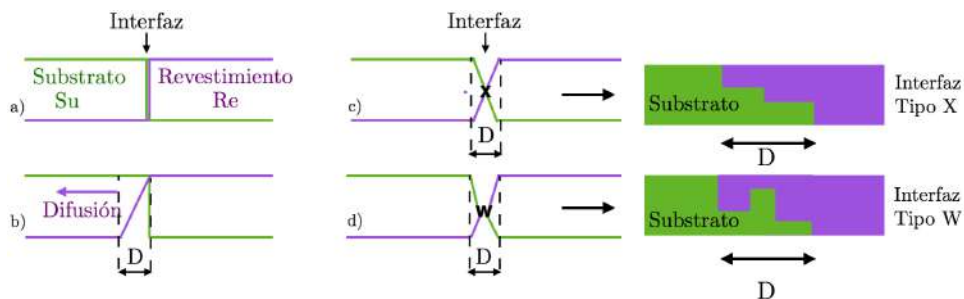


Figura 1.2: Tipos de interfaz: a) Abrupta, b) Transición extendida o difusión, c) Difusión mutua con distribución de elementos monótona (interfaz tipo  $X$ ), d) Difusión mutua con distribución de elementos no monótona (interfaz tipo  $W$ ).

Por regla general, un recubrimiento endurecedor es un recubrimiento de óxido cerámico, nitruro o carburo que se deposita sobre un sustrato, el cual puede ser un acero con ciertas aleaciones metálicas [6, 7]. En este sentido, la tecnología desarrollada para formar recubrimientos modulados de alta adhesión se enfoca en el aspecto clave del diseño del tipo de interfaz entre el sustrato y el recubrimiento. En la actualidad, la industria utiliza un número limitado de mecanismos de formación de interfaz. Uno de los más usados es el sistema de calentamiento del sustrato y de esta forma estimular la difusión de los vapores que ingresen al material. Este método contribuye a la formación de enlaces químicos entre los diversos elementos de la aleación. Sin embargo, la limitación de esta tecnología se encuentra en el rango de temperatura aplicada, el cual está sujeto a las temperaturas de recrystalización de los aceros.

Hace más de 40 años fue propuesto otro método: calentar el sustrato en una atmósfera de gas o vapor mientras se suministra un voltaje con polarización negativa en modo constante o pulsado ( $-100... -400$  [V]). En este caso, la muestra se convierte en un colector de iones que han sido generados por una fuente externa, o es en sí misma un cátodo de descarga luminiscente. Por lo tanto, se forma sobre ella un flujo de iones con una temperatura significativamente superior a la obtenida por calentamiento térmico, lo que conduce a un rápido calentamiento de la superficie y estimulación iónica de la difusión y formación de la interfaz. Esta es la tecnología básica en la industria actual.

Evidentemente, la energía del ión está limitada por los parámetros de la descarga luminiscente o por las condiciones de ruptura del gas y, por esta razón, no se pueden superar los 1000 [eV]. Mediante la implementación del software SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) y TRIM (Transport of Ions in Matter) [8], que son programas que permiten simular la interacción de iones con la materia, se obtiene la figura 1.3 que

muestra el perfil de distribución de los iones de titanio en una muestra de acero con una energía máxima de 1000 [eV]. Se observa que el ancho de la interfaz así formada es mayor que en el caso de flujos de vapor provenientes por calentamiento térmico. Sin embargo, teniendo en cuenta los procesos de pulverización por el flujo entrante, la distribución de elementos en la interfaz decrece monótonamente en todo su dominio.

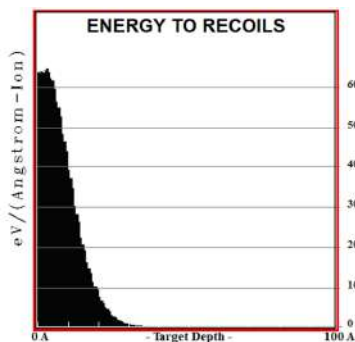


Figura 1.3: Perfil de distribución de la energía de iones de titanio retrodispersados en un sustrato de acero con voltaje aplicado de 1000 [V] simulado en SRIM-TRIM [8].

En vista de esta limitación en la descarga luminiscente, otra posible opción sería emplear una fuente de haz de iones con alta energía ( $\geq 50$  [keV]) sobre una fina capa pulverizada del material del revestimiento en la superficie. La capa fina se puede bombardear con un haz de iones, normalmente argón, y los átomos de la capa y el sustrato se pueden mezclar para formar una interfaz más amplia. Esta tecnología se llama “ion mixing” de haz de iones. Sin embargo, el uso de un haz de iones de alta energía aumenta considerablemente el costo de la tecnología y solo tiene sentido para aplicaciones muy específicas [9, 10].

La técnica HIPIMS en sputtering, por su parte, es una técnica que se basa en la utilización de pulsos de alta energía para generar un plasma de alta densidad y alta energía en la cámara de deposición. El plasma rico en iones generado por esta técnica puede permitir la implantación de iones en la interfaz entre el sustrato y el recubrimiento, mejorando la adhesión y la dureza del recubrimiento. Sin embargo se presenta una complejidad en la comprensión del proceso (muchos parámetros) y costo elevado del hardware.

De manera simultánea también se investigó en tecnologías de penetración superficial para un revestimiento delgado a través de un haz de electrones o láser. Pero, al igual que la tecnología de ion mixing mencionada anteriormente, su implementación sería demasiado costosa. Por lo tanto, como se puede apreciar, la investigación avanzó hacia la creación de sistemas que puedan aumentar significativamente la longitud de la interfaz con los recursos disponibles en el Laboratorio de Física y Tecnología del Plasma y Corrosión (FITEK) de la Universidad Industrial de Santander.

En este trabajo, se presenta la formación de la interfaz del revestimiento debido a los procesos de implantación del material del revestimiento y no con base en la difusión térmica. Este es el caso del uso de la tecnología de implantación iónica con altas dosis a partir del plasma con energías de 10-30 [keV]. En esta tecnología, dicha implantación, realizada en descargas de alto voltaje en la rama izquierda de la curva de Paschen (ver Apéndice C.1), es factible no solo en medios gaseosos, sino también en vapores metálicos. Esto abre amplias oportunidades para su uso en la formación de la interfaz. Además, es evidente que el papel decisivo aquí lo juegan los procesos de implantación de iones, y no los procesos de difusión, por lo cual aplicar el nombre de interfaz implantada a esta tecnología es válido y coherente.

En esta sección se proponen y describen soluciones cuya validez se verificará mediante análisis, modelización y experimentación. La experiencia con los sistemas de implantación iónica y los datos bibliográficos permiten plantear la hipótesis de que con este método se pueden formar dos tipos de interfaz (X y W). Dicha hipótesis se confirmará en este trabajo a través de experimentos y modelado.

1. La interfaz tipo *X*, figura 1.2c, en términos del perfil de distribución de elementos, es cercana a la de tipo de difusión con una concentración máxima cerca de la superficie, pero ciertamente puede ser más ancha debido a la mayor energía inicial de las partículas y procesos que acompañan a la interacción de partículas energéticas con la red cristalina del sustrato, como es el caso de la difusión estimulada por radiación. En el caso del proceso de difusión habitual de formación de interfaz, el flujo del material del sustrato hacia el material del revestimiento entrante es insignificante, ya que la energía de unión de los átomos del sustrato en la red cristalina es alta, y la temperatura del sustrato y la energía de las partículas entrantes (inferior a 1000 [eV]) no son lo suficiente para su destrucción. Sin embargo, el bombardeo de la superficie con partículas energéticas (superior a 10 [keV]), que pueden transferir suficiente impulso a los átomos de la superficie del sustrato para dejar la red, dan lugar a otro mecanismo de migración de átomos en la interfaz en crecimiento: el flujo de átomos retrodispersados. De esta manera, con el mecanismo de implantación, la interfaz se forma debido a la presencia de dos flujos de partículas dirigidos opuestos entre sí (difusión mutua): el flujo de partículas del revestimiento y el flujo de átomos del sustrato pulverizado opuestos entre sí.
2. El mecanismo de implantación para la formación de la interfaz tiene una capacidad única: permite formar un perfil de distribución de impurezas no monótono, una interfaz tipo *W* (figura 1.2d). Se puede suponer que el funcionamiento de dicha interfaz es similar al tipo anclaje mecánico presentado en [3], pero más bien está relacionada con el tamaño macroscópico característico de poros en la superficie. En el caso de la implantación, se forma un "bloqueo de concentración" del elemento de aleación. Es importante tener en cuenta que con tal distribución, se forman áreas con tensiones internas multidireccionales dentro del material; hay tensiones de

---

compresión y tracción, en contraste con la interfaz tipo  $X$  donde solo se acumulan tensiones de tracción en la superficie.

Sobre la base del concepto anterior en la formación de la interfaz de tipo  $X$  y  $W$  que conducen a una mejora en el grado de adherencia entre el sustrato y los recubrimientos modulados por flujos plasmáticos, se hizo necesario implementar un equipo que proporcionara el potencial negativo para atraer los iones del plasma hacia el sustrato y, adicionalmente, realizar las adecuaciones en la fuente de vapor metálico para la obtención del flujo de estas especies. Los detalles se presentan a continuación:

### 1. Equipo para la creación de un potencial negativo en el sustrato:

El equipo experimental para la realización de este trabajo fue montado sobre la base de una instalación semi-industrial de implantación iónica tridimensional a partir del plasma del Equipo JUPITER (Joint Universal Plasma and Ion Technologies Experimental Reactor, por su siglas en inglés) [11]. Esta unidad está destinada al tratamiento de superficies por el método de implantación de iones de fase gaseosa. El equipo proporciona el suministro de desplazamiento negativo al sustrato con una amplitud de hasta 60 [kV] pulsado con una frecuencia de repetición máxima de 10 milisegundos hasta 60 [Hz] y duración del pulso de hasta 2 [ms] (ver figura 1.4).

De acuerdo con la teoría de funcionamiento de descargas de alta tensión, sus características, incluidas las voltamperométricas, están determinadas por la relación entre la presión del medio ( $P$ ) y la distancia ( $d$ ) entre los electrodos. Esta relación ( $P \times d$ ) garantiza que la descarga sea autosostenible [6]. El volumen de la cámara de descarga es de aproximadamente 0.3 [ $m^3$ ], lo suficiente para procesar, entre otras, muestras de relativo gran tamaño en función de la distancia entre los electrodos. Adicionalmente, en el desarrollo de esta investigación se suministró un potencial de desplazamiento negativo constante de hasta 1 [kV] en el sustrato para conocer el modo estándar de este tipo de recubrimiento (diferente al obtenido por descargas con voltaje  $> 5$  [kV]) y de esta forma poder realizar las comparaciones entre los modos estándar con los desarrollados en esta investigación.

### 2. Fuente de vapores metálicos:

Una vez implementado el equipo JUPITER para obtener el plasma con especies gaseosas, se hace necesario la adecuación de una fuente de vapor que genere el flujo de especies metálicas (átomos e iones con carga múltiple) que pueda trabajar en condiciones de vacío. De esta forma se obtienen iones metálicos sin la necesidad de emplear la descarga de alto voltaje, evitando añadir iones del gas de trabajo (por ejemplo argón) a la formación de revestimientos metálicos.

Como base se tomó una versión semi-industrial de un evaporador de arco de

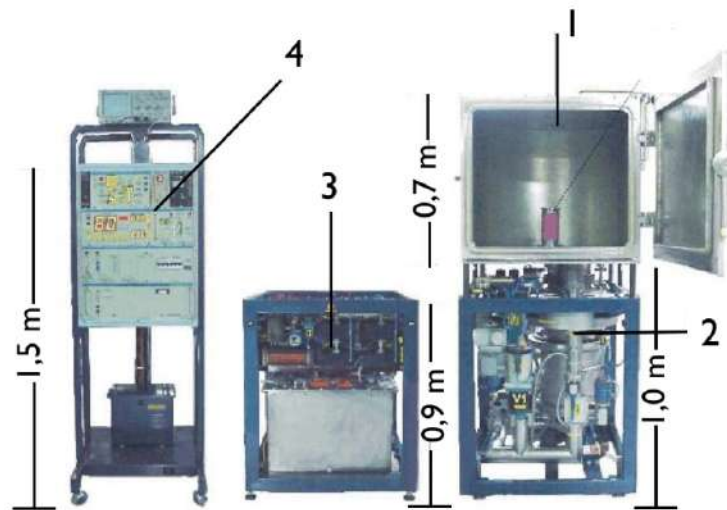


Figura 1.4: Dispositivo JUPITER. 1. Cámara de descarga 2. Sistema de vacío 3. Generador de pulsos de alto voltaje 4. Panel de control [11].

vacío, con un cátodo de 198 [mm] de diámetro sobre el cual puede circular una corriente máxima de 350 [A] al aplicar un voltaje de hasta 40 [V]. Un vaporizador de este tipo garantiza la generación de vapor metálico que puede llenar un gran volumen, lo cual es una amplia ventaja al ser comparado con los sistemas de vaporización por láser, donde la fuente suele ser puntual y no proporciona la formación de un flujo volumétrico en grandes cantidades.

Este evaporador de escala industrial está equipado con un cátodo con campo magnético externo controlado por un solenoide permitiendo redireccionar el flujo de corriente de excitación en la superficie del cátodo. Normalmente, este sistema se utiliza para garantizar una erosión uniforme del cátodo. Sin embargo, la capacidad de localizar el movimiento circular de la mancha con corriente (spot catódico) con cualquier radio sobre la superficie abre la posibilidad de trabajar con cátodos compuestos para generar un flujo mixto de varios materiales o un flujo secuencial de vapores de estos materiales.

Como se ha mencionado anteriormente, la interfaz es muy importante, sin embargo, no es la única parte del revestimiento que determina la calidad del mismo: también son importantes las características del sustrato y de la película de refuerzo, así como el trabajo “coordinado” de todas estas partes. La selección adecuada y empleo correcto de la tecnología es la base para el diseño adecuado y la clave de la calidad de los revestimientos. Dado que este trabajo investiga nuevos métodos de obtención de la interfaz, se recomienda probar su rendimiento directamente en la composición del revestimiento.

Las tendencias actuales de los recubrimientos endurecedores se caracterizan por la

transición de la tecnología de películas continuas a películas que contienen cientos o miles de bicapas con espesores inferiores a 100 [nm], con las cuales y como es sabido, el aumento de la dureza se debe al efecto Hall-Petch. Este es un fenómeno bien conocido en la ciencia de los materiales que describe la relación entre la dureza de un material y su tamaño de grano. A medida que disminuye el tamaño de grano de un material, su dureza aumenta, lo que se conoce como efecto Hall-Petch. Esta relación se debe a la mayor cantidad de límites de grano en un material con granos más pequeños, lo que aumenta la resistencia al deslizamiento de las dislocaciones en el material y, por lo tanto, aumenta su dureza [12–14].

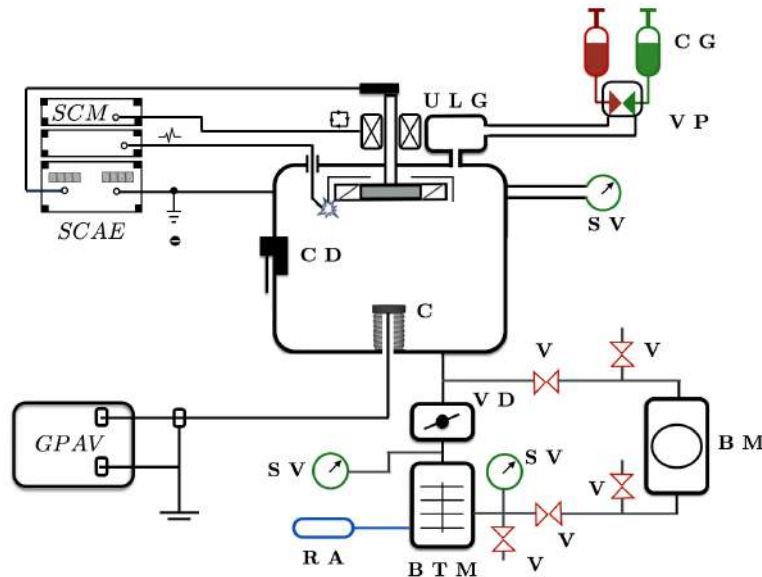


Figura 1.5: Esquema de la configuración experimental para la realización del proceso de la descarga pulsada de alto voltaje y la descarga de arco eléctrico: **CG**- Cilindro de Gas, **VP**- Válvula Piezoeléctrica, **ULG**- Unidad de Limpieza de Gases, **SCM**- Sistema de Control Magnético, **SCAE**- Sistema de Control de Arco Eléctrico, **DC**- Cámara de Descarga, **SV**- Sensor de Vacío, **C**- Cátodo, **V**- Válvula, **VD**- Válvula de Disco, **GPAV**- Generador de Pulsos de Alto Voltaje, **BM**- Bomba Mecánica, **BTM**- Bomba Turbo Molecular, **RA**- Refrigeración con Agua.

El efecto Hall-Petch ha sido ampliamente estudiado en materiales policristalinos, y se ha demostrado que es inversamente proporcional al cuadrado del tamaño de grano. En la actualidad, este efecto se está utilizando cada vez más en la tecnología de recubrimientos, donde la disminución del tamaño de grano a través de la creación de capas más delgadas con numerosas bicapas puede aumentar significativamente la dureza y la resistencia al desgaste del recubrimiento [15, 16].

Tradicionalmente, para producir una película multicapa periódica basada en el sistema bicapa, se utilizan dos fuentes de vapor del material deseado y el recubrimiento se aplica moviendo el sustrato de una fuente a la otra. Obviamente, este método de depo-

sición forma una estructura de capas con su propia interfaz entre las capas (ver figura 1.6a), que junto con la interfaz de toda la película con el sustrato también desempeña un papel importante y puede conducir a una reducción de la fuerza o la resistencia al agrietamiento del recubrimiento. Es preferible utilizar técnicas o equipos para crear sistemas de capas sin una interfaz pronunciada entre nanocapas. Estos sistemas se han denominado sistemas modulados artificialmente (ver figura 1.6b).

El evaporador de arco de vacío con control magnético de la trayectoria de las manchas catódicas hace que sea bastante sencillo crear un flujo alternativo de los materiales compuestos del cátodo. Además, dada la naturaleza estocástica del movimiento de las manchas sin control magnético, este sistema proporciona una transición suave de un material a otro y garantiza que no se tenga una interfaz pronunciada entre las capas.

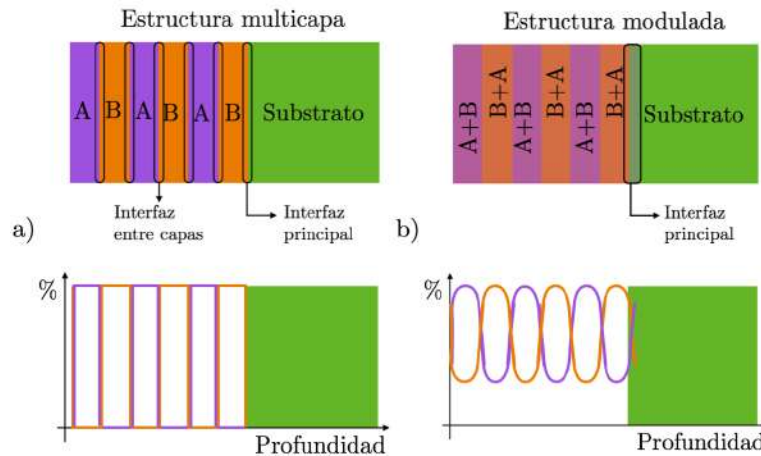


Figura 1.6: a) Estructura y distribución porcentual en la elaboración de recubrimientos multicapa y b) Estructura modulada y distribución porcentual modulada en la elaboración de recubrimientos multicapa.

El evaporador de arco al vacío utilizado como fuente de vapor metálico es también un dispositivo de alto rendimiento para obtener recubrimientos cerámicos de endurecimiento. Anteriormente, se comentó que mediante la inyección de un gas reactivo en periodos pulsados también es posible obtener revestimientos formados por capas repetidas periódicamente que pueden tener un grosor de una a varias decenas de nanómetros. Sin embargo, es importante tener en cuenta que otras características, como la tenacidad al impacto o la resistencia al agrietamiento, también pueden aumentarse cambiando el comportamiento del revestimiento continuo. Por ejemplo, un sistema de revestimiento de nanocapas de Ti/TiN no solo presenta una mayor dureza en comparación con una simple película de nitruro, sino también mayores resistencias a las grietas y tenacidad al impacto debido a la ductilidad de las capas de titanio.

En este trabajo se investigó el comportamiento de la interfaz desarrollada tanto como parte de sistemas modulados artificialmente como de un revestimiento continuo tradi-

cional. En la figura 1.7 se presenta el equipo experimental empleado en el desarrollo de esta investigación ubicado en las instalaciones del laboratorio de física y tecnología del plasma de la Universidad Industrial de Santander.



Figura 1.7: Equipo experimental empleado para los procesos de descargas pulsadas de alto voltaje y arco eléctrico en las instalaciones del laboratorio de física y tecnología del plasma de la Universidad Industrial de Santander.

Finalmente, la implementación de estos equipos permitió obtener este tipo de interfaz compleja, sin embargo, para su realización fue necesario resolver tareas de investigación como:

1. Medir la energía y composición de los flujos iónico-atómicos producidos por el evaporador de arco en vacío y/u otros sistemas.
2. Analizar la influencia de los campos eléctricos en el plasma al estado energético de los iones en la descarga de arco eléctrico y en la descarga híbrida.
3. Analizar la interacción de flujos iónico-atómicos con la superficie del sustrato.
4. Analizar e investigar la influencia de los parámetros y regímenes de funcionamiento de las fuentes de flujos iónico-atómicos a la formación de estructuras de películas delgadas.
5. Realizar procesos analíticos de la interacción de flujos iónico-atómicos con la superficie e implementar el uso de la herramienta computacional (SRIM) para contrastar los resultados obtenidos.

Como resultado de este desarrollo se logró elaborar modelos físicos de formación de interfaz en cuerpos sólidos y posteriormente diseñar y fabricar películas delgadas moduladas de alta adhesión en aceros industriales (1010, 1020, HSS, D2) y en láminas de silicio como sistemas modelos. La descripción detallada del evaporador de arco de vacío como generador de los flujos de vapor metálico ionizado se proporciona en el capítulo 2.

En el capítulo 3 se presenta la simulación computacional para la formación de la interfaz, evaluando la posibilidad de obtener un perfil de interfaz ampliado no monótono. Una base fundamental de experimentos sobre la formación de la interfaz mediante técnicas de implantación de iones es dada en el capítulo 4. En el capítulo 5 se presenta el modelado numérico del perfil de distribución de iones de circonio implantados en sustrato de silicio haciendo uso de software SRIM-TRIM [8] y una investigación experimental de los revestimientos de endurecimiento modulados artificialmente es dada en el capítulo 6. Finalmente en el capítulo 7 se presentan las recomendaciones y conclusiones obtenidas a lo largo del desarrollo de este trabajo de investigación.

## CAPÍTULO 2

---

---

### Evaporador de arco de vacío como generador de los flujos de vapor metálico ionizado

---

---

#### 2.1 Fundamentos del evaporador de arco eléctrico

El evaporador de arco eléctrico de vacío es una fuente de alto rendimiento para la generación de vapor de especies metálicas, no metálicas (boro, carbono entre otros), cerámicos (bajo ciertas condiciones de tratamiento con gases reactivos), semiconductores, dieléctricos y es ampliamente utilizado en tecnologías de recubrimiento para películas delgadas [17, 18].

En un evaporador de arco al vacío con cátodo frío como el que se presenta en la figura 2.1, la emisión de electrones surge desde pequeñas áreas en la superficie del cátodo de radios de  $r_{spot} \sim 10^{-4} - 10^{-2}$  [cm] llamadas manchas brillantes (spot catódico) que se mueven espontáneamente a lo largo de la superficie del cátodo con velocidades de  $v_{spot} \sim 10^3 - 10^4$  [cm/s]. La densidad de corriente en la mancha que alcanza valores muy altos del orden de  $j \sim 10^4 - 10^7$  [A/cm<sup>2</sup>] asegura una corriente de descarga en el rango de  $i \sim 50 - 500$  [A] para una tensión de descarga relativamente baja de  $V \sim 16 - 40$  [V] [19, 20].

Es importante señalar que el crecimiento de la corriente de la descarga conduce a un aumento en el número de manchas brillantes, sin afectar los procesos que ocurren en cada mancha individual [21–23]. La potencia que se libera en la mancha de  $10^{12}$  [W/m<sup>2</sup>] es suficiente para iniciar el proceso de evaporación del material catódico en modo explosivo que se acompaña por los procesos de excitación e ionización de los áto-

mos. Debido a la alta densidad de los átomos evaporados en el estado excitado sobre la superficie de la mancha, se observa una emisión intensa de luz en el rango óptico que hace visible el tamaño de la mancha del orden de 5-7 [mm]. En estas condiciones de emisión electrónica se produce la descarga de arco en el régimen autosostenido.

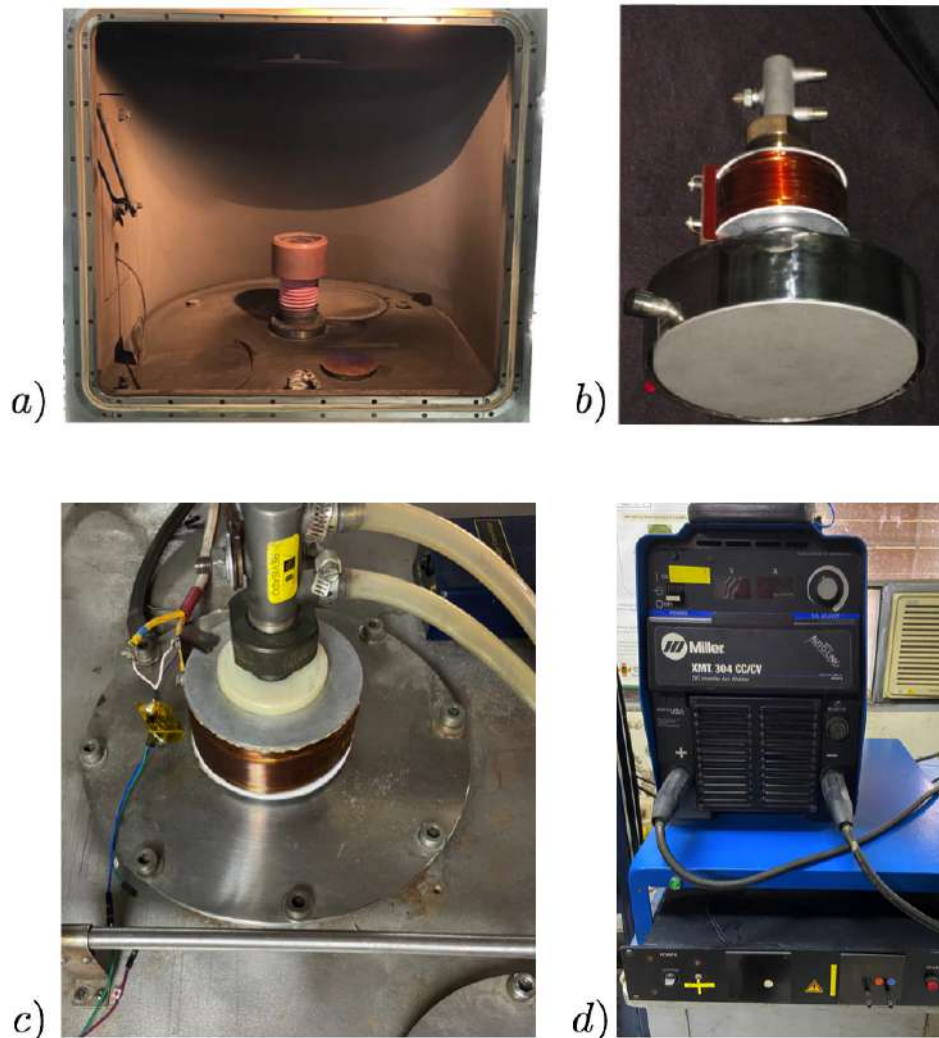


Figura 2.1: a) Vista interior de la cámara de descarga, b) cátodo de titanio (ubicado al interior de la cámara en la parte superior) c) mangueras para la refrigeración con agua y bobina para el sistema de control magnético (ubicadas al exterior de la cámara parte superior) y d) fuente de alimentación.

La producción explosiva de un flujo de plasma de vapor en un estado de alta ionización proporciona tasas de crecimiento de películas más altas sobre el sustrato que el generado por otras técnicas (evaporación térmica o sputtering). La presencia del componente iónico en el flujo permite controlar el proceso de formación de la estructura de la película aplicando un potencial negativo al sustrato [24, 25]. Además, en la etapa de formación

inicial de la película, los iones se implantan en el sustrato, proporcionando una alta adherencia de la película en crecimiento [26,27]. Por supuesto, la energía del ión está en función del grado de ionización, siendo los iones con mayor grado de ionización quienes presentan un mayor rango de profundidad, creando una zona de interfaz de cientos de capas atómicas [28].

Sin embargo, debido al comportamiento aleatorio del spot catódico y a la gran cantidad de energía que se libera en el proceso de evaporación se da origen a la formación de microgotas (0.1 - 10 [ $\mu m$ ]) las cuales son un serio problema para la generación de películas delgadas en micro y nanoelectrónica. Uno de los métodos empleados para evitar la formación de estas microgotas es hacer que el spot catódico se redistribuya rápidamente sobre el cátodo mediante la aplicación de un campo magnético evitando el proceso de fusión por la acumulación de alta energía en un solo punto [29].

A diferencia de los evaporadores industriales, la fuente de vapor utilizada en este trabajo está equipada con un sistema de control magnético para la localización del arco que proporciona no sólo una producción uniforme de desgaste del cátodo sino también la posibilidad de trabajar con cátodos compuestos, es decir, existe la posibilidad de generar flujos de diferentes materiales metálicos (ver figura 2.1). En este caso, como cátodo modelo (cátodo principal) se utiliza un cátodo de titanio, que es el material básico empleado en los revestimientos industriales de endurecimiento y como cátodos compuestos se tuvieron titanio-boro, titanio-circonio y titanio-aluminio.

## 2.2 Característica Voltio-ampérica

Para evaluar el rendimiento de un evaporador de arco de vacío como fuente de vapor metálico, se investigaron las características de voltaje y corriente con diferentes tipos de cátodos.

El esquema para registrar el comportamiento voltio-ampérico se muestra en la figura 2.2. La corriente del arco evaporador es una superposición de las corrientes generadas por cada mancha catódica, por lo que la naturaleza de esta corriente es pulsante. Para registrar la corriente del pulso en el circuito catódico del evaporador de arco se utilizó un detector Hall con bucle cerrado tipo HONEYWELL CSNJ480 que tiene un tiempo de respuesta muy eficiente ( $t < 0,5$  [ $\mu s$ ]) y funciona en el rango de frecuencias de DC a 150 [kHz] con amplitudes de hasta 600 [A]

La figura 2.3 muestra la curva voltio-ampérica del evaporador con cátodo de titanio. A modo de ejemplo se presenta en el punto con corriente  $I = 162,7$  [A] la disper-

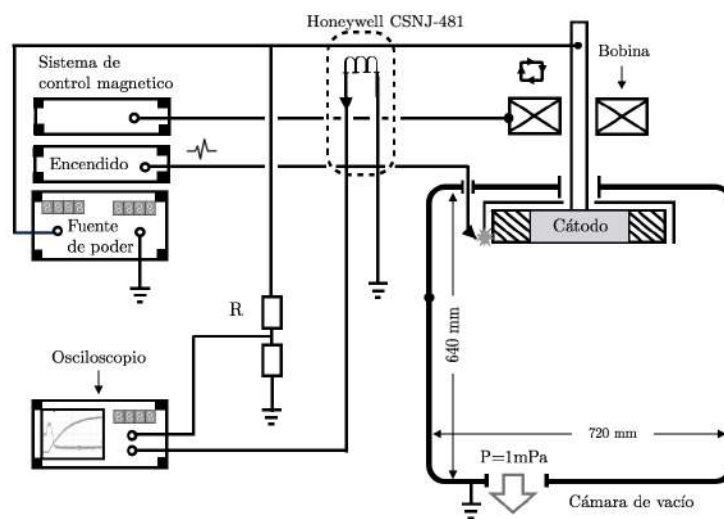


Figura 2.2: Configuración experimental del sistema de arco eléctrico para la adquisición de datos de corriente y voltaje.

sión obtenida para valores instantáneos de la corriente y la tensión del arco. Todas las mediciones posteriores se realizaron promediando estos valores con más de 2000 puntos.

La curva  $I$  vs  $V$  (en color negro) representa el comportamiento del cátodo de titanio sin campo magnético externo de control para la trayectoria de la mancha catódica. El arco se evapora de forma constante con corrientes superiores a 120 [A] y la característica voltio-ampérica aumenta linealmente hasta 260 [A], lo que puede explicarse por el aumento del número de spots catódicos. Con corrientes más altas ( $I > 260$  [A]), la dependencia de la corriente llega casi a la saturación, lo cual significa que se alcanza el número máximo de spots catódicos y se puede explicar un pequeño aumento de la corriente aumentando la potencia de cada mancha. Obviamente, el rango de corriente óptimo para este tipo de generador de arco es de 160-260 [A].

Para el cátodo de titanio también se investigó el comportamiento voltio-ampérico con la aplicación de un campo magnético externo, el cual logra redireccionar la trayectoria de la mancha, permitiendo localizar el arco en la zona central del cátodo o dirigirlo hacia la parte externa. La zona con las características de la corriente integral del evaporador está marcada en la figura 2.3 por dos curvas. Se observa que cuando el arco se localiza en la zona exterior, la tensión de la descarga aumenta, mientras que cuando se localiza en la zona central la tensión se aproxima a la tensión en condiciones sin campo magnético. Vale aclarar también que el campo magnético externo también aumenta la estabilidad de la combustión del arco a bajas corrientes (alrededor de 100 [A]).

Para estimar las características de energía y flujo de los cátodos compuestos, se midieron las características de voltaje y corriente de cátodos de titanio con inserciones en la parte central de discos de circonio (diámetro 80 [mm]), aluminio (diámetro 100 [mm])

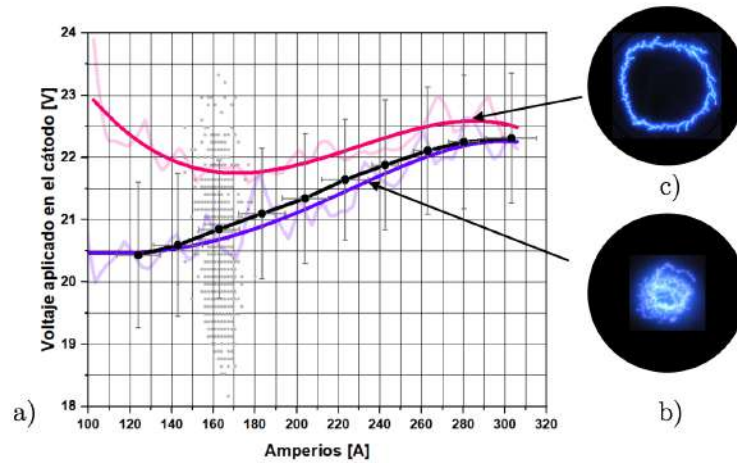


Figura 2.3: a) Dependencia voltio-ampérica de una descarga de arco con cátodo de titanio, b) Trayectoria de la mancha de arco con control de campo magnético externo para radio interno, c) Trayectoria de la mancha de arco con control de campo magnético externo para radio externo.

y boruro de titanio no estequiométrico producido por la tecnología de polvo de alta temperatura sintetizado (diámetro 110 [mm]).

Las características termofísicas y de electroemisión básicas de los materiales del cátodo se muestran en la Tabla 2.1. Para el  $Ti_xB$  se desconocen las características, por lo que para estas estimaciones se utilizan las características del diboruro de titanio cuando es posible, lo cual se refleja en la Tabla 2.1.

Elemento o aleación	Temperatura de ebullición $T_{ebu}[C]$	Potencial de ioniza ción $E_i$ [eV]	Conductividad térmica $\lambda$ [W/(mk)]	Función de trabajo $\phi_i$ [eV]	Criterio $T_{ebu} \cdot \sqrt{\lambda}$ .
<i>Al</i>	2519	5.98	209	4.23	36417
<i>Ti</i>	3287	6.82	22	4.33	15417
<i>Zr</i>	4377	6.84	23	4.06	20991
$Ti_xB(TiB_2)$	3200	8.3(B)	90	$3.9(TiB_2)$	30358

Tabla 2.1: Características termofísicas y de electroemisión para cátodos de *Al*, *Ti*, *Zr* y  $TiB_2$ .

Algunos autores como Raizer y Fridman [21, 22, 30] emplean el criterio de corriente ( $T_{ebu} \cdot \sqrt{\lambda}$ ), que estima el valor de la corriente umbral (corriente mínima crítica a través de un solo punto de la mancha, donde  $I_m \sim T_{ebu} \cdot \sqrt{\lambda}$ , siendo  $T_{ebu}$  la temperatura de ebullición del material de cátodo y  $\lambda$  la conductividad térmica), para describir cualitativamente el comportamiento de la dependencia de la corriente de la descarga del arco eléctrico con un cátodo integralmente frío. A medida que aumenta este criterio,

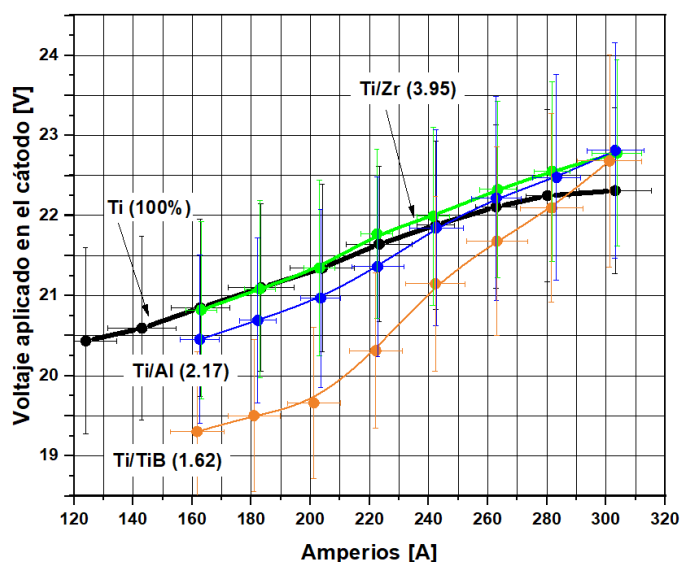


Figura 2.4: Características voltio-ampéricas del arco de vacío con cátodos de Ti, Ti/Al, Ti/B y Ti/Zr.

aumenta la corriente puntual y la corriente total de la descarga del arco. La tensión de la descarga viene determinada por el primer potencial de ionización del material del cátodo.

El comportamiento de los cátodos compuestos es más complejo y la corriente de descarga no es posible describirla con esta simple relación. Por supuesto el comportamiento voltio-ampérico está influenciado tanto por el material de inserción como por la relación de las áreas del cátodo.

En la figura 2.4 se puede observar que para corrientes con  $I \leq 200$  [A] el comportamiento voltio-ampérico de los arcos con cátodos de titanio y con cátodo compuesto de titanio-circonio son muy similares, en ambos casos los materiales tienen potencial de ionización y conductividades térmicas cercanas pero con temperaturas de ebullición diferente, lo cual no afecta al comportamiento de las dependencias. Una explicación directa de este fenómeno radica en que las manchas del cátodo prefieren moverse en la superficie de titanio del cátodo compuesto, lo que se evidencia en particular por el aumento de la erosión de esta parte del cátodo cuando se opera a corrientes de alrededor de 160 [A]. Al aumentar la corriente, cada vez más manchas catódicas pasan por la parte de circonio y su contribución a la corriente total aumenta. Según el criterio, la corriente también debería aumentar en comparación con el cátodo de titanio a la misma tensión de descarga, sin embargo, los experimentos muestran su disminución.

Se ha comprobado experimentalmente que a bajas corrientes ( $I \leq 200$  [A]), los insertos de aluminio y boruro de titanio, en contraste con el caso del inserto de circonio, se caracterizan por una mayor erosión - el arco prefiere localizarse en esta parte del

cátodo compuesto. Por esta razón, la curva voltio-ampérica también depende de las características del material inserto en mayor medida que del material de titanio. En este rango el comportamiento de la corriente de descarga para los cátodos (Ti, Al,  $Ti_xB$ ) se correlaciona con el criterio de corriente de Raizer [21,30].

La tensión de descarga más baja se presenta para el cátodo con una inserción de boruro de titanio. Suponiendo que los valores de este material tienen el umbral de ionización más bajo, el comportamiento de la tensión de descarga se correlaciona con el potencial de ionización de los vapores del cátodo.

Hasta la fecha no existen datos completos que describan el comportamiento de las tensiones de descarga del arco para cátodos compuestos. Sin embargo, hay que tener en cuenta que las discrepancias en función del tipo de material utilizado en el trabajo dado están dentro de una tolerancia del 5 – 10 %, por lo que para estimar el rendimiento de la descarga de arco como fuente de vapor es suficiente con trabajar en cualquier variante de cátodo - tanto de una o más componentes.

Desde el punto de vista de la aplicación tecnológica, parece justificado el uso de un sistema de control de localización puntual mediante un campo magnético externo. Este sistema puede garantizar que la composición estequiométrica de la sustancia que entra en el sustrato sea constante, independiente de la corriente de funcionamiento del evaporador de arco.

## **2.3 Productividad del evaporador de arco de vacío como fuente de vapor metálico y distribución espacial de los flujos generados**

La productividad del evaporador de arco de vacío se puede determinar mediante la característica voltio-ampérica presentada por cada cátodo durante el proceso de pulverización catódica, dado que el número de manchas catódicas o spot catódico al igual que el de las microfuentes de erosión del material catódico, aumentan de manera proporcional con el incremento de la corriente.

Obviamente, es posible estimar la cantidad de vapor que llega a un punto determinado del espacio a partir de la tasa de crecimiento de la película de ese material en ese punto. Así, si se miden los espesores de las películas que se forman en diferentes lugares de la cámara, no es difícil estimar la distribución espacial del flujo de vapor.

Para obtener un escalón se enmascaró una parte de la lámina de silicio monocristalino pulida hasta una rugosidad de 0.4 [nm], que fue la línea base para la medición.

### 2.3 Productividad del evaporador de arco de vacío como fuente de vapor metálico y distribución espacial de los flujos generados 21

Este nivel de rugosidad se obtiene mediante un proceso de pulido químico mecánico (CMP, por sus siglas en inglés), en el cual se utiliza una solución química (mezcla de ácido nítrico, ácido fluorhídrico y agua) y una almohadilla de pulido para eliminar la capa superior del material, que contiene defectos y una rugosidad inicial mayor. La superposición de las bandas de interferencia entre la superficie base y la superficie recubierta permite medir el grosor de la película (ver figura 2.5), que se puede convertir en la tasa de crecimiento de la película  $h$  (nm/s) si se conoce el tiempo de aplicación.

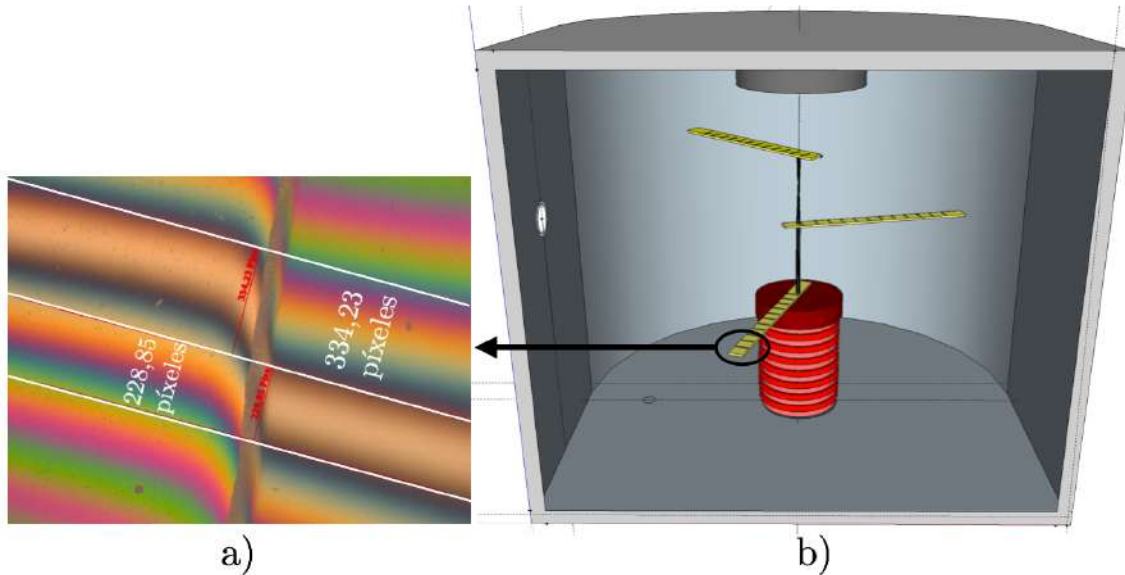


Figura 2.5: a) Perfil interferométrico de la película delgada con formación de escalón provocado por la máscara; b) configuración espacial de las láminas de silicio con distancia de separación de 1 [cm] entre ellas [31].

Haciendo uso de la técnica TIC (Total Interference Contrast) de la luz reflejada se realizaron las mediciones de los escalones (grosor de cada película) de acuerdo a la ecuación:

$$h = \frac{\lambda}{2} \times \frac{b}{a} \quad (2.1)$$

donde  $h$  representa la altura o grosor de la película en [nm],  $\lambda$  es la longitud de onda en [nm] del haz que radia el sustrato con el recubrimiento,  $b$  es el desplazamiento que sufren las franjas debido al cambio de altura y  $a$  es el ancho de la franja.

Para el caso de la figura 2.5a, dado que se trabajó con luz blanca (sin filtro de interferencia) se toma  $\lambda = 550$  [nm] y el cálculo del escalón obtenido es de la forma:

$$h = \frac{550}{2} \times \frac{334,23}{228,85} = 401,6[nm] \quad (2.2)$$

Una imagen más detallada de la distribución espacial del flujo de vapor de circonio se presenta en la figura 2.6 en donde con una distribución axial de las láminas de silicio fue posible su reconstrucción haciendo uso del método de escalón y su cálculo de desviación del patrón de referencia por microscopía. La figura 2.6 muestra la distribución espacial de los flujos generados de un evaporador de vacío con cátodo de circonio con una corriente de 160[A] [31].

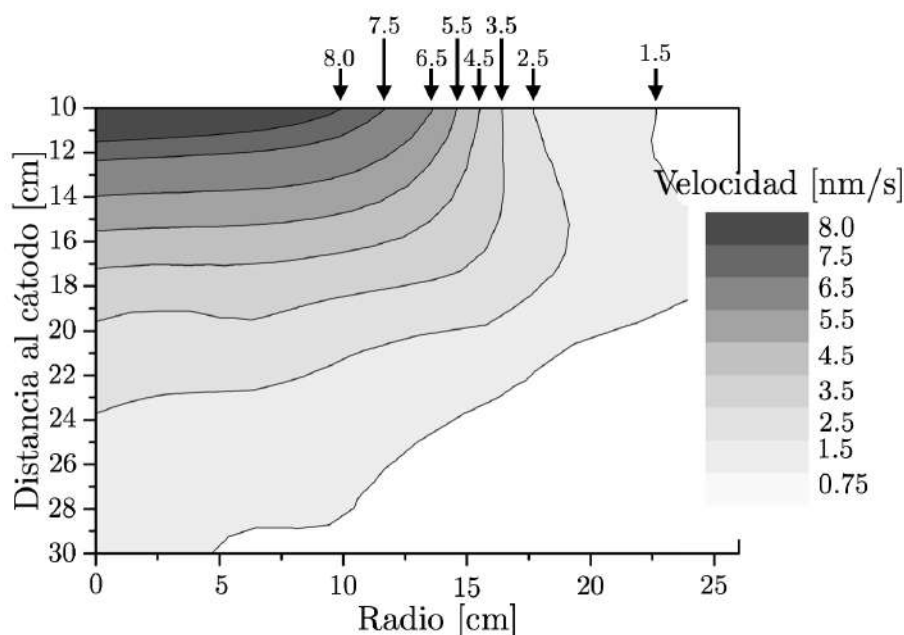


Figura 2.6: Distribución espacial del flujo de material del cátodo al interior de la cámara de vacío con tasa de crecimiento de la película delgada [31].

## 2.4 Componente iónico del flujo generado por el evaporador de arco

### 2.4.1. Estimación del grado de ionización del vapor metálico generado por el evaporador

El grado de ionización del flujo  $\alpha$  viene determinado por la relación:

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_o} \tag{2.3}$$

donde  $n_i$  es la concentración de átomos ionizados y  $n_o$  es la concentración de átomos neutros en la corriente.

Para evaluar el grado de ionización de los flujos de sustancias procedentes del evaporador de vacío se llevaron a cabo experimentos sencillos [31]. Se colocaron dos sustratos uno al lado del otro en el área de los vapores entrantes y se aplicó un potencial positivo constante de +120 [V] a una de ellas.

Este potencial es repulsivo para los iones cargados positivamente que tienen energía menor de 120eV, por lo que solo un flujo de átomos neutros puede formar una película en este sustrato. En la figura 2.7 se muestra un diagrama explicativo del experimento.

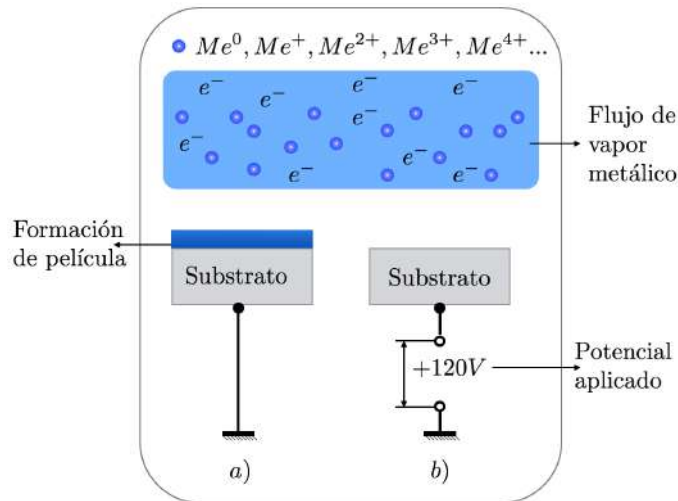


Figura 2.7: Esquema experimental para verificar que mediante la descarga de arco eléctrico se obtiene un flujo de vapor metálico altamente ionizado, la configuración a) presenta el sustrato sin potencial aplicado en el cual se obtiene la formación de una película delgada, para el caso b) no se obtiene formación de película debido a la aplicación de un potencial de +120 [V] lo cual indica que la formación de películas delgadas es debido al flujo altamente ionizado.

## 2.5 Medición de la energía y composición del flujo iónico producido por el evaporador de arco

La composición energética del flujo de iones que llega al sustrato es el factor determinante que afecta la calidad del recubrimiento y la adhesión [32]. Las funciones de

distribución de energía iónica en el flujo desde un evaporador de vacío con un cátodo de titanio y circonio para diversos modos de funcionamiento fueron determinadas experimentalmente. Las mediciones del espectro energético de iones se realizaron mediante una sonda de rejilla multielectrodo utilizando la técnica de potencial de frenado. Dado que el voltaje de la fuente de vapor para el arco eléctrico es aproximadamente de 25 [V], se identificó la presencia de iones con un múltiplo de energía de la tensión de descarga (hasta 100 [eV]), que está relacionado con la presencia de iones de carga múltiple en el flujo.

### 2.5.1. Sonda con potencial de frenado/repulsión

En los modelos de sondas de diagnóstico para plasma el más empleado sin duda es la sonda de Langmuir, la cual permite estimar la concentración y energía de los iones presentes en el plasma. Sin embargo, teniendo en cuenta alguna anisotropía posible en el plasma, se recomienda utilizar electrodos de medición especialmente diseñados que, para fines prácticos, se pueden realizar en forma de un disco con área  $S$  ubicado de forma perpendicular al flujo de iones. De modo que si se conecta a tierra este electrodo, en el circuito eléctrico habrá un flujo de corriente eléctrica que estará determinado por un equilibrio entre las corrientes de un haz de plasma y los procesos en la superficie del electrodo de diagnóstico el cual se ha llamado y diseñado como colector:

$$I_{col} = j_{col} \bullet S = I^+ + I^- + I_{sup} \quad (2.4)$$

Donde  $j_{col}$  es la densidad de corriente total en la superficie del colector,  $I^+$  es la componente asociada a la corriente de los iones;  $I^-$  es la componente asociada a la corriente de los electrones,  $I_{sup}$  es la corriente de emisión secundaria de la superficie del colector. Como es de interés conocer la corriente iónica se hace necesario añadir electrodos adicionales a la sonda de disco simple para eliminar la corriente de electrones entrantes y suprimir de igual forma la emisión de electrones secundarios desde la superficie.

El esquema de dicha sonda se muestra en la figura H.6a. Aquí, la rejilla 1 de entrada (carcasa de la sonda) tiene potencial “flotante” o a tierra (en el caso de estar la sonda conectada a tierra) para evitar las perturbaciones posibles en el plasma al introducir la sonda a la cámara de descarga. En la rejilla 2 se aplica un potencial mucho mayor al posible de los electrones del plasma de modo que funcione como una barrera repelente de electrones filtrando el plasma y permitiendo sólo el paso de los iones, la rejilla 3 es sometida a un potencial negativo para suprimir la emisión de los electrones secundarios.

Esta configuración de la sonda permite que sólo la componente iónica del plasma llegue al colector siempre y cuando las dimensiones de las celdas en la rejilla se seleccionen correctamente para los parámetros del plasma (es decir, el espacio entre celdas debe ser

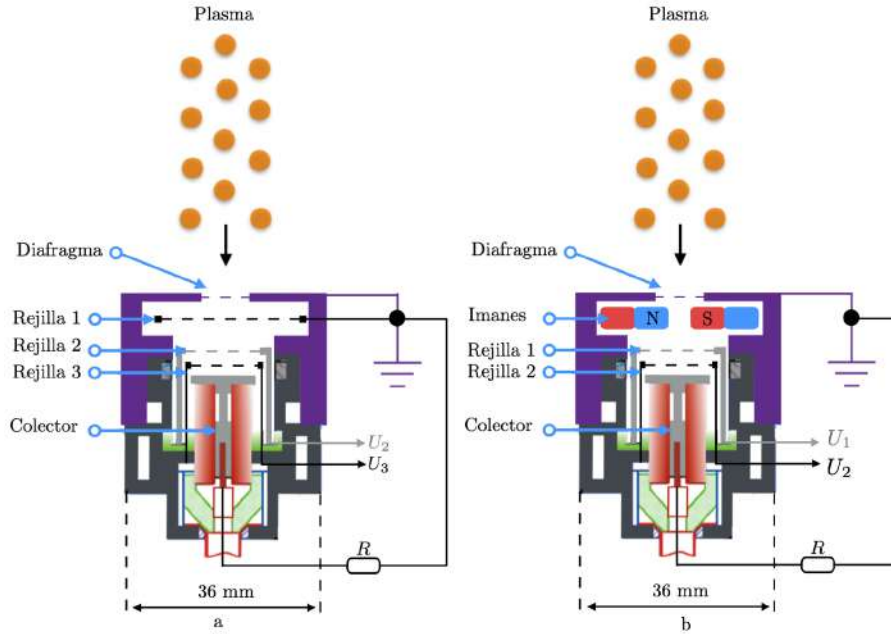


Figura 2.8: a. Sonda con sistema de rejillas: blindadas, repelentes, analizadoras y supresoras. b. Sonda con sistema de rejillas y campo magnético dipolar [33, 34].

inferior a la longitud de Debye, ver apéndice sección B y H), de esta forma se puede registrar la caída de voltaje en el colector (R) al interior de la sonda. Adicionalmente, en caso de ser necesario se puede utilizar un diafragma de entrada para aumentar la resolución espacial del sistema de registro, y para el caso de tener altas intensidades del haz de plasma entonces se puede cubrir la apertura de entrada con una rejilla.

A partir de una sonda multirejilla de este tipo, es posible realizar el análisis energético del flujo de iones de entrada: basta con aplicar un potencial positivo variable al colector, el cual inhibirá la parte del flujo de iones cuya energía sea inferior al potencial de inhibición. Este tipo de sondas suelen denominarse sondas electrostáticas con potencial de frenado y la relación entre la corriente iónica normalizada y el voltaje aplicado al colector se denomina característica de frenado.

La característica de frenado está relacionada con la integral de la distribución de los iones según su energía  $F(E)$  y la función diferenciable  $f(E)$  de la distribución de la energía de los iones de la siguiente manera:

$$F(E) = 1 - G_{norm}(E) \tag{2.5}$$

$$f(E) = \frac{dF(E)}{dE} = -\frac{dG_{norm}(E)}{dE} \tag{2.6}$$

donde,  $G_{norm}(E) = I_{col}(E)/I_{col}^{max}$  es la característica de frenado normalizado por unidad a valor máximo de corriente del colector y E es la energía iónica igual al potencial repulsivo del colector.

Lo más conveniente es realizar el análisis del flujo mediante una función diferencial, a menudo denominada función de distribución de la energía iónica (ion energy distribution function - IEDF)

En el caso de las mediciones de la energía de los iones en el flujo de vapor metálico se presenta el esquema con algunas modificaciones pertinentes. Dado que la energía máxima esperada de los iones es de 100 [eV] aproximadamente, el principal mecanismo de la emisión secundaria es la emisión potencial, por lo cual la cantidad esperada de la corriente de electrones secundarios depende de la función de trabajo del material de la superficie y es independiente de la energía de los iones que lo bombardean. La corriente de electrones secundarios es constante e igual a una fracción pequeña del porcentaje de la corriente de iones que bombardea la superficie del colector. Razón por la cual no es necesario utilizar una rejilla supresora (rejilla 3).

La energía esperada de los electrones del haz es de 1-5 [eV] aproximadamente, por lo que para eliminar la componente de los electrones basta con aplicar un voltaje de 10 - 20 [V] en la rejilla 2, lo cual está justificado en el caso de los haces de iones gaseosos, pero puede causar problemas para los flujos de iones metálicos. El problema consiste en que los electrones empujados por el potencial electrostático se aceleran en él y pueden ionizar los átomos metálicos entrantes en la sonda, los cuales tienen un potencial de 6 - 8 [eV] ( $E_{Ti} = 6,83$  [eV]), que es notablemente inferior al potencial de ionización de los átomos del gas (10-15 [eV]).

Sin embargo, el potencial aplicado a la rejilla 1 (del esquema de la figura H.6a) para repeler los electrones (10-15 [V]) altera el comportamiento del plasma modificando el número de especies (iones, átomos y electrones), razón por la cual se pensó en realizar una modificación al dispositivo de la sonda que permitiera tomar el registro de la corriente iónica sin alterar el comportamiento del plasma, lo cual fue posible al ensamblar y experimentar con un campo magnético dipolar al interior de la sonda (ver figura H.6b).

El sistema magnético que sustituye a la rejilla de expulsión consiste de dos imanes cilíndricos de 5 [mm] de diámetro que generan un campo magnético perpendicular al flujo de electrones entrante. Para que los electrones queden atrapados en este tipo de configuración, se necesita que su radio de Larmor sea sustancialmente menor que el tamaño de la región del campo magnético. Bajo la estimación correspondiente para los cálculos se utilizaron imanes de AlNiCo con temperatura de Curie de 850 [°C] y temperatura de funcionamiento de hasta 470 [°C] con un campo magnético superior a 0,1 [T] en la cavidad hueca. El radio de Larmor fue calculado haciendo uso de la fórmula  $R = \frac{1}{eB} \sqrt{2\varepsilon_e m_e}$  obteniéndose de 0,03-0,2[mm] para electrones con energías entre 1 y 30 [eV]. Finalmente, una vista de la sonda diseñada y construida para esta medición se

presenta en la figura H.7

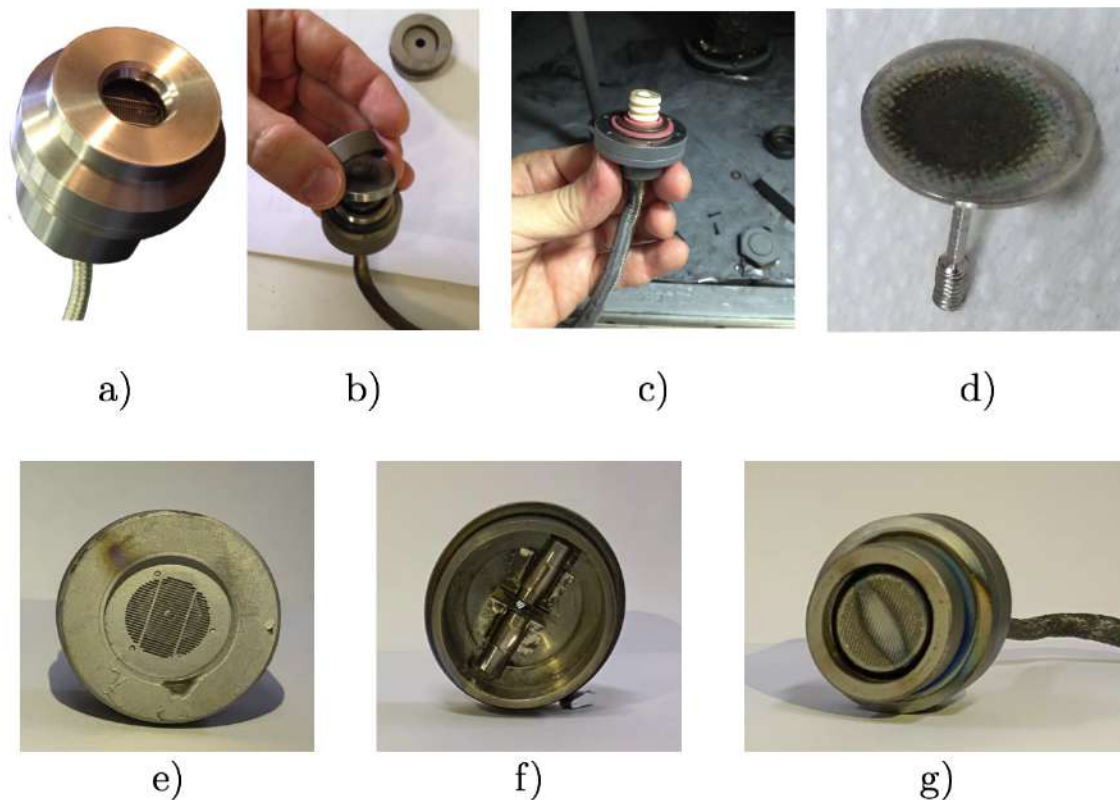


Figura 2.9: a) Sonda multirejilla, b) desarme de la sonda, c) en color blanco se encuentra la base cerámica para el colector, d) colector, e) carcasa externa despues del experimento, f) zona interna de la carcasa donde se acoplaron imanes de AlNiCo (aluminio, níquel y cobalto) y g) sonda sin caracasa.

Junto con la sonda se utilizó un colimador básico (figura 2.10) ubicado a 10 [cm] del cátodo. El ángulo sólido del espacio desde el que fluye la sustancia hacia el colector de la sonda estaba determinado por la propia geometría de la sonda y el colimador externo y garantizaba que el flujo hacia la sonda desde la superficie del cátodo no supera los 20 [nm] de diámetro.

Este enfoque, permitió “modelar” un área para la investigación en diferentes zonas del cátodo, por ejemplo, en el centro o en la periferia. Además, el ángulo de bombardeo del colector de la sonda por el flujo entrante era inferior a  $\alpha \approx 3^\circ$ , es decir, el sistema de colimación proporcionaba una caída de iones normal que permite la entrada del flujo iónico en la sonda obteniéndose un error en la medición de la energía inferior al 1% [ $E = E_o \cos^2(\alpha)$ ].

La velocidad de movimiento de las manchas catódicas puede alcanzar velocidades de 15-20 [m/s]. La sonda sólo registrará los grupos de manchas que estén dentro del “campo

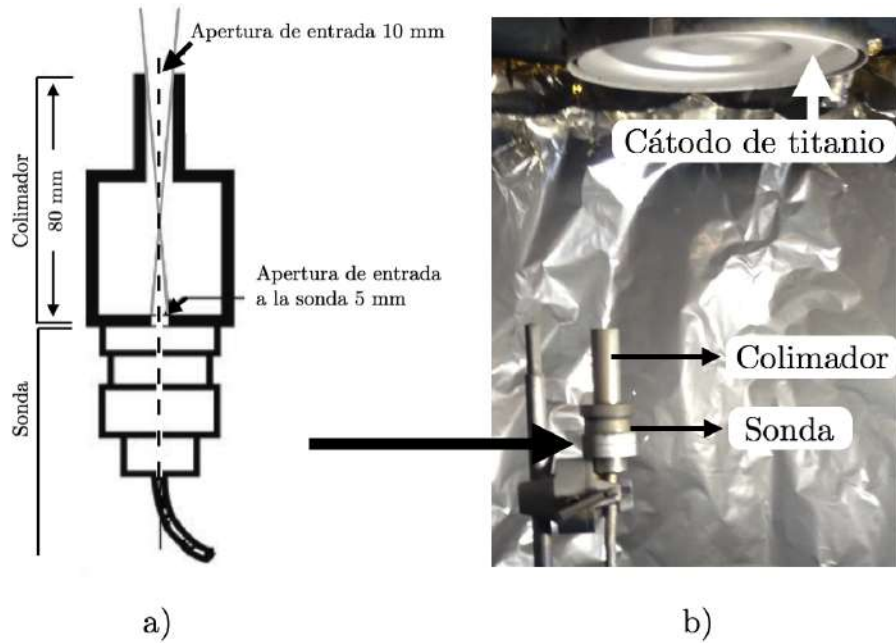


Figura 2.10: a) Esquema del colimador acoplado a la sonda y b) Foto del montaje experimental.

de visión” de la sonda acoplada con el colimador. La señal de la derivación de la corriente del colector a un potencial cercano a cero se muestra en la figura 2.11

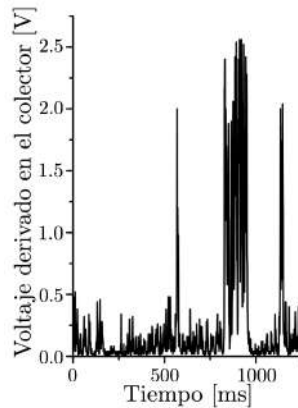


Figura 2.11: Señal de la corriente iónica derivada del colector con potencial cero (corriente iónica total) [31].

El suministro del potencial de análisis al colector de la sonda se sincronizó con la aparición de la corriente de iones para poder analizar la composición energética del flujo entrante. Para ello, se utilizó un circuito con un comparador rápido (10 [ns]), que disparaba una tensión creciente con duración y amplitud ajustable cuando se superaba el umbral establecido. El esquema estructural de las mediciones de los pulsos de disparo de la energía de los iones y una vista típica de la señal de la sonda se muestra en la

figura 2.12.

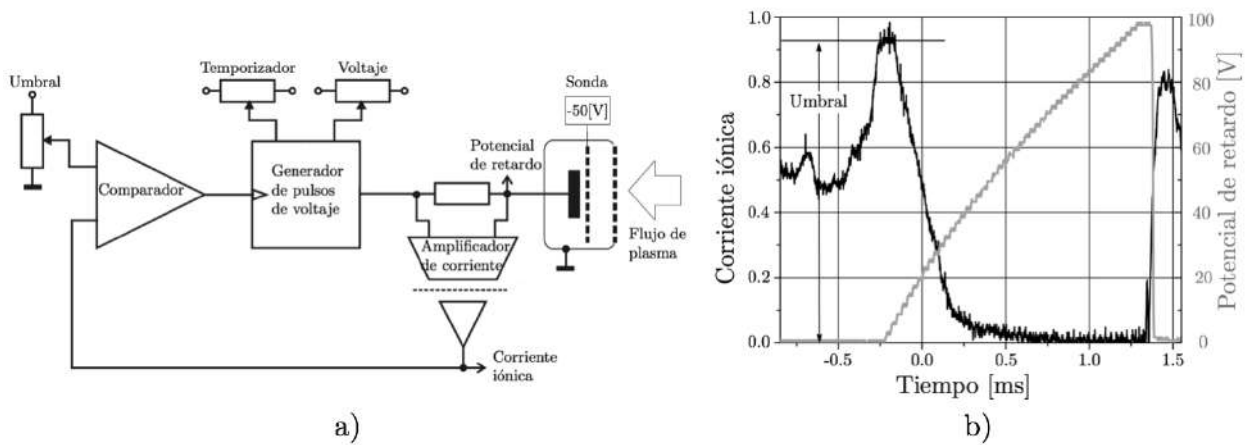


Figura 2.12: a) Diagrama esquemático del analizador de espectros de iones pulsados y b) Señal típica adquirida [31].

Para una medición precisa del espectro de iones es necesario que la corriente total de iones no cambie durante el proceso de medición. En el caso del flujo de un arco de vacío, esta condición es bastante difícil de cumplir, así como es difícil predecir el comportamiento de la corriente iónica: si subirá o bajará. Las mediciones de la característica de frenado se realizaron con una duración para un impulso de la tensión de análisis de aproximadamente 1.5 [ms]. Para el siguiente análisis elegimos las señales, para las que después de eliminar la tensión de análisis, la corriente iónica total estaba cerca del umbral. El análisis energético de la característica de frenado del flujo de iones se realizó según la técnica estándar mediante el módulo del software ProbeDAM (ver figura 2.13) [35]. Las mediciones se realizaron para la corriente mínima de funcionamiento del evaporador de arco (160 [A]), ya que el aumento de la corriente de funcionamiento conduce a un aumento del número de manchas del cátodo, pero no cambia las características de energía del propio punto [21].

La composición energética espectral de los iones varía bastante de una llamarada a otra, como se ilustra en la figura 2.14. Pero lo principal que resume todas las mediciones es que la fracción de energía principal de los iones corresponde al valor de la tensión catódica instantánea durante la llamarada. Por eso se observa la dispersión de la energía máxima de los iones similar a la dispersión de la tensión catódica (18-26 [V]). Esta dependencia deja claro que el papel principal en la aceleración de los iones lo desempeña la caída del cátodo y no los procesos de emisión explosiva en la mancha, y además la fracción principal de iones se forma cerca de la superficie del cátodo y se acelera pasando toda la zona de caída del cátodo.

Además, todos los espectros se caracterizan por la presencia de picos de energía tanto

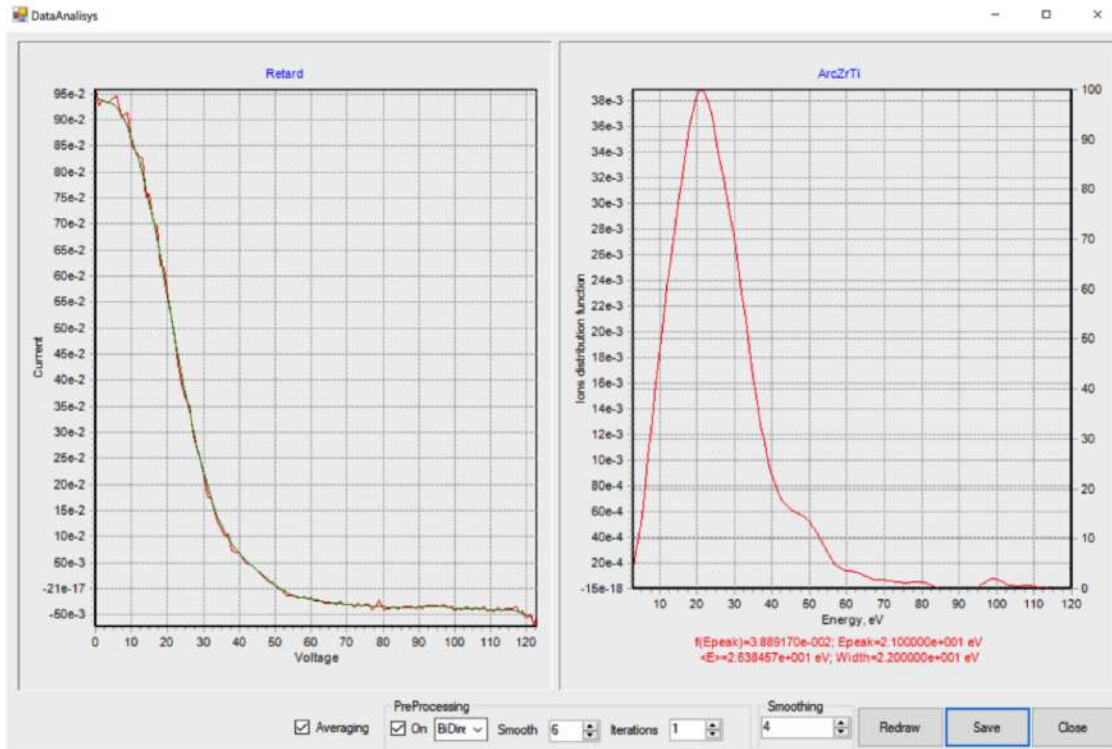


Figura 2.13: Ejemplo del procesamiento de la señal característica de frenado en la IEDF mediante el software ProbeDAM.

en la región de “baja energía”, a la izquierda del máximo principal, como en la región de “alta energía” a la derecha.

En la parte de baja energía se puede distinguir la fracción de iones con energía 12 – 16[eV] y, no siempre claramente expresada, la fracción “umbral” con energía cercana al potencial de ionización ( $U_{Zr} = 6,84 [eV]$ ,  $U_{Ti} = 6,83 [eV]$ ). La parte de alta energía se caracteriza por la presencia de fracciones con repetición múltiple (2-4 veces) de la energía de la fracción principal de los iones que pueden asociarse exclusivamente a los procesos de ionización múltiple de los iones cerca de la superficie del cátodo y su posterior aceleración en la inmersión del cátodo. Es claramente visible una fracción de iones con energías cercanas a los 30 [eV], cuyo origen no es evidente. Podría suponerse que se trata de iones doblemente ionizados de la fracción de “baja energía” (12 – 16 [eV]), pero a menudo su amplitud es proporcional o incluso superior a la parte de baja energía. Por otro lado, se observan llamaradas con una fuerte fracción de iones de baja energía en presencia de iones con energías de unos 33 [eV] (curva roja de la figura 2.14).

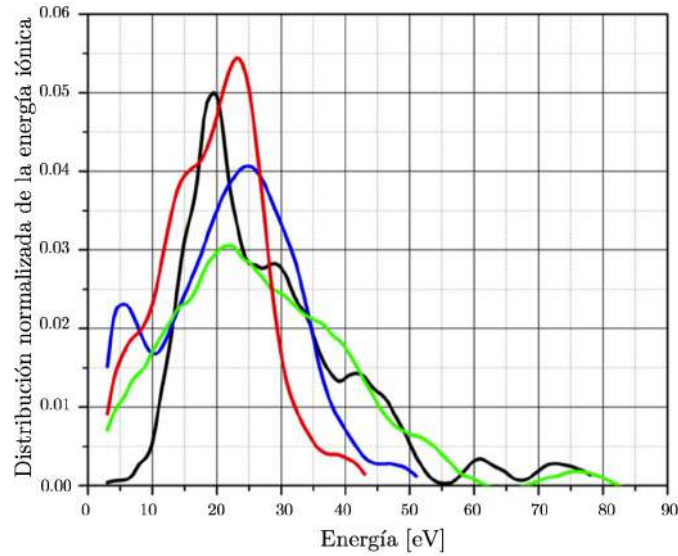


Figura 2.14: Espectros de energía de iones medidos durante diferentes flashes individuales en el plasma. Se observa variabilidad en la posición del pico máximo de energía y en la anchura del espectro de energía entre diferentes flashes. La fracción principal de iones (pico máximo) corresponde a la tensión catódica instantánea (18 [eV] flash negro, 22 [eV] flash verde, 24 [eV] flash rojo y 26 [eV] flash azul). También se distinguen fracciones de menor energía (12-16 [eV]) asociadas al potencial de ionización y fracciones de mayor energía (picos a la derecha) debidas a la ionización múltiple cerca del cátodo [21, 35]

### 2.5.2. El espectro iónico integral, calculado a partir del análisis de más de 150 destellos de corriente iónica para flujos generados por el cátodo de circonio y titanio

La función de distribución de la energía promediada se caracteriza por la presencia de la fracción principal de iones con una energía igual a la tensión catódica promediada (figuras 2.15 y 2.16) y de picos repetidos múltiples que corresponden a las fracciones aceleradas de iones de metales (circonio y titanio) de segundo, tercer y cuarto grado de ionización [31, 36].

Para estimar la relación de las diferentes concentraciones de iones multicargados, la función de distribución de la energía determinada experimentalmente se aproximó (se ajustó) mediante la función de pico de Gauss (versión de amplitud de la función pico de Gauss - Gaussian peak function -  $Y = Y_0 + Ae^{-\frac{(x-x_e)^2}{2w^2}}$ ).

La función de distribución está bien aproximada por los cuatro picos de la función gaussiana para ambos materiales del cátodo (circonio y titanio). El pico principal corresponde a los iones con primer grado de ionización con energía cercana a la tensión

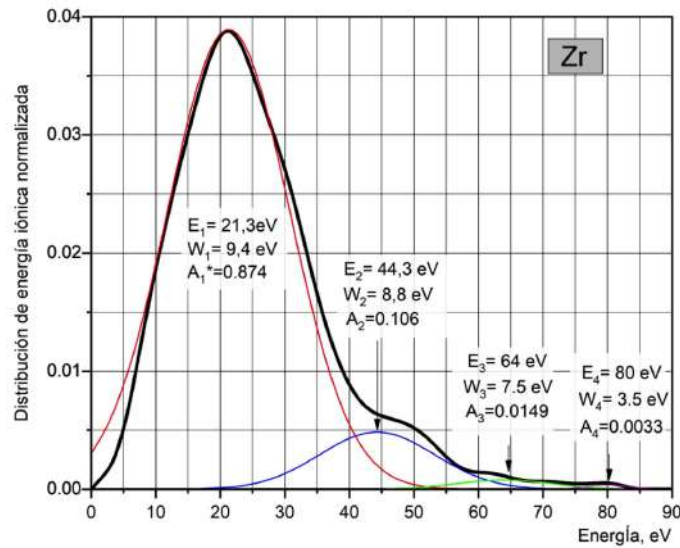


Figura 2.15: Distribución de energía iónica del flujo de vapor de circonio obtenida a partir de más de 150 destellos. Se observan cuatro picos que corresponden a iones con diferentes grados de ionización (1+ a 4+), caracterizados por los parámetros E (energía promedio), W (ancho medio) y A (coeficientes de peso) para cada grado de ionización en la función de distribución. El ajuste gaussiano (líneas de colores) permite estimar las concentraciones relativas de cada estado de ionización, siendo un 87,4 % iones 1+ (gaussiana roja), 10,6 % iones 2+ (gaussiana azul), 1,49 % iones 3+ (gaussiana verde) y 0,33 % iones 4+ (gaussiana morada). Las pequeñas desviaciones en los picos se atribuyen a fluctuaciones en la tensión que generan mayor proporción de iones multicargados durante destellos intensos.

del cátodo. El máximo del segundo pico claramente expresado no es exactamente un múltiplo del primero, lo cual puede explicarse debido a las características de la fuente de alimentación del arco: estadísticamente, se genera mayor número de iones de doble grado de ionización (y de carga múltiple) en los destellos potentes (de alta corriente), durante los cuales la tensión de la fuente de alimentación aumenta ligeramente. La imprecisión en la multiplicidad de los picos tercero y cuarto también pueden explicarse por un mayor error estadístico en el registro de las señales débiles.

Se sabe que el número normalizado de iones corresponde al área bajo la curva de la función de distribución de la energía normalizada, las figuras 2.15 y 2.16 muestran las áreas calculadas bajo los picos gaussianos. Así, la composición energética del plasma de circonio y de titanio del arco catódico se presenta en la Tabla 2.3.

El análisis de estos datos experimentales muestra que:

1. El evaporador de arco de vacío es una fuente capaz de producir iones de carga múltiple, detectándose iones hasta con cuarto grado de ionización. Lo cual implica

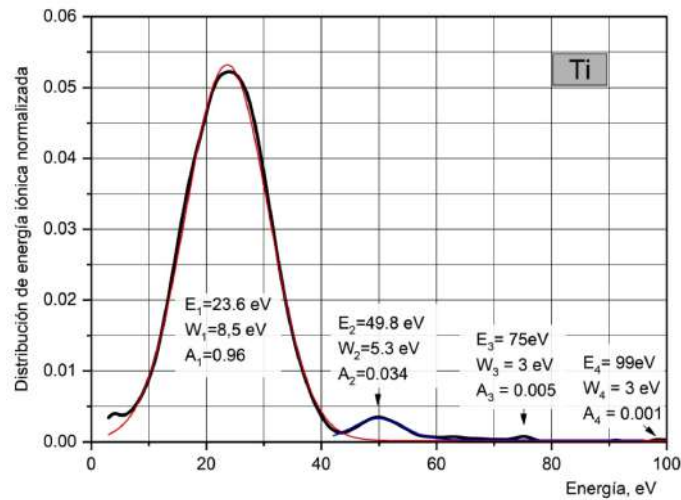


Figura 2.16: Distribución de energía iónica del flujo de vapor de titanio obtenida a partir de más de 150 destellos. Se observan cuatro picos que corresponden a iones con diferentes grados de ionización (1+ a 4+), caracterizados por los parámetros E (energía promedio), W (ancho medio) y A (coeficientes de peso) para cada grado de ionización en la función de distribución. El ajuste gaussiano (líneas de colores) permite estimar las concentraciones relativas de cada estado de ionización, siendo un 96 % iones 1+ (gaussiana roja), 3,4 % iones 2+ (gaussiana azul), 0,5 % iones 3+ (gaussiana verde) y 0,1 % iones 4+ (gaussiana morada). Las pequeñas desviaciones en los picos se atribuyen a fluctuaciones en la tensión que generan mayor proporción de iones multicargados durante destellos intensos.

Material \ Carga	Carga			
	+	++	+++	++++
Titanio	96 %	3,4 %	0,5 %	0,1 %
Circonio	87,4 %	10,6 %	1,49 %	0,33 %

Tabla 2.2: Composición de flujos iónicos generados por el evaporador de arco con cátodos de titanio y circonio (metales del grupo 4 de la tabla periódica)

Material \ Energía	Energía			
	$E_1$ [eV]	$E_2$ [eV]	$E_3$ [eV]	$E_4$ [eV]
Titanio	23.6	49.8	75	99
Circonio	21.3	44.3	64	80

Tabla 2.3: Valores máximos de la energía obtenida para los iones de titanio y circonio.

que es posible obtener iones con diferentes niveles de carga, esto se refleja en la multiplicidad del grado de ionización (k) en la energía (E) del ión al atravesar

una diferencia de potencial ( $U$ ), como es conocido a través de la ecuación 2.7:

$$E = keU = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.7)$$

2. El cátodo de circonio genera un flujo de iones de carga múltiple con una intensidad tres veces mayor que el flujo producido por el cátodo de titanio con entradas de potencia relativamente cercanas. Esta diferencia en la intensidad del flujo de iones multicargados es de gran importancia, debido a que los iones con mayor multiplicidad de carga (mayor  $k$ ) poseen mayor energía cinética debido a la misma diferencia de potencial aplicado (ecuación 2.7). Esto implica que los iones multicargados tienen un mayor poder de penetración y pueden formar capas más profundas en el sustrato bajo el mismo potencial (negativo) aplicado en la descarga.

La capacidad de producir iones de carga múltiple amplía las posibilidades de controlar las propiedades del recubrimiento, como la dureza, interfaz y microestructura, lo cual es muy relevante para las diversas aplicaciones industriales [37, 38].

### **2.5.3. Medición de la energía del componente electrónico del flujo de plasma de circonio**

El uso de una trampa magnética para eliminar electrones con energías de hasta 30 [eV] del flujo que entra en la sonda se ha descrito anteriormente. Para evaluar la corrección en la medición de la energía del componente iónico es necesario estimar la energía de los electrones que llegan a la sonda desde el punto catódico.

Las mediciones se realizaron con la misma sonda con rejilla y el mismo colimador que para el componente iónico. Se aplica un potencial positivo de 60 [V] a la red de repulsión. Se aplica al colector un potencial negativo pulsado (diente de sierra) con una duración de 1.5 [ms] y una amplitud de hasta 150 [V].

La duración de los destellos electrónicos es similar a la del componente iónico: 2-5 [ms]. La figura 2.17a muestra el aspecto característico y la amplitud de la corriente de los electrones en el colector con potencial anódico.

A partir de los resultados de 30 destellos, se calculó una función de distribución de energía de los electrones. En la figura 2.17b se muestra la función de distribución de energía de los electrones calculada con los resultados del procesamiento estadístico. La energía media de los electrones alcanzó los 9.83 [eV] y el valor máximo fue cercano a la energía de ionización del circonio, de 6.63 [eV].

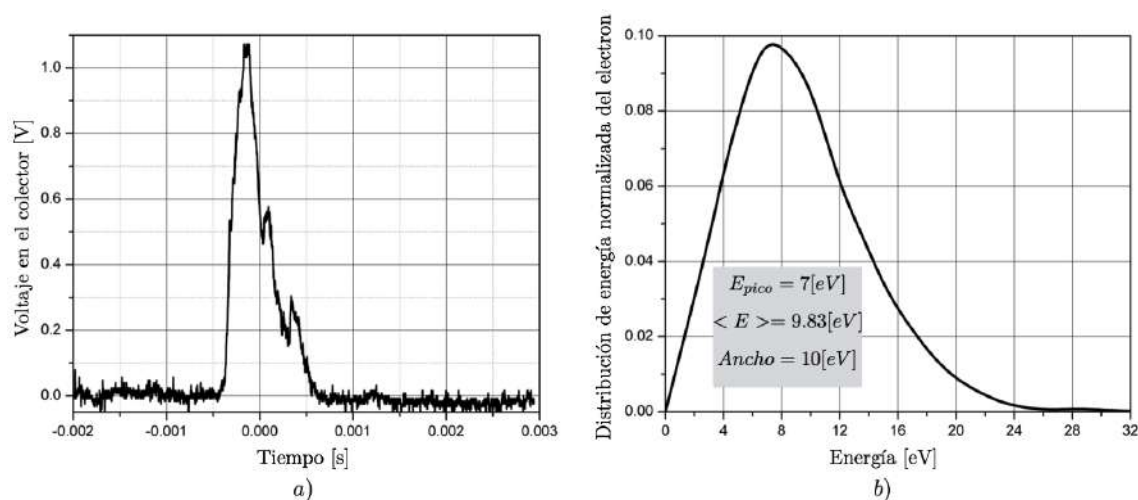


Figura 2.17: a) Señal típica de electrones en la sonda y b) función de distribución de la energía de los electrones

La energía de los electrones no supera los 30 [eV] y la trampa magnética utilizada funciona eficazmente.

## 2.6 Diagnóstico óptico de los flujos generados por el evaporador de arco

El diagnóstico óptico es un método muy utilizado que permite realizar mediciones cualitativas y cuantitativas del plasma. Estas mediciones son esenciales en este trabajo ya que proporcionan una confirmación independiente de la composición de los componentes del flujo generado por el evaporador. En estos estudios, el cátodo de circonio emitió iones de carga múltiple cuyas líneas espectrales intensas se identificaron con facilidad.

Para medir los espectros se utilizó un espectrómetro HR 4000 Ocean Optics. La señal ingresó al espectrómetro mediante una fibra óptica ubicada en la cámara con una funda protectora de cobre. Simultáneamente, el tubo de cobre actuaba como colimador y proporcionaba un punto de visión en la superficie del cátodo de menos de 10 [mm] de diámetro. Cada vez que la mancha catódica pasaba sobre la fibra, el instrumento registraba el espectro. El espectrómetro funcionó en modo de acumulación con un tiempo de 100 [ms], permitiendo obtener señales de múltiples puntos catódicos y promediar el espectro. En la figura 2.18 se presenta el montaje experimental para la adquisición de los espectros.

Los resultados de la espectrometría del flujo del cátodo de circonio se presentan en la figura 2.19. Se registra y verifica mediante la base de datos de la NIST [39] la presencia

## 2.6 Diagnóstico óptico de los flujos generados por el evaporador de arco 36

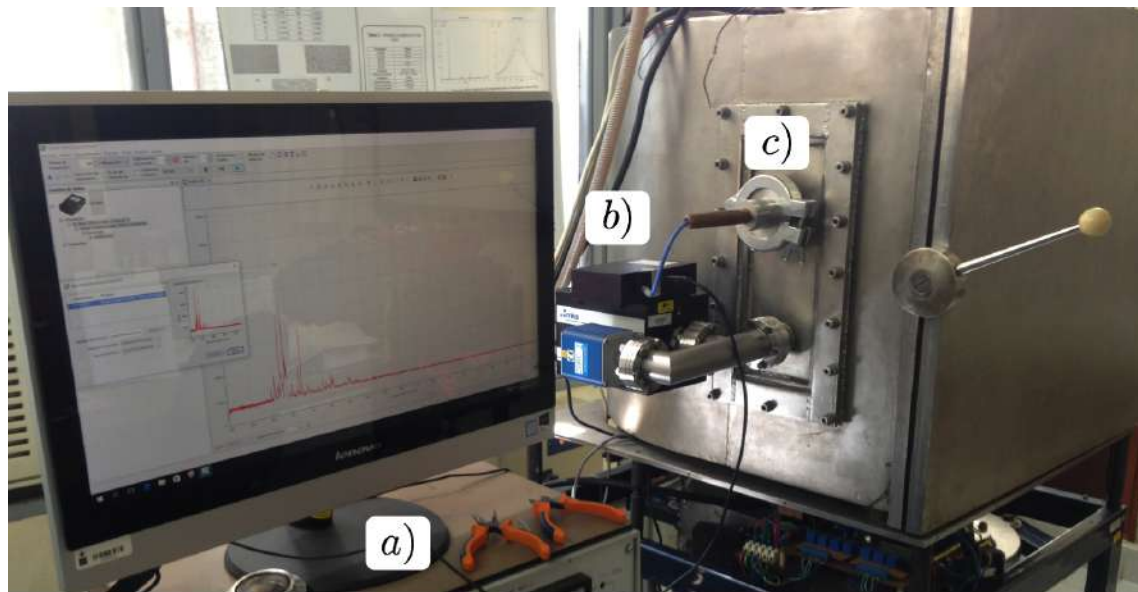


Figura 2.18: a) Computador para la visualización del espectro adquirido, b) espectrómetro HR 4000 Ocean Optics y c) flange de acceso a la cámara de descarga para la fibra óptica con blindaje de alta temperatura.

de iones de circonio de segundo, tercero y cuarto grado de ionización, lo cual confirma los resultados obtenidos con las mediciones de sonda.

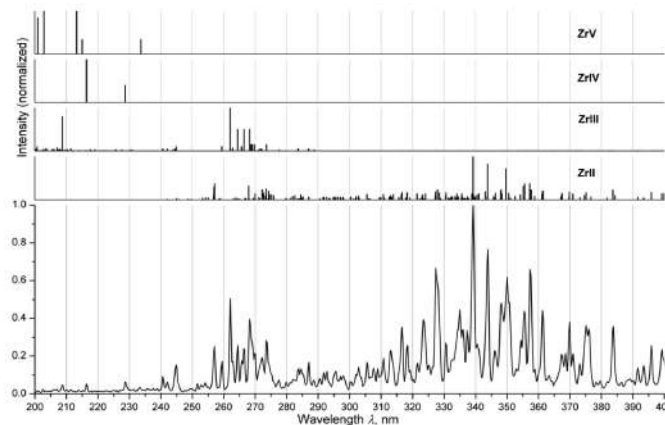


Figura 2.19: Espectro de emisión óptica del plasma para el cátodo de circonio y líneas de emisión de los iones de circonio según la base de espectros atómicos de la NITS.

Mediante la implementación del espectrómetro también se determinó el espectro de emisión generado por el cátodo de titaino durante la descarga de arco eléctrico, la figura 2.20 muestra el espectro obtenido y los modos de funcionamiento de la descarga (en ausencia de campo magnético y con campo magnético) con una corriente de 140 [A] y voltaje aplicado de 26 [V].

## 2.6 Diagnóstico óptico de los flujos generados por el evaporador de arco 37

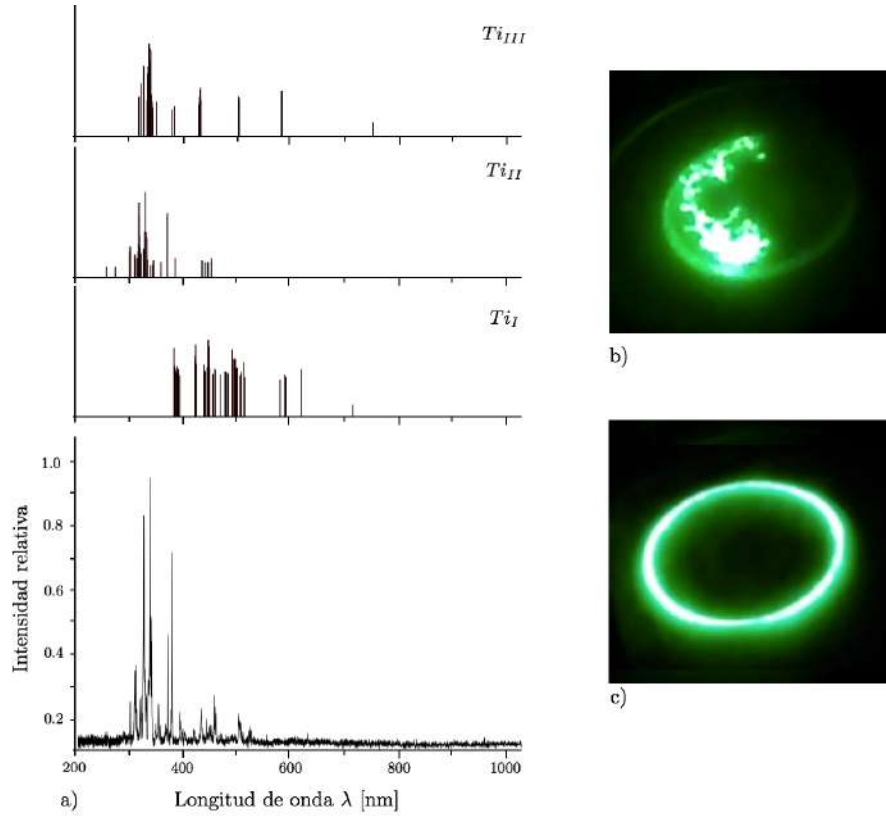


Figura 2.20: a) Espectro obtenido con el cátodo de titanio, b) descarga de arco sin control magnético y c) descarga de arco con control magnético.

Mediante la identificación de las líneas espectrales de  $Ti_I$ ,  $Ti_{II}$  y  $Ti_{III}$  se procedió a linealizar y graficar la ecuación (2.8) permitiendo obtener un valor estimado de la temperatura durante la descarga de arco

$$I_{\lambda}^{ki} = F n_k A_{ki} = F C_s g_k \frac{e^{-\frac{E_k}{K_B T}}}{U_s(T)} A_{ki} \quad (2.8)$$

Donde  $I_{\lambda}^{ki}$  es la intensidad integrada de la línea espectral originada por la transición entre los estados electrónicos  $k$  e  $i$   $C_s$  es la concentración de la especie atómica emisora,  $F$  es un parámetro experimental que tiene en cuenta la eficiencia del sistema óptico de recolección de radiación, la densidad del plasma y el factor de respuesta del sistema de detección,  $g_k$  es el peso estadístico del estado electrónico excitado que tiene energía  $E_k$ ,  $K_B$  es la constante de Boltzman,  $T$  es la temperatura y  $U_s$  es la función de partición para la especie emisora  $s$  [40, 41].

## 2.6 Diagnóstico óptico de los flujos generados por el evaporador de arco 38

$$Ln \frac{I_{\lambda}^{ki}}{A_{ki}g_k} = -\frac{1}{K_B T} E_k + Ln \frac{FC_s}{U_s(T)}, \quad (2.9)$$

$$Y = mX + q_s \quad (2.10)$$

$$Y = Ln \frac{I_{\lambda}^{ki}}{A_{ki}g_k}; m = -\frac{1}{K_B T}; X = E_k; q_s = Ln \frac{FC_s}{U_s(T)} \quad (2.11)$$

$\lambda$ [nm]	$I_{\lambda}^{ki}$	$E_k$ [eV]	$Ln \frac{I_{\lambda}^{ki}}{A_{ki}g_k}$
392,10	1564	3,1985	0,1405
400,98	1347	3,1124	-0,7328
445,73	1448	4,2409	-2,3314
465,68	1552	2,6619	-0,1224
475,77	1373	4,8542	-2.8345
485,59	1457	4,8081	-2.7700
501,58	1883	2,4720	0,1224
503,64	1846	3,9042	-1,7461
515,22	1446	2,4269	0,1266
521,90	1284	2,3957	0,8504
586,63	1212	3,1794	-0,9294
595,29	1369	3,9692	-1,9563
596,56	1282	3,9569	-1,8316

Tabla 2.4: Parámetros espectroscopicos de las líneas de transición de titanio neutro ( $Ti_I$ )

Las figuras 2.21, 2.22 y 2.23 muestran la regresión lineal para determinar de forma aproximada la temperatura de la descarga del arco eléctrico con cátodo de titanio. En este caso para la figura 2.21 se obtiene para los iones de titanio  $Ti_I$  con temperatura de  $T_{Ti_I} = 8888 \pm 490[K]$ , para el caso de la figura 2.22 se obtiene para los iones de titanio  $Ti_{II}$  con temperatura de  $T_{Ti_{II}} = 8766 \pm 570[K]$  y finalmente, para el caso de la figura 2.23 para una temperatura de  $T_{Ti_{III}} = 8758 \pm 525[K]$

Las líneas de emisión obtenidas para los iones de titanio ( $Ti_I$ ,  $Ti_{II}$  y  $Ti_{III}$ ) indican que la temperatura promedio en este proceso de descarga de arco eléctrico es de  $8804 \pm 528[K]$  aproximadamente. Finalmente, las mediciones realizadas en el espectro óptico (figura 2.20) reportadas en las tablas 2.4, 2.5 y 2.6 confirman la presencia de iones multicargados en el flujo generado por el evaporador de arco con cátodo de titanio.

## 2.6 Diagnóstico óptico de los flujos generados por el evaporador de arco 39

$\lambda$ [nm]	$I_{\lambda}^{ki}$	$E_k$ [eV]	$Ln \frac{I_{\lambda}^{ki}}{A_{ki}g_k}$
307,29	2932	4,0334	6,7537
316,26	2608	4,0540	6,8402
320,21	2185	4,9502	5,6585
334,96	9502	3,7493	7,4563
337,33	5105	3,6866	7,4162
364,1	1788	4,6408	6,2079
376,15	7166	3,8692	6,9030
390,01	2197	4,3082	6,6796
456,36	1751	3,9373	7,2156

Tabla 2.5: Parámetros espectroscopicos de las líneas de transición de titanio ionizado ( $Ti_{II}$ )

$\lambda$ [nm]	$I_{\lambda}^{ki}$	$E_k$ [eV]	$Ln \frac{I_{\lambda}^{ki}}{A_{ki}g_k}$
335,48	3363	19,7469	5,3803
341,79	1302	19,8364	4,9203
421,56	1215	19,8442	5,2276
485,85	1333	18,5068	6,4532
506,98	1512	18,4005	7,2258
525,75	1315	18,2953	7,2759
714,17	1316	18,5236	6,7768
750,88	1222	18,2520	7,3313

Tabla 2.6: Parámetros espectroscopicos de las líneas de transición de titanio ionizado ( $Ti_{III}$ )

## 2.6 Diagnóstico óptico de los flujos generados por el evaporador de arco 40

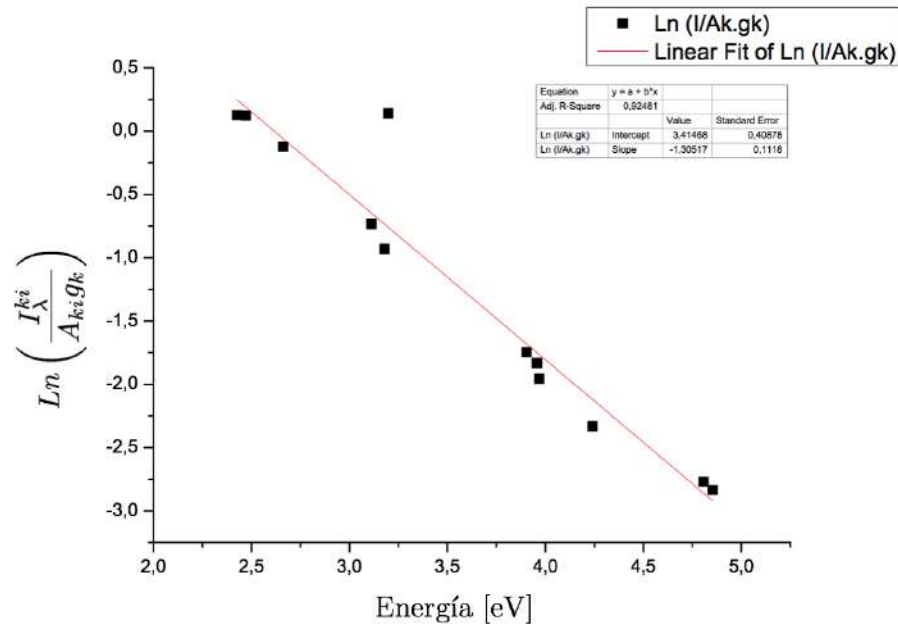


Figura 2.21: Linealización de datos espectrales para la obtención de la temperatura con  $T_{iI}$

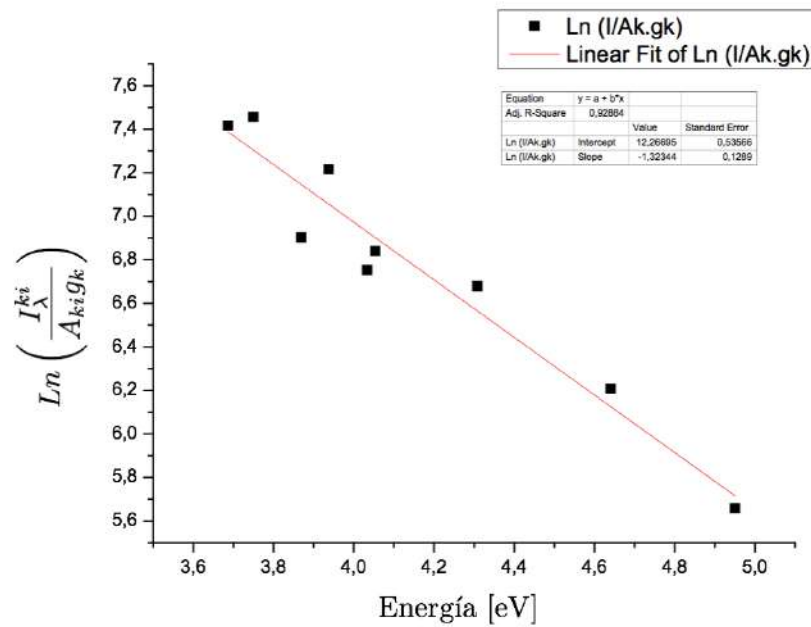


Figura 2.22: Linealización de datos espectrales para la obtención de la temperatura con  $T_{iII}$

## 2.6 Diagnóstico óptico de los flujos generados por el evaporador de arco 41

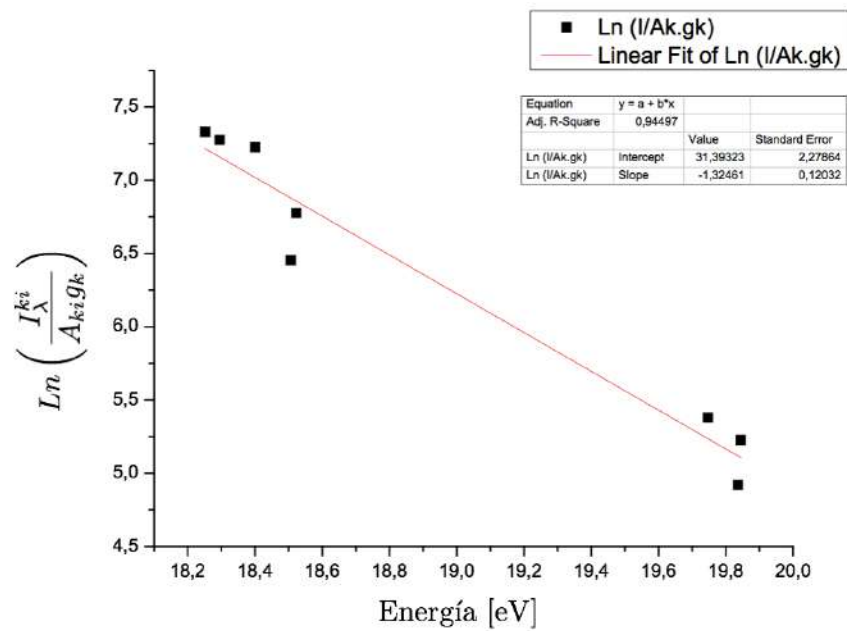


Figura 2.23: Linealización de datos espectrales para la obtención de la temperatura con  $T_{iIII}$

# CAPÍTULO 3

---

---

## Simulación computacional para la formación de la interfaz

---

---

### 3.1 Evaluación de la posibilidad de obtener un perfil de interfaz ampliado no monótono

Los datos experimentales obtenidos sobre la medición de la energía y composición del flujo iónico producido por el evaporador de arco permiten estimar los posibles tipos de interfaz al aplicar una polarización negativa de alta tensión en el sustrato. Para modelar los perfiles de distribución se utilizó el programa TRIM que es el código más completo dentro del software SRIM. Este programa emplea el método Monte-Carlo para seguir la trayectoria de los iones en el sustrato y ha sido durante muchos años la herramienta estándar para calcular los procesos de interacción entre la superficie y el flujo de iones.

La ventana de configuración del software SRIM-TRIM se puede apreciar en la figura 3.1 donde se colocan los parámetros de entrada como por ejemplo: tipo de ión, tipo de sustrato, ángulo de incidencia, energía entre otros. En la figura 3.2 se observa la ventana de ejecución del programa según los datos de ingreso permitiendo conocer el perfil de distribución de los iones, el rango proyectado, el rango lateral, sputtering entre otras distribuciones que ofrece el programa.

Al aplicar la polarización negativa de alta tensión en el sustrato, el flujo de iones incidentes se acelerará y finalmente bombardeará la superficie según su grado de energía, tal como se muestra en la figura 3.3a. En este caso, TRIM asume una simetría cilíndrica en las distribuciones finales de iones y el eje cilíndrico se encuentra perpendicular a la superficie del sustrato en el punto de impacto iónico. Los parámetros radiales se refieren

### 3.1 Evaluación de la posibilidad de obtener un perfil de interfaz ampliado no monótono

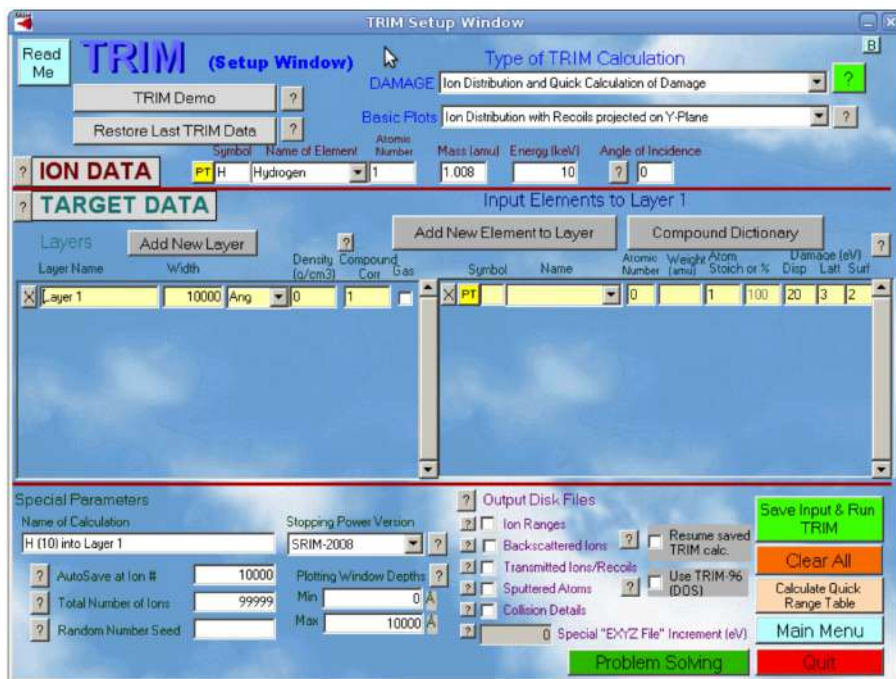


Figura 3.1: Ventana de configuración del software SRIM-TRIM

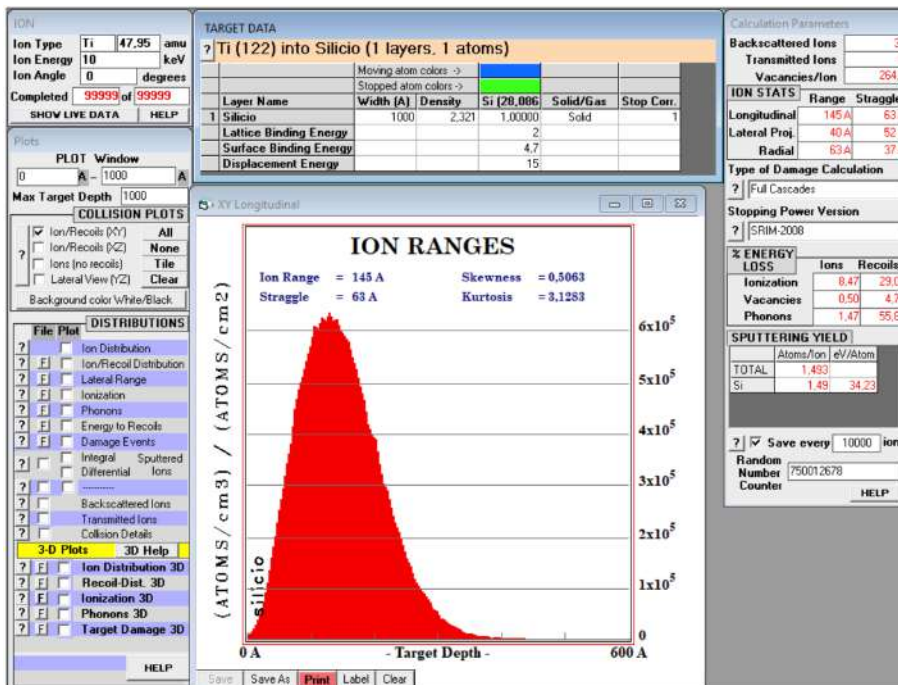


Figura 3.2: Ventana de ejecución según los datos de ingreso, en este caso se observa la distribución de iones de titanio en el sustrato de silicio implantado con energía de 10 [keV]

a estas coordenadas cilíndricas y los parámetros proyectados asumen que se ha insertado un plano X-Y a través del eje, y la distribución final de iones se proyecta en este plano. Esta proyección es idéntica a la vista en la pantalla y se representa como el Plano XY (siendo X el eje de profundidad, mientras que el plano XZ es perpendicular al plano XY), como se muestra en la figura 3.3b.

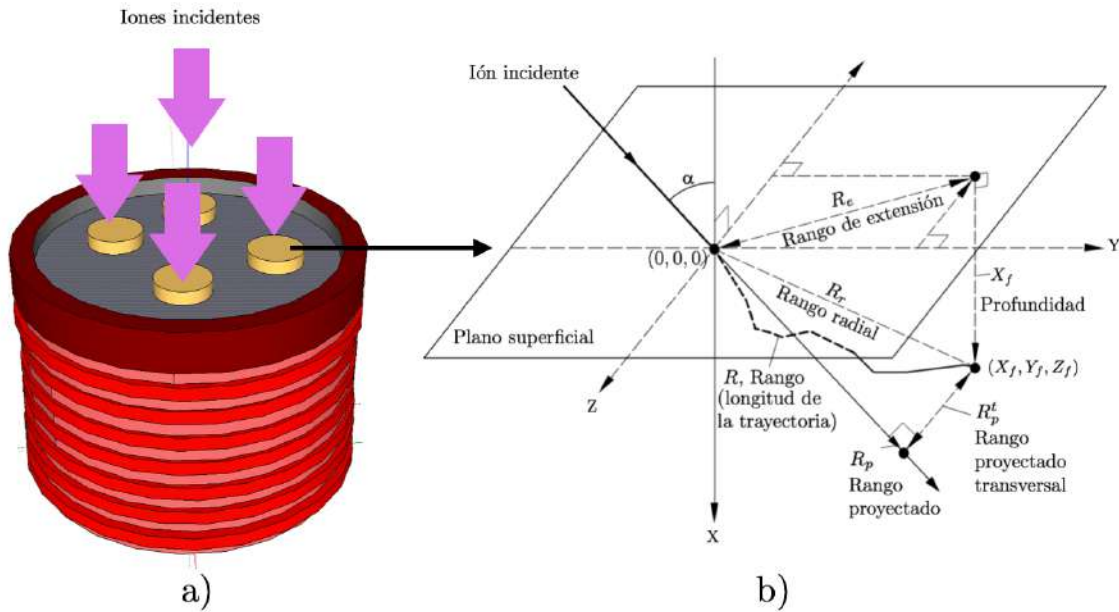


Figura 3.3: a) Representación de los sustratos en el proceso de implantación y b) dibujo esquemático para la definición de profundidad, dispersión, rango radial, rango longitudinal proyectado, rango transversal proyectado y longitud de trayectoria [42]

Las dos tareas principales de los procesos de simulación realizados se formularon de la manera siguiente:

1. Determinar si los parámetros del flujo que genera un evaporador de vacío permiten obtener una interfaz ampliada.
2. Determinar si es posible obtener perfiles complejos no monótonos de distribución de impurezas (tipo W) con parámetros conocidos del flujo de iones de entrada del evaporador de vacío.

La simulación se realizó para el caso de un sustrato ideal, el silicio monocristalino. Se aplica un potencial negativo al sustrato que acelera el flujo de iones que llega a la superficie. El cálculo supone que el flujo que llega al sustrato tiene una energía  $E_i$  correspondiente al potencial de aceleración  $U$  (ver tabla 3.1).

En el caso de que el flujo de iones tenga una componente de carga múltiple, la energía de esa parte del flujo aumenta en un múltiplo del grado ( $k$ ) de la carga de ión.

Composición	Energía $E_i$	Composición	Energía $E_i$	Curva
100 % Ti	300 [eV]			1. Negro
100 % Ti	10 [keV]			2. Roja
90 % Ti	10 [keV]	10 % Ti	20 [keV]	3. Turquesa
50 % Ti	10 [keV]	50 % Ti	20 [keV]	4. Verde
33,3 % Ti	10 [keV]	66,6 % B	10 [keV]	5. Azul

Tabla 3.1: Parámetros iniciales para la obtención de los perfiles de distribución iónica en la formación de la interfaz

$$E_i = keU \tag{3.1}$$

En la figura 3.4 se muestran los perfiles de distribución normalizados del elemento implantado a partir de las simulaciones realizadas con base en los datos de la tabla 3.1.

Como referencia la figura 3.4a muestra el comportamiento de cinco curvas que datan sobre los perfiles de distribución en función de la composición del flujo y de la energía. La curva 1.  $Ti, E = 300 [eV]$  (en color negro) obedece a la distribución de titanio incrustado bajo la acción de una polarización negativa de 300 [eV] aplicada al sustrato, que corresponde comunmente a la tecnología industrial. La curva 2.  $Ti, E = 10 [keV]$  (en color rojo) representa el perfil de titanio con primer grado de ionización implantado con energía de 10[keV]. A partir de aquí se evidencia que, en términos del ancho de la interfaz ( $W_a$  para la curva 2), esta tecnología para la formación de la interfaz es preferible debido a que proporciona un multiplo ensanchamiento de la misma.

La distribución de la impureza implantada (curva 2) cumple el criterio de distribución monótona porque tiene el máximo por debajo de la superficie en la profundidad correspondiente al recorrido medio de los iones proyectivos  $R_p$ . Sin embargo, como muestran los experimentos, los procesos de atomización de la superficie por el flujo de iones implantados juegan un papel importante en las condiciones de formación de la interfaz real [43–45]. El perfil de distribución se forma en modo dinámico y, por regla general, el  $R_p$  máximo es cercano a la capa atomizada S (figura 3.4b). Los efectos de la formación de la distribución se analizan con más detalle en los capítulos 4 y 5. Este hecho obliga a centrarse en el comportamiento de la curva de distribución a profundidades superiores al  $R_p$ . Consideremos los perfiles calculados para los flujos conocidos del evaporador de vacío.

La concentración máxima detectada experimentalmente de iones doblemente cargados en el flujo del evaporador de arco (para los metales del grupo 4) alcanza el 10,6%. Teniendo este dato en consideración se realiza la curva 3.  $Ti, E = (90\%)10[keV] + (10\%)20[keV]$  (en color turquesa) que representa el comportamiento del perfil de tita-

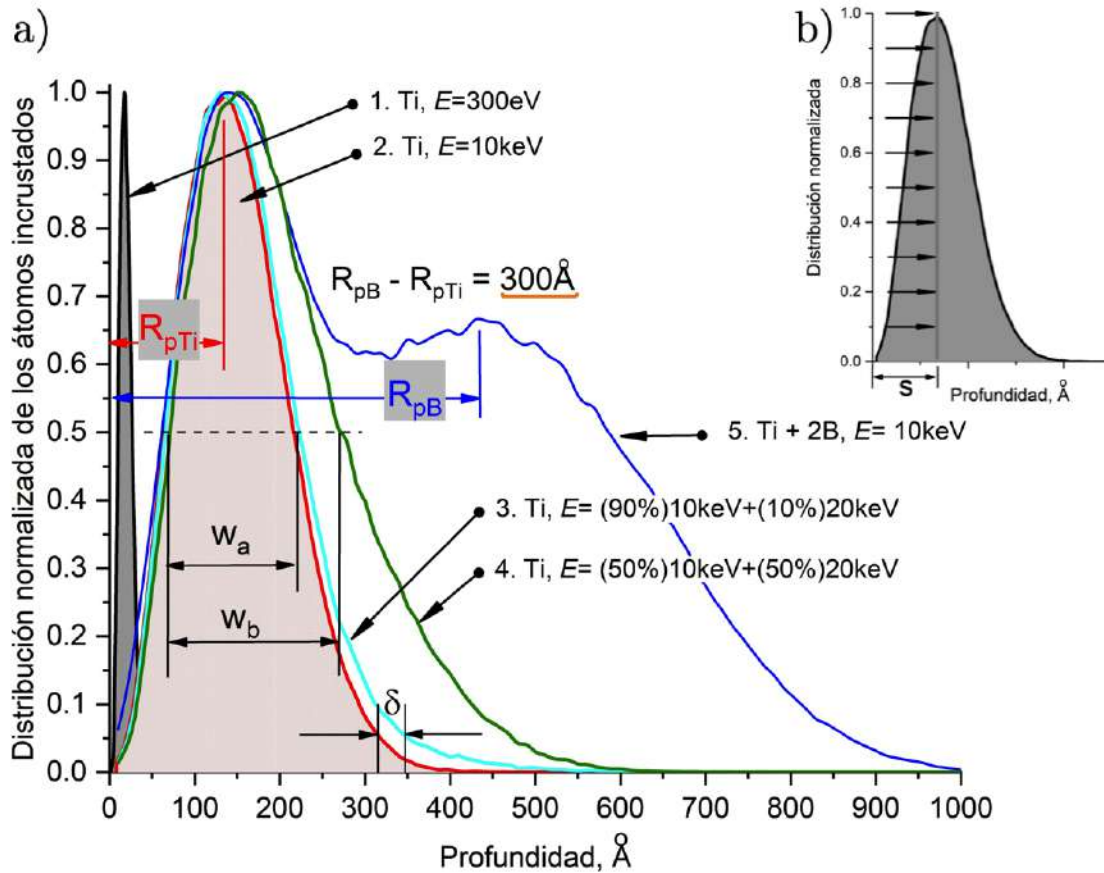


Figura 3.4: a) Perfiles de distribución calculados de elementos incrustados para diferentes composiciones de flujo iónico a diferentes energías,  $R_{pTi}$  y  $R_{pB}$  representan el rango proyectado (profundidad de máxima concentración) para los elementos titanio y boro, se observa que la diferencia entre los rangos proyectados es  $R_{pB} - R_{pTi} = 300\text{\AA}$ . b) Área de influencia de los procesos de sputtering en condiciones reales de implantación.

no implantado cuando llega al sustrato un flujo de dos componentes formado por un 90 % de iones con primer grado de ionización y un 10 % de iones con segundo grado de ionización con energías respectivas de 10 [keV] y 20 [keV].

El flujo de dos componentes energéticas (la curva 3) conduce a una penetración más profunda de la impureza debido a la alta energía, teniendo un incremento de 30 Angstrom ( $\delta = 30 \text{\AA}$ ), que corresponde a la anchura del pico del átomo incrustado en los desplazamientos “estándar” en el sustrato ( $U_b = -300 [V]$ ). La distribución no monótona en este caso no se forma.

Obviamente, la presencia de iones con grados de ionización múltiple más altos en el flujo también tendrán un efecto positivo en el ensanchamiento del perfil ( $\delta > 30 \text{\AA}$ ), pero no cambiará el comportamiento de la curva.

Para el caso límite del plasma en equilibrio del evaporador de arco de vacío de manera que la relación entre el flujo de iones con primer y segundo grado de ionización sea 1:1, se realizó la curva 4.  $Ti, E = (50\%)10[keV] + (50\%)20[keV]$  (en color verde). Se observa una ampliación significativa del perfil a lo largo del nivel del 15%. La relación  $(W_a + W_b/W_a)$  supera el 1,5. Sin embargo en este caso, tampoco se evidencia la formación un perfil con decaimiento no monótono.

Una posible solución sencilla para crear un perfil no monótono es implantar el sustrato con flujos de átomos de diferentes energías. Esta técnica se utiliza en la industria de los semiconductores, donde se emplea la implantación de haces de iones. En el caso de la implantación de plasma, como se ha comentado anteriormente, se forma una descarga autosostenible y su presión de funcionamiento viene determinada por la tensión de descarga de alto voltaje (energía iónica). En la implantación de elementos gaseosos esta dependencia no causa dificultades técnicas, sin embargo, en el caso considerado, el control del flujo (presión) de vapor metálico del evaporador del arco de vacío dentro de grandes límites es difícil. Como se mostrará más adelante, la descarga de alto voltaje es estable en el vapor de metal a voltajes en el rango de 10-30 [kV]. La figura 3.5 muestra los resultados de las simulaciones por ordenador de los perfiles de distribución del titanio en un sustrato de silicio a diferentes proporciones de flujos de iones de 10 y 30 [keV]. Se realizaron cálculos para la relación de flujo con dos energías diferentes de la forma  $N_{10}/N_{30} = 1/5, 1/3, 1/2, 1$ .

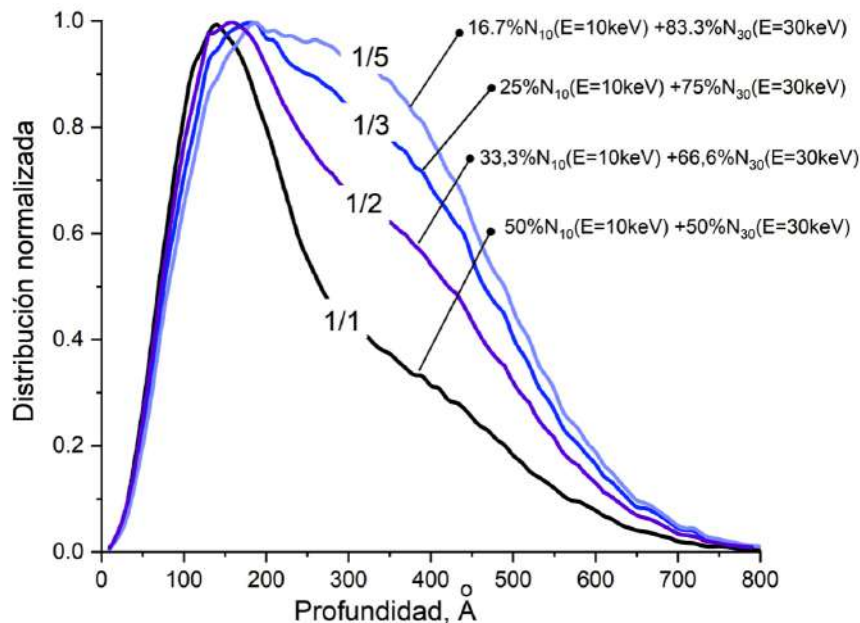


Figura 3.5: Perfil de distribución del titanio en el silicio a diferentes relaciones de flujo de energía de 10keV y 30keV ( $N_{10}/N_{30}$ )

Es evidente que en las condiciones de implantación del plasma metálico sólo se obtiene la forma monótona de la curva de distribución en las profundidades por encima de  $R_p$ .

Se sabe que la eficacia de la pérdida de energía de un ión implantado depende de la masa [44, 46]. La interacción de los iones de masa menor con las capas de electrones de los átomos de la red se caracteriza por una menor intensidad, por lo que dicho ión penetra en las capas más profundas del sustrato. Por lo tanto, desde el punto de vista de la formulación de la interfaz, es interesante el flujo de materia, que tiene componentes con masas muy diferentes. El elemento “ligero” más prometedor para formar recubrimientos endurecedores es el boro, ya que forma compuestos caracterizados por una dureza muy elevada, como el BN (nitruro de boro), al tiempo que mejora el rendimiento de los aceros (rangos de temperatura, fluencia, resistencia a la fatiga).

Con base en lo anterior, se desarrolla el perfil de la curva 5.  $Ti + 2B, E = 10 [keV]$  (en color azul) presente en la figura 3.4a, los resultados de la simulación por ordenador muestran la profundidad de penetración de un flujo bicomponente de iones de titanio con energía de 10 [keV] e iones de boro con energía de 10 [keV] en un sustrato de silicio. La curva 5 corresponde a la estequiometría del flujo 1:2 (Ti:B).

Se puede ver que en este último caso se realiza un perfil de distribución no monótono, es decir, se puede observar la generación de un segundo pico a mayor profundidad. Los análisis informáticos preliminares muestran que la tecnología investigada permite obtener un perfil de interfaz ampliado; además que, al tratar el sustrato con un flujo cuya composición de masas es esencialmente diferente, es posible una distribución del perfil no monótono. La presencia de estos picos de concentración en la interfaz ampliada mejora la adherencia del recubrimiento al crear zonas de anclaje a diferentes profundidades [3] obteniéndose una interfaz tipo W como se presentó en la figura 1.2d).

# CAPÍTULO 4

---

---

## Experimentos sobre la formación de la interfaz mediante técnicas de implantación de iones

---

---

### 4.1 Etapas típicas para la formación del recubrimiento duro y las modificaciones necesarias en el equipo experimental

Para analizar las modificaciones necesarias a realizar en el equipo experimental utilizado para obtener los revestimientos, se tomaron en consideración las etapas típicas del proceso de formación de películas de endurecimiento. Como primera etapa, tras la limpieza química preliminar y la preparación de la superficie (ver apéndice A), el sustrato se coloca en la cámara de vacío, donde se calienta a temperaturas de 200 – 500 [°C], dependiendo del material del sustrato y del tipo de revestimiento. Para el proceso de calentamiento se puede emplear una fuente de calor externa, como un calentador infrarrojo radiante o una calefacción eléctrica. Los procesos tecnológicos más modernos combinan el proceso de calentamiento del sustrato con el tratamiento en descarga de plasma. En este caso, el calentamiento se lleva a cabo mediante procesos de electrodo cercano para el sustrato que actúa como cátodo.

En el caso de calentamiento por plasma de argón por ejemplo, se proporciona un refinamiento adicional de la superficie a través de la pulverización catódica. El calentamiento por plasma en un medio de nitrógeno permite, en esta fase, realizar un proceso adicional de nitruración iónica del sustrato, que mejora las características de rendimiento del recubrimiento pero alarga considerablemente el tiempo de fabricación del mismo, ya

que los procesos de difusión son bastante lentos y el tiempo necesario para la obtención de las capas nitruradas apreciables supera de 2-4 horas. Los tipos de revestimientos que utilizan nitruración iónica en la fase inicial de su producción se denominan revestimientos tipo “duplex”.

En la segunda etapa, una vez alcanzada la temperatura deseada, se forma la interfaz. En condiciones de vacío, se aplica un potencial negativo constante al sustrato y éste se introduce en la zona de vapores metálicos entrantes, por ejemplo, titanio; la interfaz se forma por la implantación de iones metálicos y crece una fina película metálica en la superficie del sustrato. El equilibrio térmico del revestimiento en crecimiento se mantiene mediante el flujo de vapor del metal entrante y, si es necesario, mediante una fuente de calor externa. En esta fase se “programan” las propiedades de adhesión del revestimiento y la estructura cristalina de la futura película según la teoría de Movchan-Demchyshyn-Thornton y Guenther [47, 48].

El tercer y último paso consiste en la aplicación del revestimiento endurecedor de base, normalmente se emplea una capa de cerámica y/o carburo de nitruro. Veamos este paso con el ejemplo del revestimiento de nitruro de titanio TiN, que ha sido durante mucho tiempo el estándar de la industria. Cuando la película metálica formada en el sustrato tiene un grosor de 50[nm] se realiza la inyección suave de gas reactivo, como el nitrógeno.

En la película en crecimiento se forma una transición suave de titanio puro a nitruro de titanio que equilibra las propiedades mecánicas significativamente diferentes de la cerámica y el metal (coeficientes de expansión térmica y tensiones mecánicas). Además, se lleva a cabo el crecimiento del recubrimiento con estequiometría constante, con flujos estables de vapor de titanio y gas de nitrógeno reactivo. El proceso de crecimiento del recubrimiento se produce con un desplazamiento negativo sobre el sustrato. El grosor típico de los revestimientos de endurecimiento de nitruro de titanio, como el de la mayoría de los revestimientos de endurecimiento, es de 2 – 4 [ $\mu m$ ].

Como se ha mencionado anteriormente en el planteamiento del problema de esta investigación, se utiliza un evaporador de arco al vacío de alto rendimiento como fuente de vapor metálico tanto para la formación de la interfaz como para el recubrimiento cerámico, y la polarización del sustrato para la formación de la interfaz se aplica en forma de pulsos periódicos cortos de alto voltaje. El plan consistía en poder iniciar una descarga cuasi estacionaria de alto voltaje y organizar un proceso de implantación de iones para el vapor metálico en la superficie del sustrato.

A partir de la literatura consultada es sabido que la descarga de alto voltaje utilizada para el proceso de implantación de plasma exige un rango limitado de presión media [35-36]. El flujo de metal vaporizado por el arco de vacío es excesivo y no permite que se forme una descarga para la implantación, para reducir este flujo se utiliza un escudo de diafragma como se indica en la figura 4.1 mostrando el esquema experimental. Sin embargo el rango de la presión de funcionamiento no es la única limitación tecnológica

#### 4.1 Etapas típicas para la formación del recubrimiento duro y las modificaciones necesarias en el equipo experimental

para el uso de un evaporador de alto rendimiento. Otro problema reside en la naturaleza pulsante de la implantación iónica del plasma como se puede apreciar en la figura 4.2.

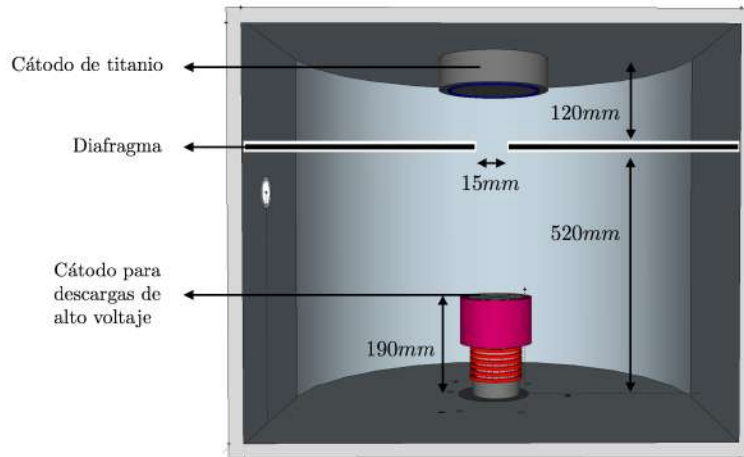


Figura 4.1: Configuración interna de la cámara de descarga con el sistema de diafragma reductor del flujo de vapor de especies metálicas en los procesos de implantación.

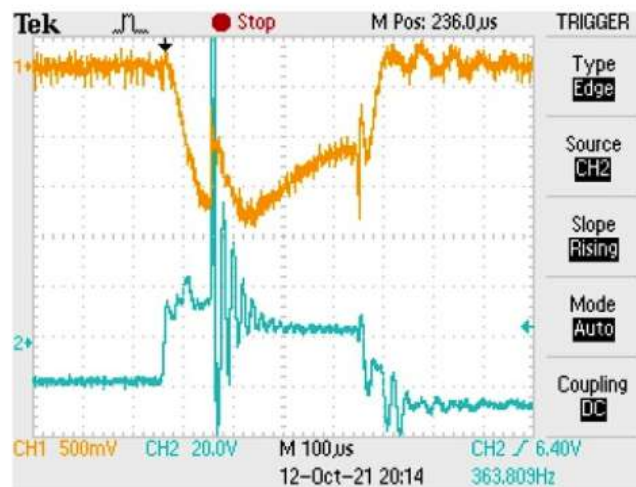


Figura 4.2: Distorsión de la forma del pulso cuando el exceso de flujo de vapor metálico proviene de la mancha catódica.

Si se utiliza una tasa de repetición de pulsos de  $60 [Hz]$  y una duración de implantación de pulsos de aproximadamente  $200 [\mu s]$  durante un tiempo total de  $16,5 [ms]$ , se generará un flujo de vapores metálicos que no contribuirá a la formación de la interfaz de implantación, ya que estos vapores formarán una barrera en la superficie del sustrato una vez que su grosor sea suficiente para bloquear la penetración de los iones en el sustrato. Es importante tener en cuenta que en el proceso de tratamiento del sustrato con el evaporador de iones metálicos intervienen dos procesos diferentes. El primer proceso ocurre cuando una polarización de alto voltaje permite que los iones se implanten en

el sustrato, mientras que el segundo proceso ocurre en ausencia de la polarización de alto voltaje, y los vapores de metal forman una película sobre la superficie del sustrato. Una vez que se ha iniciado la implantación, una película metálica comenzará a crecer en la superficie del sustrato. El grosor de esta película superará eventualmente la longitud de penetración de los iones, dependiendo de la energía de implantación utilizada. Como resultado, los iones implantados no alcanzarán el sustrato, sino que serán detenidos por la película en crecimiento. En otras palabras, hay un límite en la dosis máxima de iones y un tiempo máximo para la implantación de iones, después del cual no habrá beneficio debido a que los iones serán detenidos por la película en crecimiento.

Variando el tamaño de la apertura del diafragma que separa el evaporador de arco de vacío de la zona del sustrato, se puede optimizar el flujo necesario de iones metálicos para el modo de la descarga de gas óptimo y la tasa de crecimiento de la película “parásita” en el sustrato durante la etapa de formación de la interfaz.

A continuación consideraremos los resultados experimentales de la formación de la interfaz por implantación iónica y presentaremos estimaciones teóricas de la eficacia del método teniendo en cuenta las consideraciones anteriores.

## **4.2 Experimentos de implantación de iones de vapor de metal y evaluación de rendimiento**

El equipo de implantación iónica permite operar con una tensión media fija de 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 [kV]. Los experimentos realizados con equipos modernos han demostrado que es posible una descarga estable de alta tensión cuasi-estacionaria en atmósfera de vapor metálico de hasta 20 [kV]. Esto es suficiente para la implantación de iones, pero al mismo tiempo nos impone serias limitaciones para los equipos industriales de los sistemas de aislamiento galvánico y los conectores de alta tensión.

Se ha comprobado experimentalmente que tanto para el medio gaseoso como para el medio de vapor metálico la característica de voltamperometría de la descarga es creciente y también hay una tendencia a la disminución de la duración relativa del impulso de alta tensión con el aumento del voltaje. Adicionalmente se observa que la duración máxima de los impulsos en los que se produce un funcionamiento estable de la descarga es mucho más corta que en el caso del medio gaseoso, lo cual aparentemente puede estar relacionado con los potenciales de ionización que son más bajos para vapores metálicos y el rápido establecimiento de la concentración de iones necesario para el desarrollo de la inestabilidad que conduce a la extinción de la descarga.

También se sabe que la corriente de descarga de alto voltaje depende de la presión de funcionamiento [49]. El flujo de vapor de especies metálicas fluye a través de la abertura del diafragma de forma irregular y depende de la posición instantánea de la

mancha catódica en la superficie del cátodo de descarga de arco, por lo que la corriente de implantación puede variar considerablemente de un pulso a otro tanto en el valor de la amplitud como en la forma. La figura 4.3 y 4.4 muestra los valores característicos de la corriente y el voltaje de la implantación de iones de titanio con polarización (bias) de 10 [kV] y 20 [kV]. Se puede observar que las duraciones de los pulsos no superan los 200 [ $\mu s$ ] y 400 [ $\mu s$ ] respectivamente, lo que es significativamente menor que para el caso de la implantación en un medio gaseoso. Además, estas duraciones son cercanas a las características de la frecuencia de la fuente de alimentación pulsada, por lo que la composición energética de los iones, tiene una influencia significativa en los bordes de subida y bajada del pulso de tensión de alto voltaje aplicado.

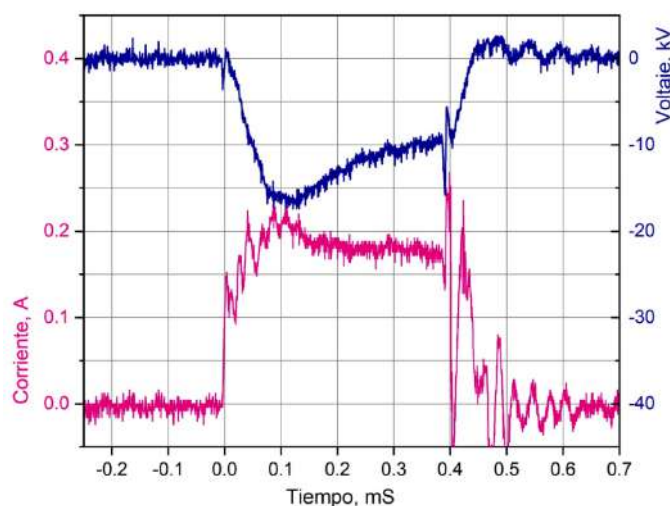


Figura 4.3: Corriente de descarga de implantación de iones de titanio con voltajes de polarización aplicado de 10 [kV].

Las señales que se observan en las figuras 4.3 y 4.4 son típicas de la descarga incandescente de alta tensión, ampliamente utilizada en dispositivos como tiratrones de alta potencia, cañones de electrones y en la implantación de iones a partir de plasma [50,51].

A diferencia del magnetrón pulsado, donde la atomización intensiva del cátodo es el trabajo y tarea más relevante, en la implantación de iones de plasma, la corriente (densidad de corriente) es significativamente más baja (uno o dos órdenes de magnitud), por lo que la superficie del cátodo no se atomiza tanto. Además, las corrientes de descarga en un magnetrón pulsado son mucho mayores y las tensiones de funcionamiento suelen estar en el rango de 2-5 [kV], mientras que en las descargas de alta tensión se utilizan tensiones de hasta 100 [kV]. En estas condiciones, el principal mecanismo de emisión de electrones es la autoemisión [52]. Por lo tanto, dentro de las principales diferencias con el magnetrón pulsado tenemos: baja densidad de corriente y pulverización breve del cátodo vs alto voltaje, auto emisión de electrones y ausencia de campo magnético en el cátodo.

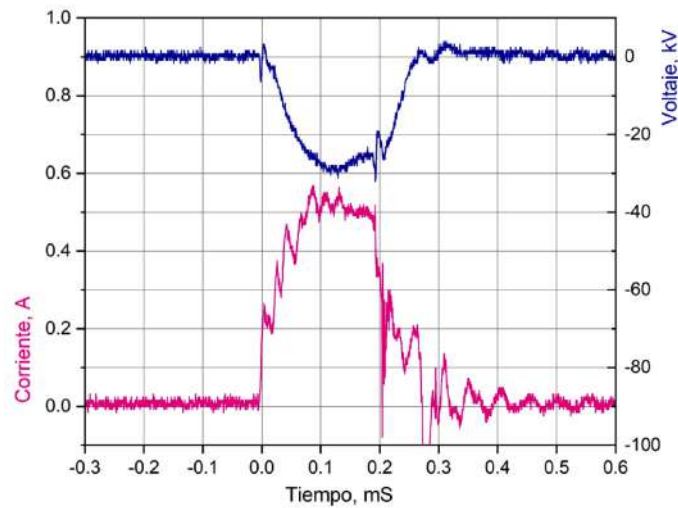


Figura 4.4: Corriente de descarga de implantación de iones de titanio con voltajes de polarización aplicado de 20 [kV]

Para el análisis del espectro de las energías de los iones que bombardean la superficie del sustrato a implantar, se realiza una división de los pulsos del voltaje de polarización en varios intervalos. De esta forma, para el caso de un voltaje aplicado de 10 [kV], los intervalos fueron los siguientes:

- 0 – 5 [kV] - dos intervalos (pulso ascendente y pulso descendente);
- 5 – 10 [kV] - dos intervalos (pulso ascendente y pulso descendente);
- 10 – 15 [kV] - dos intervalos (pulso ascendente y pulso descendente);
- 15 – 17 [kV] - meseta del pulso.

y para el caso del voltaje aplicado de 20 [kV] los intervalos respectivos se presentan de forma similar:

- 0 – 5 [kV] - dos intervalos (caída y subida del impulso);
- 5 – 10 [kV] - dos intervalos (pulso descendente y pulso ascendente);
- 10 – 20 [kV] - dos intervalos (caída y subida del impulso);
- 20 – 28 [kV] - dos intervalos (impulso descendente e impulso ascendente);
- 28 – 30 [kV] - meseta del pulso.

Todo el flujo de los portadores de carga que es acelerado durante el pulso ha sido dividido en grupos (4 en el caso de 10 [kV] y 5 en el caso de 20 [kV]) y se define como voltaje de aceleración promedio para cada grupo, el correspondiente al valor central de cada intervalo (ver figura 4.5). De esta forma se integra la señal de la descarga de cada grupo para obtener la cantidad de carga transferida por cada grupo de iones ( $Q^E = i(t) \cdot \delta t$ ). Las curvas resultantes de la carga transportada por cada grupo, para una polarización de 10 [kV] y 20 [kV], se muestran en las figuras 4.6 y 4.7.

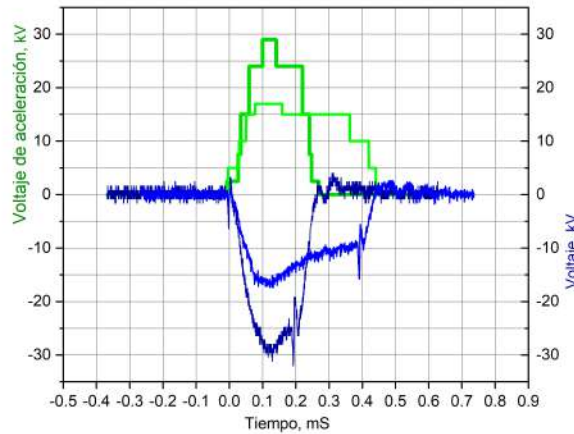


Figura 4.5: Cargas transportadas por diferentes grupos de iones en un pulso promedio para los casos de 10 y 20 [kV].

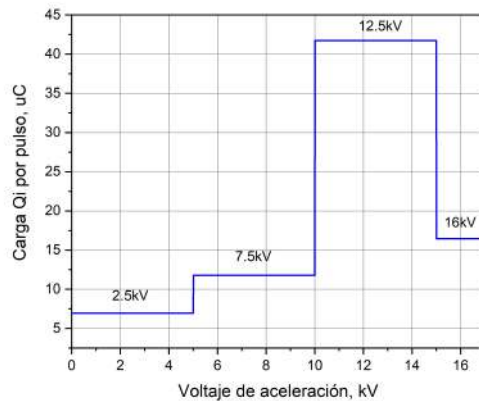


Figura 4.6: Aproximación del voltaje de aceleración para la polarización de alta tensión a 10 [kV].

La carga transportada por cada grupo energético  $Q^E$  permite estimar el número de iones que llegan a la superficie para cada grupo. Como se mide la corriente catódica de una descarga de alto voltaje (ver figura 4.5), es posible escribir la corriente de descarga como la suma de las dos corrientes, la iónica y la electrónica:

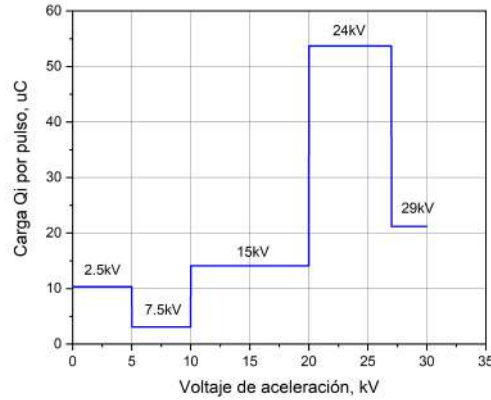


Figura 4.7: Aproximación del voltaje de aceleración para la polarización de alta tensión a 20 [kV].

$$I = I_+ + I_e \quad (4.1)$$

La corriente de electrones del cátodo está determinada por la emisión de electrones secundarios para estos valores de voltaje de aceleración y, por lo tanto, la energía de las partículas que bombardean, es puramente cinética [30]. Este tipo de emisión de electrones se caracteriza por una dependencia del coeficiente de raíz cuadrada de la forma:

$$\gamma(E) \sim \gamma_0 \sqrt{\frac{E}{E_0}} \quad (4.2)$$

Dado este hecho, la corriente total se escribirá como:

$$I = I_+ + \gamma(E)I_+ = I_+(1 + \gamma(E)) \quad (4.3)$$

Para la implantación de iones se han estudiado los coeficientes efectivos de emisión de electrones secundarios para una energía de 40 [keV] que están en el rango de 1,5 – 3 dependiendo del material del cátodo. En los cálculos posteriores tomaremos el valor  $\gamma_0 = 2$  para la energía de 40[keV] y la dependencia de la raíz cuadrada en las energías para calcular el coeficiente de emisión de electrones para todos los grupos de iones acelerados.

La carga transportada por cada grupo energético de iones puede escribirse como:

$$Q_+^E = \frac{Q^E}{1 + \gamma(E)} \quad (4.4)$$

Por otra parte, dado que se conoce bien la relación entre los iones con diferentes grados de ionización obtenidos a partir del cátodo en la descarga de arco eléctrico (sección 2.3), es posible escribir la carga transportada para cada grupo energético de la forma:

$$Q_+^E = A_1 e N_+^E + 2A_2 e N_+^E + 3A_3 e N_+^E + 4A_4 e N_+^E \quad (4.5)$$

donde  $A_1, A_2, A_3$  y  $A_4$  son los coeficientes de peso en la función de distribución de la energía de los iones para los grados primero, segundo, tercero y cuarto de ionización (de manera similar como se trató en la figura 2.16).

Finalmente, el número de iones de un determinado grupo de energía que bombardean la superficie durante un pulso de corriente de descarga puede escribirse de la forma:

$$N_+^E = \frac{Q_+^E}{e(1 + \gamma(E))(A_1 + 2A_2 + 3A_3 + 4A_4)} \quad (4.6)$$

Durante todo el tiempo de procesamiento:

$$\mathcal{N}_+^E = N_+^E f T \quad (4.7)$$

donde  $f$  es la tasa de repetición de los pulsos de alto voltaje ( $Hz$ ) y  $T$  es el tiempo de procesamiento ( $s$ ).

Para el flujo de titanio del evaporador de arco al vacío  $A_1 = 0,96$ ,  $A_2 = 0,034$ ,  $A_3 = 0,005$ , y  $A_4 = 0,001$ . En la tabla 4.1 se presentan los datos de entrada para la simulación de la interacción del flujo con el sustrato con una polarización aplicada de 10 [kV] y en la tabla 4.2 para una polarización de 20 [kV]. Para el caso de la tabla 4.1 se obtiene que el número total de iones  $N_+$  por pulso es  $2,25 \times 10^{14}$  [iones/pulso] y teniendo en cuenta la tasa de repetición junto con el área del cátodo se puede determinar el flujo total de la forma:

$$Q_+ = \frac{N_+ f}{A} = 1,062 \times 10^{14} \frac{\text{atomos}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \quad (4.8)$$

de manera similar para la tabla 4.2 el número total de iones es  $N_+ = 2,64 \times 10^{14}$  [iones/pulso] y su flujo total es  $Q_+ = 1,245 \times 10^{14}$  [atomos/cm<sup>2</sup>s].

Número de Grupo	Energía [keV]	Coef. de emisión secundaria $\gamma(E)$	Carga por pulso $Q_i \times 10^{-6}$ [C]	Número de partículas ( $N_+^E \times 10^{12}$ iones)				
				Total	+	++	+++	++++
1	2.5	0.5	6.96	27.6	26.5	0.94	0.14	0.03
2	7.5	0.9	11.78	36.9	35.4	1.25	0.18	0.037
3	12.5	1.1	41.74	118	113	4.0	0.56	0.12
4	16	1.3	16.45	42.6	40.9	1.45	0.21	0.043

Tabla 4.1: Datos de entrada para la simulación de la interacción del flujo del material del cátodo (evaporado por el arco eléctrico) con el sustrato conectado a la descarga de alto voltaje de 10 [kV]

Este método de análisis permite estimar la energía y la composición de manera cuantitativa para el flujo total de iones que llegan a la superficie y de esta forma utilizarlo para modelar los procesos de sputtering e implantación a través del programa SRIM.

Número de Grupo	Energía [keV]	Coef. de emisión secundaria $\gamma(E)$	Carga por pulso $Q_i \times 10^{-6}$ [C]	Número de partículas ( $N_+^E \times 10^{12}$ iones)				
				Total	+	++	+++	++++
1	2.5	0.5	10.33	41	39.4	1.39	0.205	0.041
2	7.5	0.9	3.1	9.7	9.31	3.3	0.049	0.01
3	15	1.2	14.1	38	36.5	1.29	0.19	0.039
4	24	1.5	53.7	128	122.9	4.35	0.64	0.128
5	29	1.7	21.2	47	45	1.6	0.23	0.047

Tabla 4.2: Datos de entrada para la simulación de la interacción del flujo del material del cátodo (evaporado por el arco eléctrico) con el sustrato conectado a la descarga de alto voltaje de 20 [kV]

Las simulaciones se derivan del cálculo de las trayectorias de 150.000 iones. Los resultados de la modelización del perfil de distribución de los iones de titanio en el sustrato de silicio monocristalino que se elige como sustrato modelo se muestran en la figura 4.8.

Además de calcular el perfil de distribución, el software permite estimar el coeficiente de pulverización de la superficie bajo la influencia del flujo compuesto de iones. Teniendo en cuenta estos datos, haremos algunas estimaciones que figuran en la sección siguiente.

### 4.3 Modelización computacional de la interfaz basada en datos experimentales

La formación de los perfiles de la interfaz debido a los flujos reales se producen mediante tres procesos: implantación, pulverización y deposición de la película como se indica en

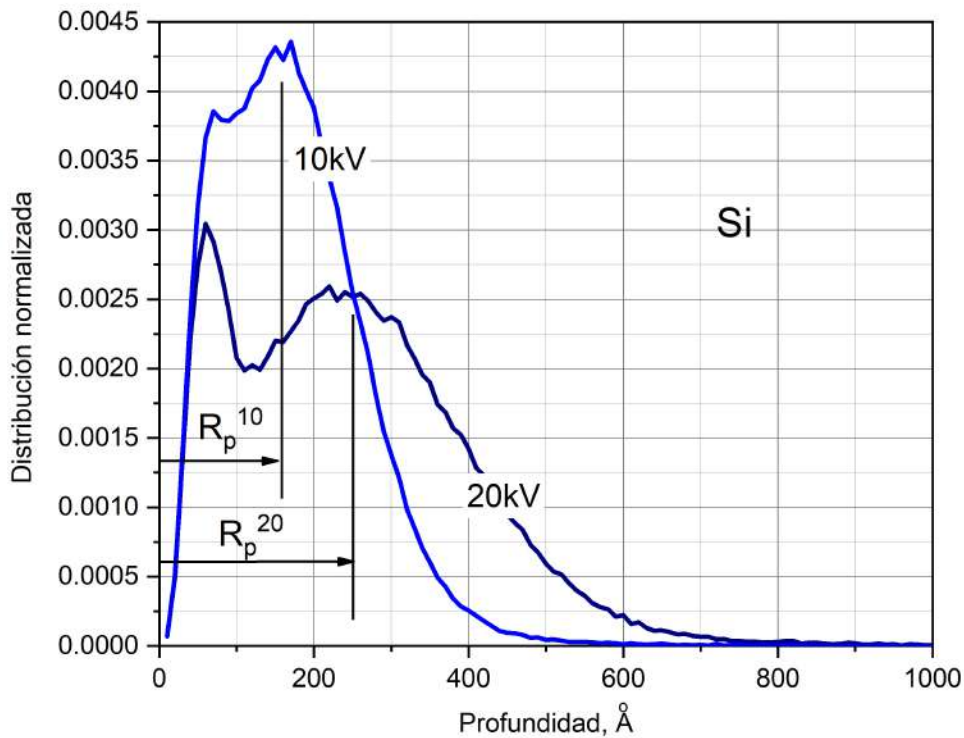


Figura 4.8: Perfiles de distribución del titanio en la implantación superficial sobre sustrato de silicio mediante flujos no monoenergéticos para diferentes voltajes de aceleración (10 [kV] en color azul y 20 [kV] en color negro).

la figura 4.9. En presencia de un voltaje de aceleración, el flujo iónico acelerado implanta y pulveriza la superficie; en los momentos del ciclo de funcionamiento en los que no hay voltaje de aceleración, el flujo iónico procedente del evaporador catódico forma una película del material catódico sobre la superficie del sustrato. A un determinado grosor de la película en crecimiento, correspondiente al doble del recorrido proyectivo medio (Rango) de los iones se detienen dentro de la capa de la película formada. La implantación posterior no afecta a la interfaz y probablemente no sea tecnológicamente viable.

Es posible introducir un criterio de evaluación que caracterice la viabilidad del uso de la implantación iónica en la formación de la interfaz. El grosor  $h$  de la película formada en el proceso de implantación debe ser inferior al rango proyectado medio:

$$h < 2R_p \quad (4.9)$$

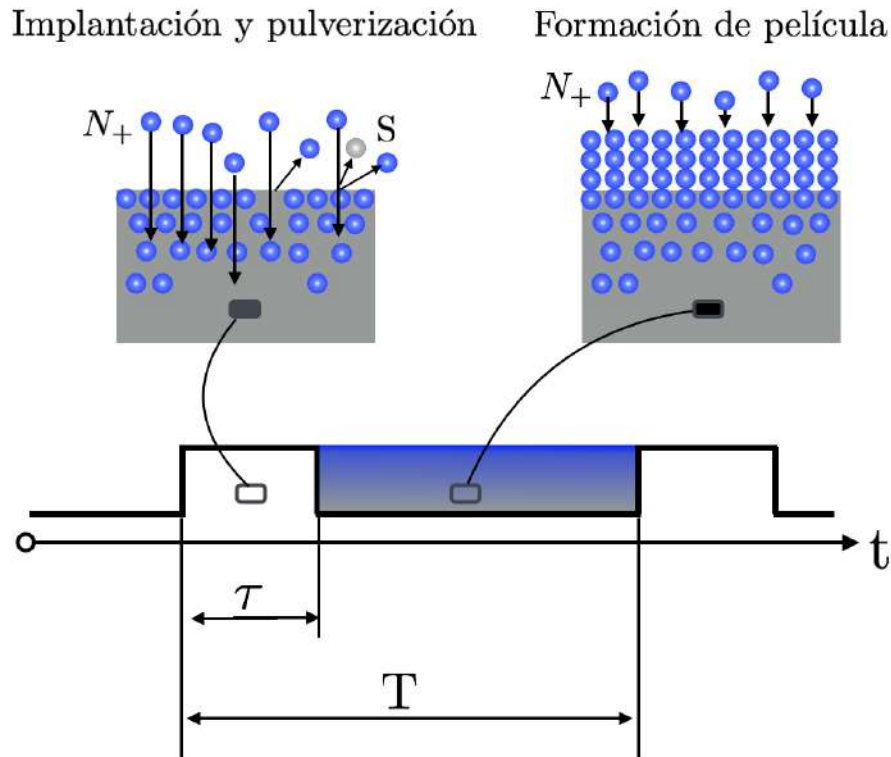


Figura 4.9: Procesos que tienen lugar en la superficie de la muestra durante el ciclo de implantación iónica.  $\tau$  representa el tiempo de aplicación del impulso de alta tensión en el cual tiene lugar el proceso de implantación de los iones metálicos de alta energía y el proceso de sputtering de la superficie debido a estos iones. Durante la pausa, antes de la llegada del siguiente pulso de polarización de alta tensión, el flujo de vapor metálico forma una película sobre la superficie.

Analicemos el proceso de formación de la interfaz y la dinámica de la superficie para el caso del flujo de titanio.

El flujo del material catódico  $Q_+$  totalmente ionizado estacionario en el tiempo que se produce a través de la descarga de arco eléctrico llega al sustrato tanto en los momentos de aplicación de la polarización pulsada de alta tensión como durante el tiempo de pausa entre estos pulsos (como se indica en la figura 4.9).

Durante la aplicación del pulso de alto voltaje con duración  $\tau$  en el ciclo de modo periódico, se implanta en el sustrato una cantidad de iones  $N_+$  de la forma

$$N_+ = Q_{Ti^+} \times \tau \times A \quad (4.10)$$

donde  $A$  representa el área total de la superficie del sustrato (cátodo para la implantación iónica).

Mientras que durante la pausa, el flujo de iones entrantes forma un recubrimiento debido al número de iones de titanio  $N_{pausa}$  dado por:

$$N_{pausa} = Q_{Ti^+} \times (T - \tau) \times A \quad (4.11)$$

de esta manera es posible expresar el número de iones  $N_{pausa}$  que pueden participar en la formación del recubrimiento mediante el número de iones  $N_+$  calculado anteriormente a partir de los datos experimentales y presentado en la tabla 4.1 de la forma:

$$N_{pausa} = N_+ \left( \frac{T}{\tau} - 1 \right) \quad (4.12)$$

Se hace importante aclarar que no todos los iones que llegan al sustrato durante la pausa participan en la formación del recubrimiento. En el caso habitual, esto se tiene en cuenta mediante el coeficiente de acomodación superficial [53, 54]. En el caso considerado, se detectó experimentalmente una discrepancia significativa entre el número de iones que llegan al sustrato desde el evaporador durante la pausa y los iones que realmente forman el recubrimiento. Este efecto detectado tiene un aspecto tecnológico muy importante desde el punto de vista de las aplicaciones prácticas. Para evaluar su influencia, se hizo necesario introducir un coeficiente  $k$ , que indicara que fracción del número total de partículas entrantes (flujo) participa en la formación del recubrimiento:

$$k = \frac{N_{pelicula}}{N_{pausa}} \quad (4.13)$$

De esta manera, el número de iones que forman la película por ciclo de tratamiento, teniendo en cuenta los procesos de pulverización en la superficie durante el proceso de implantación, puede definirse como:

$$N_{pelicula} = N_+ \left( k \left( \frac{T}{\tau} - 1 \right) - S \right) \quad (4.14)$$

donde  $S$  es el coeficiente de pulverización cuyo valor obtenido mediante SRIM para el caso de iones de titanio sobre sustrato de titanio es  $S_{Ti}^{Ti} = 1,7$  como se presenta en la figura 4.10.

Esta cantidad de partículas que llegan a toda la superficie del sustrato durante el tiempo de tratamiento  $t_{trat}$  formará una película con grosor:

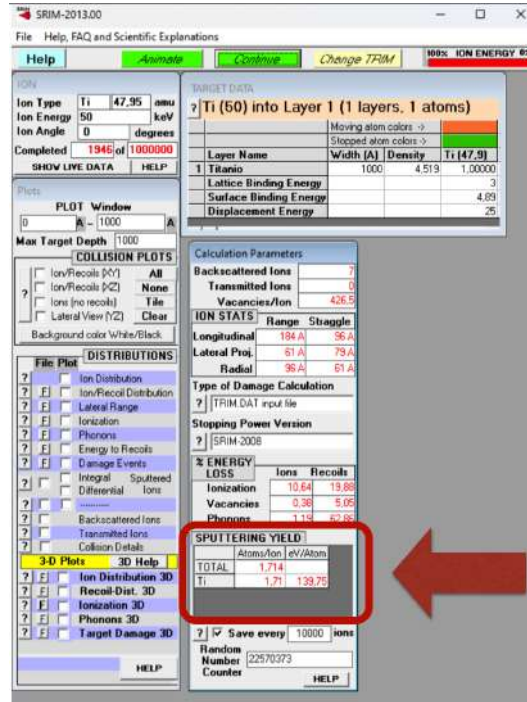


Figura 4.10: Interfaz gráfica del software SRIM-TRIM en la cual se obtiene el coeficiente de pulverización para el caso de iones de titanio sobre un sustrato de titanio  $S_{Ti}^{Ti} = 1,7$ .

$$h = N_+ \left( k \left( \frac{T}{\tau} - 1 \right) - S \right) f \times t_{trat} \times \frac{d_a}{A\sigma_{Ti}} \quad (4.15)$$

donde  $f[H_z]$  es la tasa de repetición de ciclos de tratamiento;  $\sigma_{Ti}$  es la densidad superficial de los átomos de titanio ( $\sigma_{Ti} = 1,48 \times 10^{15} [\frac{atomos}{cm^2}]$ ) y  $d_a$  corresponde al diámetro atómico ( $d_a = 2,6 \times 10^{-10}[m]$ ).

Una estimación del grosor máximo de la película formada se puede obtener bajo la suposición de que todo el flujo de vapor metálico entrante participa en este proceso, lo cual conduce a decir que para este caso la suposición es asignar a  $\mathbf{k}$  el valor de la unidad ( $\mathbf{k} = 1$ ).

De acuerdo con los datos obtenidos en la sección 4.1 (ver tabla 4.1) para un período de tiempo  $T = 0,033 [s]$  ( $f = 30 [H_z]$ ),  $\tau = 400 [\mu s]$ ,  $N_+ = 2,25 \times 10^{14} [\frac{atomos}{cm^2}]$  y un tiempo de tratamiento de 20 minutos, el grosor alcanzado para la película de titanio tendrá el valor  $h = 1,8 [\mu m]$  (equivalente a 6940 capas atómicas).

La velocidad de crecimiento de la película en la superficie de la muestra cuando se forma la interfaz por implantación iónica debería ser sólo ligeramente inferior, debido al aumento de los coeficientes de pulverización catódica en el bombardeo iónico de alta energía, que la velocidad de crecimiento de la película para muestras sin potencial externo (bajo potencial anódico) o cuando están polarizadas por una tensión negativa

constante. A continuación se muestra en la figura 4.11 una película de titanio formada sobre un sustrato de silicio durante un tratamiento de 60 minutos. El flujo de titanio se suministró al sustrato a través de la misma abertura utilizada en el caso de la implantación iónica. La velocidad de crecimiento de la película basada en estos datos experimentales es de  $1,8 \text{ [nm/s]}$ . La tasa calculada teóricamente suponiendo  $k = 1$  es de  $1,5 \text{ [nm/s]}$ .

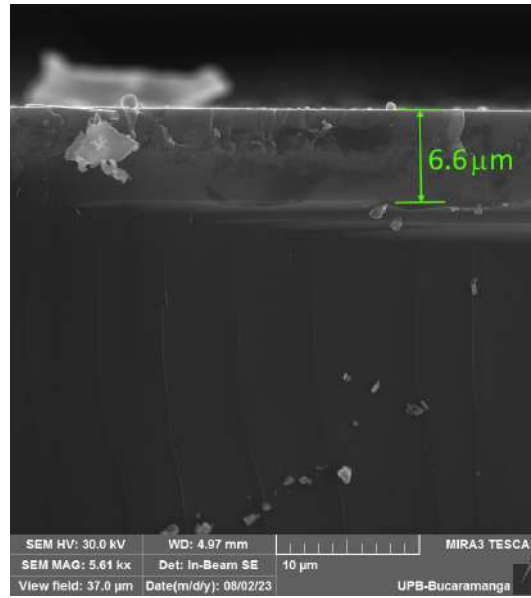


Figura 4.11: Sección transversal de una oblea de silicio monocristalino con una película delgada de titanio depositada a través del diafragma con tiempo de exposición de 60 minutos

Evidentemente, el valor calculado para el grosor de la película formada durante el proceso de tratamiento supera significativamente el rango proyectado  $h \gg R_p$  (presentado en la figura 4.8) y no se cumple el criterio de evaluación ( $h < 2R_p$ ) definido en la ecuación 4.9.

La ecuación 4.15 para las condiciones dadas anteriormente pueden representarse de forma sencilla como  $h = 1,49 \times 10^{-9} t_{trat} \text{ [m]}$ . De esta manera se puede calcular fácilmente el tiempo en que el grosor de la película alcanza el rango proyectado ( $R_p = 15 \text{ [nm]}$ ), lo cual significa que la otra pendiente de esta distribución representa los átomos de titanio implantados en el sustrato de silicio. En la figura 4.12 se presenta un esquema explicativo.

$$t_{trat} = \frac{R_p}{1,49 \times 10^{-9}} \approx 10[s] \quad (4.16)$$

Durante este breve período, la concentración promedio de átomos de titanio implantados

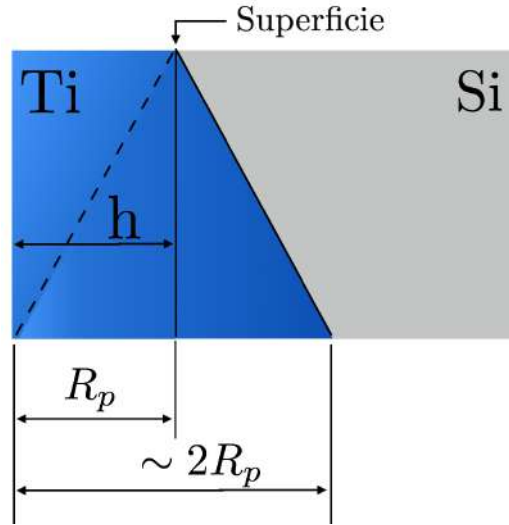


Figura 4.12: Representación de las estimaciones en la concentración de átomos implantados en el sustrato cuando el grosor de la película formada es igual al rango proyectado y que todo el flujo entrante participa en el proceso de su formación, es decir:  $h = R_p$  y  $k = 1$ .

se obtiene como:

$$\langle \eta \rangle = Q_+ \times \frac{t_{trat}}{2R_p} \approx 3,5 \times 10^{20} \left( \frac{\text{atomos}}{\text{cm}^3} \right) \quad (4.17)$$

lo cual es inferior al 62 % de la concentración de átomos del sustrato  $\eta_{Si} = 5,7 \times 10^{22} \left[ \frac{\text{atomos}}{\text{cm}^3} \right]$ . Este porcentaje en la concentración no ofrecerá un efecto notable en el endurecimiento de la interfaz, resultando inútil el uso de la tecnología de implantación de iones.

Empleando nuevamente la ecuación 4.15, se puede estimar el valor crítico del coeficiente  $k$ , necesario para que se forme una película metálica de espesor  $h \approx R_p$  sobre la superficie del sustrato después del tiempo de tratamiento ( $t_{trat} = 20 \text{ [minutos]}$ ) para lo cual  $k = 0,029$  en el caso  $h = R_p$  y  $k = 0,037$  en el caso  $h = 2R_p$ .

Sobre la base de los datos obtenidos ( $N_+ = 2,25 \times 10^{14} \left[ \frac{\text{iones}}{\text{pulso}} \right]$ ,  $k = 0,03$ ,  $t_{trat} = 20 \text{ [min]}$ ), se realiza una simulación de varios pasos en el software SRIM para la formación del perfil de implantación de titanio en el sustrato de silicio monocristalino.

El software SRIM permite calcular los perfiles de los elementos implantados, pero no permite incluir los procesos de crecimiento de la película sobre la superficie del sustrato. Por lo tanto, para la modelización del proceso de implantación en una superficie con un límite de móvil que crece en dirección opuesta al flujo de partículas debido a la formación de la película de titanio, este cálculo se realiza en varias etapas, que desglosan

todo el proceso de mecanizado.

El tratamiento de 20 minutos se divide en 5 pasos de igual duración (4 minutos cada uno). En cada una de las 5 etapas, la dosis de átomos de titanio implantado en la superficie del sustrato será:

$$D_{etapa} = Q_+ \frac{t_{trat}}{5} = 2,25 \times 10^{16} \left( \frac{atomos}{cm^2} \right) \quad (4.18)$$

El algoritmo de esta modelización paso a paso se muestra en la figura 4.13

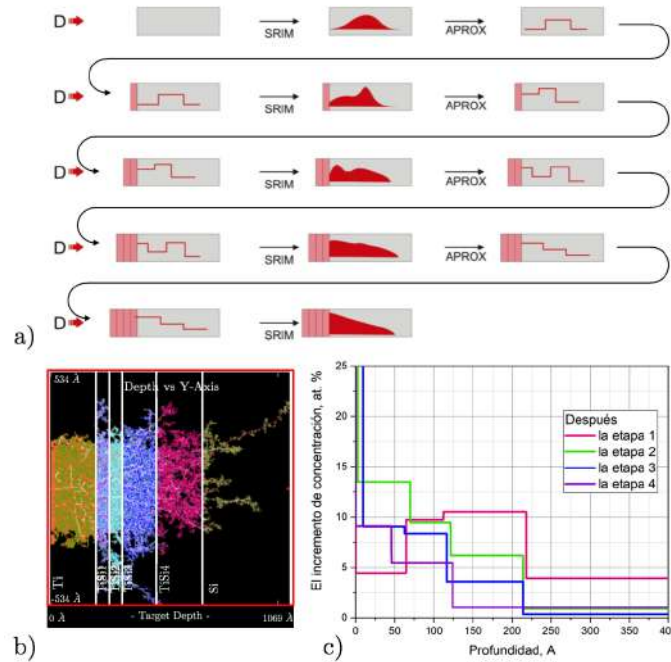


Figura 4.13: Algoritmo de la modelización del perfil de implantación de iones en una superficie con formación de película en crecimiento. a) Representación paso a paso, b) ejemplo de la formación de la estructura multicapa (titanio + silicio) implantada obtenida mediante el software SRIM, c) aproximación del perfil de distribución de la concentración de titanio en el silicio como un conjunto de capas después de cada paso de implantación.

En la primera etapa, se calcula una distribución de átomos implantados (titanio) en el sustrato de silicio haciendo uso del software SRIM. Durante los primeros 16 segundos de procesamiento de esta etapa, el flujo de titanio pulveriza la superficie del silicio, que se realiza con un coeficiente de pulverización  $S_{Si}^{Ti} = 1,35$ , este valor es ligeramente inferior al valor del coeficiente de atomización del titanio  $S_{Ti}^{Ti} = 1,7$  empleado en la ecuación 4.15, sin embargo el efecto de este paso en el perfil de distribución del titanio es pequeño en comparación al número de capas atómicas.

El perfil de distribución calculado en esta etapa se convierte en un conjunto de capas formadas por silicio y titanio con diferentes concentraciones en el paso de aproximación como se ilustra en la figura 4.13c.

La concentración de titanio constante en cada etapa se puede presentar de la forma:

$$\eta_{Ti} = \frac{D_{capa}}{h_{capa}} \quad (4.19)$$

donde  $D_{capa}$  representa la dosis de átomos en esa capa (parte de la dosis total implantada durante la etapa de tratamiento  $D_{etapa}$ ),  $h_{capa}$  es el grosor de la capa. La dosis se determina integrando el perfil de distribución calculado dentro de un intervalo definido por el grosor y la posición de la capa.

Las concentraciones de titanio y el grosor de las capas, tras el primer paso se muestran en la figura 4.13c.

Para la segunda etapa, la superficie se presenta como una estructura de capas que consta de varias capas de titanio + silicio con diferentes proporciones de átomos y una capa superficial de titanio de 4 [nm] de grosor, que se calcula según la ecuación 4.15, teniendo en cuenta  $k = 0,03$ .

De acuerdo con el algoritmo, se repite el cálculo SRIM, el perfil obtenido se convierte en un conjunto de capas con diferentes concentraciones de titanio a las que, en el siguiente paso, se añade otra capa superior, formada por titanio con grosor de 4 [nm]. EL cálculo para los procesos de implantación de iones se repite en cada etapa representándose en la figura 4.13b.

El perfil resultante de la distribución de titanio basados en los cálculos mediante el software SRIM y los datos de entrada experimentales se representan en la figura 4.14. En este caso, la dosis de titanio implantada en silicio durante el intervalo de 20 minutos es de  $7,9 \times 10^{16} \left[ \frac{\text{átomos}}{\text{cm}^2} \right]$  en comparación con la dosis total de  $1,27 \times 10^{17} \left[ \frac{\text{átomos}}{\text{cm}^2} \right]$

El proceso de implantación forma una amplia interfaz con un porcentaje de concentración atómica de 5–20 % aproximadamente entre la película en crecimiento y el sustrato, la cual puede llegar a ser varias decenas de veces más gruesa (40 [nm] aproximadamente) en comparación con las capas de transición formadas por métodos convencionales. El ancho de la zona de transición viene determinado no sólo por la penetración profunda de los átomos de alta energía, sino también por una importante difuminación de la frontera entre la película y el sustrato debido a los procesos de retrodispersión de los átomos del sustrato en la película en crecimiento. Por esta razón, la formación de la interfaz está significativamente influenciada por dos etapas durante su procesamiento:

1. Primera etapa: antes de la formación de una capa significativa de la película

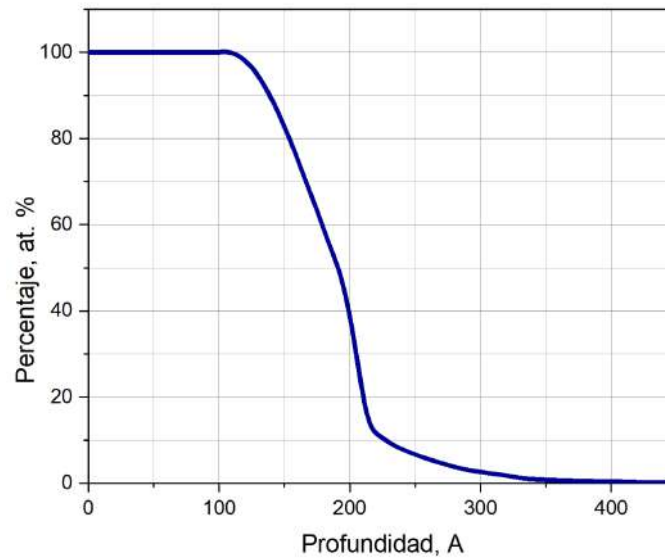


Figura 4.14: Perfil de distribución de los átomos de titanio sobre un sustrato de silicio monocristalino, con voltaje de polarización de 10 [kV] y tiempo de tratamiento  $t_{trat} = 20$ [minutos] obtenido mediante el software SRIM.

(mayor que 4 [nm]), el flujo de iones logra la máxima profundidad de penetración en el sustrato.

2. Segunda etapa: el recorrido promedio de los iones proyectados (distribución máxima de las partículas implantadas) se acerca en magnitud al grosor de la película en formación. En este caso, el número máximo de iones se inhibe en la zona de la interfaz y la interfaz entre los dos materiales se mezcla intensamente, creando también un flujo de átomos del sustrato retrodispersados.

Durante el proceso de tratamiento se forma un perfil de distribución monótono decreciente del material implantado. La formación de un perfil tipo  $W$  es poco probable debido a que la fracción de iones de alta energía es relativamente pequeña para formar un salto de distribución, pero es suficiente para permitir que los átomos del recubrimiento penetren a profundidades de 40 [nm] aproximadamente [55, 56].

Este método presenta un tiempo de procesamiento óptimo. Se puede observar que si el grosor de la película supera la profundidad máxima de penetración de los iones, el tratamiento carece de sentido, ya que todos los iones se inhiben en la película antes de llegar a la superficie del sustrato. Por esta razón, la dosis máxima de iones implantados no logra superar los  $10^{17}$  [ $\frac{\text{átomos}}{\text{cm}^2}$ ] [57]. Por lo tanto, para lograr superar esta limitación tecnológica se hace necesario desarrollar un equipo, que permita obtener un coeficiente de valor  $k < 0,031$ .

## 4.4 Estudio experimental de la formación de interfaz bajo diferentes modos de procesamiento

Para verificar experimentalmente los cálculos anteriores basados en el software SRIM-TRIM, se prepararon muestras basadas en sustratos de silicio monocristalino y se procesaron en tres modos principales [58,59].

El vapor de titanio se generó utilizando el evaporador de arco de vacío con un cátodo de titanio con una corriente de trabajo de 170 [A]. El flujo de vapor del material hacia los sustratos se alimentaba a través de un diafragma con 15 [mm] de diámetro (figura 4.1), que limitaba la intensidad del flujo (presión de funcionamiento) al nivel necesario para encender la descarga pulsada de alto voltaje.

Los sustratos se colocaron bajo este flujo como se indica en la figura 4.15 y fueron tratados para cada uno de modos siguientes:

1. Bajo el potencial del ánodo de la descarga de arco (potencial de la cámara de vacío conectada a tierra).
2. Bajo el potencial de -300 [V]. Los equipos industriales utilizan este método para formar la interfaz de evaporación por arco en vacío.
3. Bajo el potencial de impulso negativo, en el que se formó una descarga de alto voltaje para la implantación de iones (voltaje 10 [kV], duración 250 [ $\mu s$ ] y tasa de repetición 30 [Hz]).

Dado que las características de la adhesión están influenciadas por procesos de formación en su estado inicial [60,61], los sustratos fueron tratados en los regímenes descritos anteriormente hasta la formación de una película de titanio con un grosor de 10 [nm] en su superficie.

Se comprobó que la película sobre la muestra en el modo de implantación crecía dos órdenes de magnitud más lentamente que en el caso de las muestras con un potencial negativo, nulo o constante de varios cientos de voltios, como se comentó anteriormente y por el cual se introdujo el factor de corrección  $k$ .

Los sustratos antes del tratamiento se calentaron mediante el plasma generado en la descarga luminosa en argón hasta aproximadamente 250 [ $^{\circ}C$ ] ( $U = 400$  [V] y  $p = 240$  [Pa]), luego se evacuó el gas de argón y entró en operación el evaporador de arco de vacío.

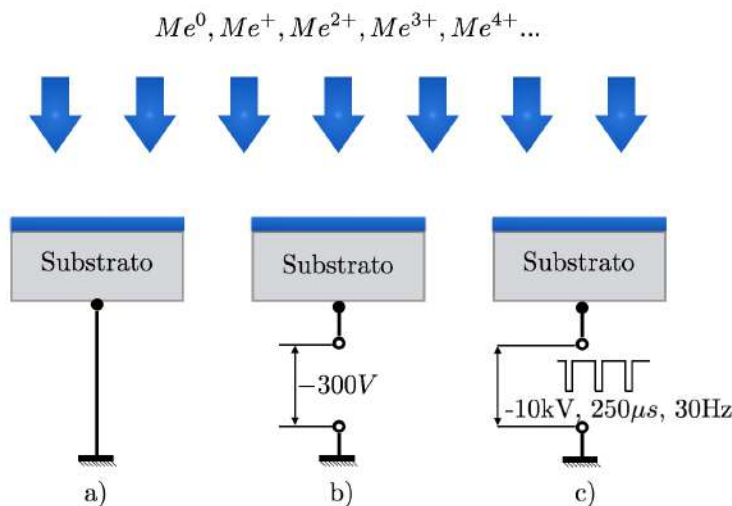


Figura 4.15: Esquema de los tres modos de procesamiento de las muestras: a) Bajo el potencial del ánodo de la descarga de arco (potencial de la cámara de vacío conectada a tierra) b) Bajo el potencial de  $-300$  [V] y c) Bajo el potencial de  $-10$  [kV] con duración  $250$  [ $\mu s$ ] y tasa de repetición  $30$  [Hz].

Se sabe que el flujo de titanio es un absorbente extremadamente potente de los gases residuales en la cámara de vacío (especialmente para el oxígeno [62]) - toda una clase de bombas de vacío iónicas funciona con esta propiedad. Por esta razón, siempre hay impurezas (oxígeno) presentes en el revestimiento de base de titanio que superan la concentración en el material del cátodo y se correlacionan con la presión residual en la cámara de vacío. En altas intensidades del flujo de titanio, cuando la presión de vapor en la cámara es mucho mayor que la presión de los gases residuales en la cámara, el nivel de contaminación por oxígeno en el revestimiento es bajo. Cuando el flujo de titanio disminuye hasta un nivel cercano a la presión de oxígeno residual, la concentración de impurezas en el revestimiento aumenta drásticamente. En el caso de nuestro experimento, trabajamos con caudales bajos, por lo que se utilizó un modo de prebombeo para reducir la contaminación por oxígeno.

El evaporador de titanio se activó antes del proceso de formación de la interfaz, con el orificio del diafragma de separación cerrado para evitar que los vapores llegaran al sustrato. De este modo, el evaporador actuaba como una bomba de absorción para la atmósfera residual en la cámara de vacío. Después de tres (3) minutos, se abre el diafragma y se inicia el proceso de formación de la interfaz en cada uno de los tres modos seleccionados.

Se utilizó un espectrómetro de masas de iones secundario (Time of flight secondary ion mass spectrometry) IONTOF SIMS5 para el análisis capa a capa de las muestras obtenidas. Como haz de iones primario se utilizó el haz de  $Cs^+$ . La distribución de elementos en la muestra tratada en modo de implantación iónica se presenta en la figura

#### 4.4 Estudio experimental de la formación de interfaz bajo diferentes modos de procesamiento 70

Energía $Cs^+$	Coeficiente de sputtering para diferentes composiciones				
	Ti(100 %)	Si(25 %)+Ti(75 %)	Si(50 %)+Ti(50 %)	Si(75 %)+Ti(25 %)	Si(100 %)
3keV	0.97	0.98	0.99	1.0	1.0
5keV	1.33	1.34	1.35	1.36	1.37

Tabla 4.3: Coeficientes de pulverización de compuestos con diferentes relaciones  $Si/Ti$  mediante un haz de iones de cesio.

4.16.

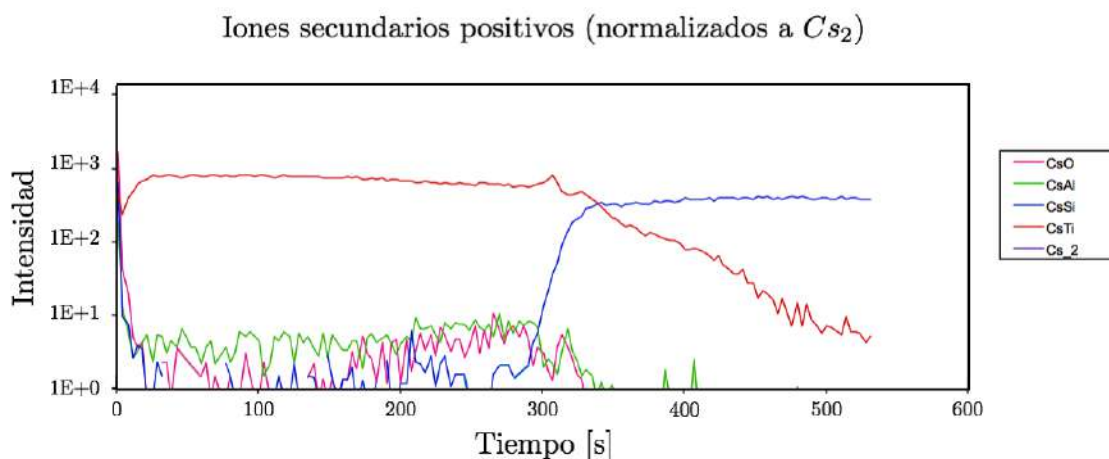


Figura 4.16: Perfil de profundidad de la distribución elemental a partir de los datos primarios de IONTOF SIMS5 para la muestra con implantación iónica (modo 3).

El perfil de profundidad resultante se procesó utilizando los *RFS* - “Factores de Sensibilidad Relativa [63] para obtener las concentraciones atómicas de los componentes. Utilizando el software SRIM se calcularon los coeficientes de atomización (tasa de grabado) de los compuestos con diferentes contenidos de Si y Ti para el haz de iones de cesio con dos energías (3 y 5 [keV]) y se demostró que la tasa de atomización no depende prácticamente de la proporción de los componentes (ver tabla 4.3). Este hecho permite el uso de una escala de profundidad lineal en el cálculo de los datos de IONTOF SIMS5.

En las figuras 4.17, 4.18 y 4.19 se muestran las vistas generales de los perfiles de distribución de Ti y otros elementos en el sustrato de silicio monocristalino bajo los tres modos de tratamiento.

Los resultados muestran que se presentan diferencias en el ancho y perfil de la interfaz formadas bajo las distintas condiciones de polarización (figuras 4.17, 4.18 y 4.19). En los sustratos sin potencial (voltaje = 0 [V], figura 4.17) y con potencial constante (voltaje = -300 [V], figura 4.18), la interfaz presenta un ancho similar de aproximadamente 10 – 20 [Angstroms]. Sin embargo, en el sustrato con polarización cero las trazas de titanio después de la interfaz son prácticamente indetectables al interior del silicio, mientras

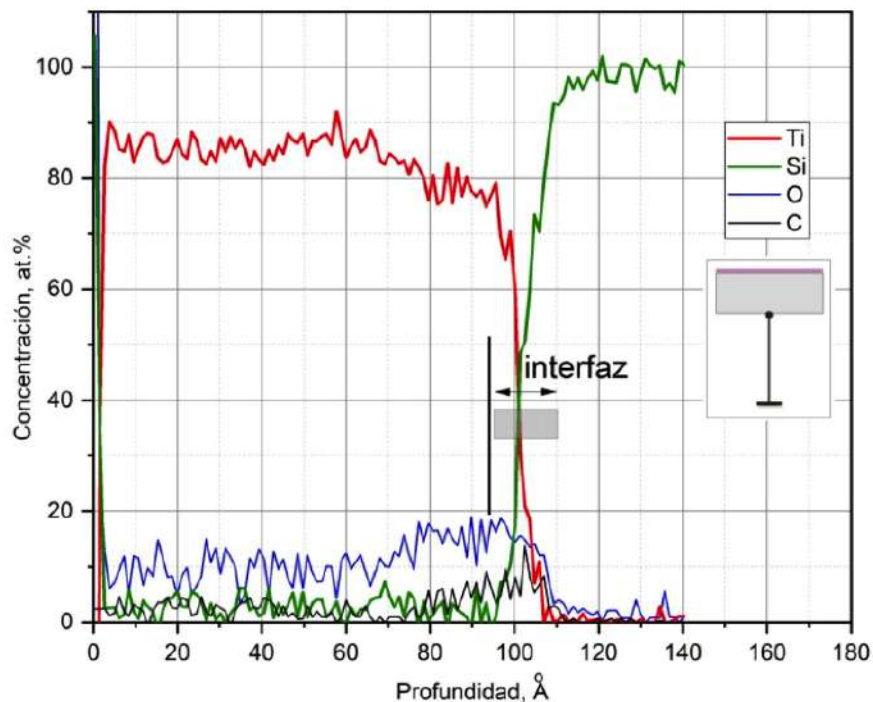


Figura 4.17: Estructura de la interfaz obtenida por la muestra tratada con potencial de polarización cero (anódico)

que con potencial constante se logra ver la presencia de titanio a varios porcentajes en toda la profundidad analizada. Por otro lado, el sustrato con polarización pulsada (4.19) la interfaz alcanza un ancho de 60 *Angstroms*. Si bien se pueden apreciar picos probablemente originados por errores instrumentales, el perfil de la interfaz para el titanio (línea en rojo en la figura (4.18) posee una pendiente monótona decreciente similar a la obtenida mediante las simulaciones con el software SRIM (figura 4.14).

Además de los componentes principales, titanio y silicio, se logra identificar el oxígeno, el carbono y el aluminio. La presencia de impurezas de aluminio en la película resultante no es un factor crítico, sobre todo por que la película posterior puede consistir en una mezcla de nitruros  $TiN/AlN$ , uno de los revestimientos endurecedores más comunes en la industria [62] (así como también se presentará más adelante en la tabla 6.1 [64]). La fuente de vapor de aluminio en este caso puede ser de elementos de la estructura de la cámara de vacío - paneles de protección en las paredes de la cámara de vacío o, debido a una entrada de cerámica ( $Al_2O_3$ ) para alto voltaje, que bajo el flujo de iones de alta energía puede ser una fuente de átomos de aluminio.

El comportamiento de la impureza de oxígeno en el recubrimiento es similar para todas las muestras. La distribución de oxígeno en el revestimiento no es constante. Se puede observar que durante las etapas iniciales de la formación de la película la concentración de oxígeno es elevada y luego, al entrar el vapor de titanio, disminuye. Este compor-

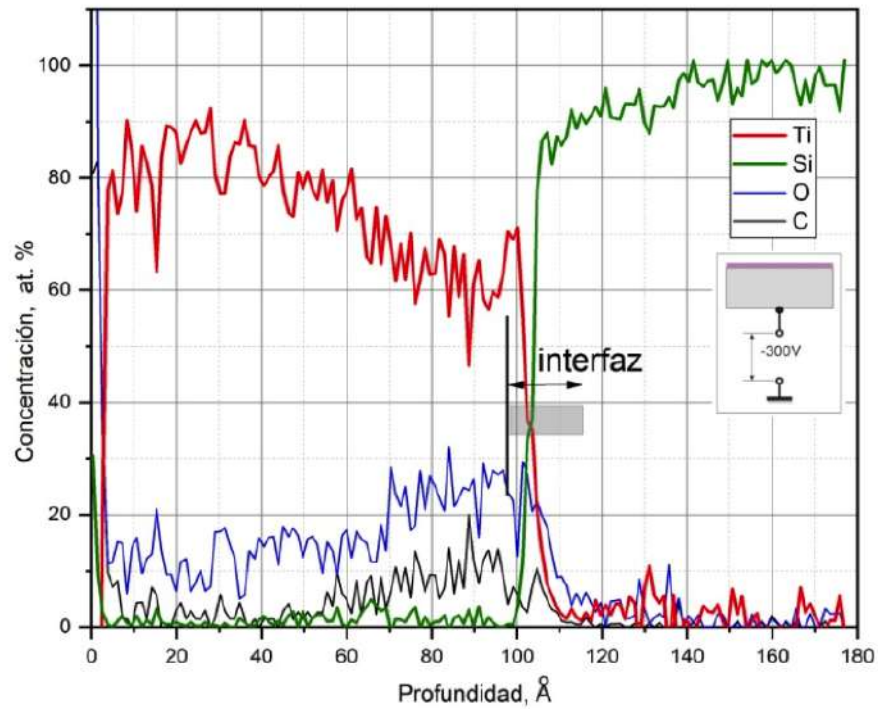


Figura 4.18: Estructura de la interfaz obtenida por la muestra tratada con potencial constante -300 [V]

tamiento puede indicar una alta concentración de oxígeno en la atmósfera residual y la necesidad de una mayor implementación industrial de esta tecnología para un tratamiento más prolongado de la atmósfera de la cámara con un evaporador de titanio antes de abrir la tapa para la entrada de vapor al sustrato.

De los resultados obtenidos en estos estudios se puede concluir que:

1. Se ha demostrado experimentalmente que el método de procesamiento propuesto tiene ventajas sobre las tecnologías utilizadas actualmente en cuanto a la formación del ancho de la interfaz.
2. Se confirmó la posibilidad de obtener una interfaz amplia con anchura no inferior a 50 – 60 [Angstroms], que se aproxima a los resultados de la simulación por ordenador.

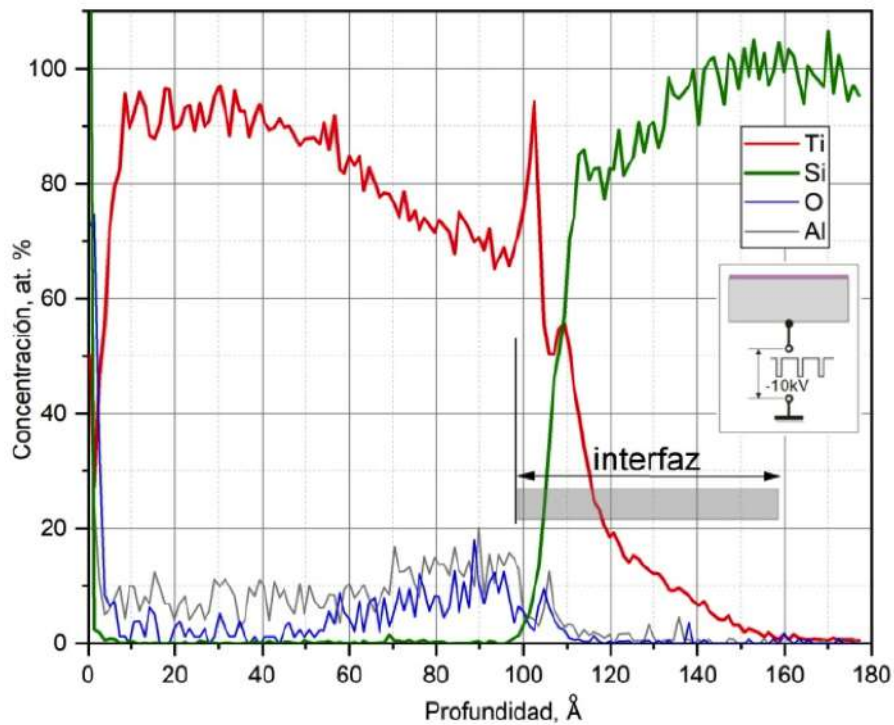


Figura 4.19: Estructura de la interfaz obtenida por la muestra tratada con el potencial de implantación

## 4.5 ¿Por qué el factor “k” realizado en condiciones reales es mucho más bajo de lo esperado?

El problema de la eficacia de la implantación de iones a partir de vapores metálicos es que, en su esencia física, los procesos de implantación de iones a partir de plasma son pulsados, es decir, el proceso de implantación tiene lugar sólo durante un breve tiempo de tratamiento. El resto del tiempo, el flujo de partículas metálicas no penetra en la superficie, sino que se deposita en la superficie del sustrato y forma una película. Si el grosor de la película es suficiente, como ya se ha comentado, la implantación pierde su sentido porque el grosor de la película pulverizada  $h$  supera el rango proyectivo medio de los iones  $R_p$ .

Es decir, la implantación de los iones generados por la descarga de arco se realizará ya no en el sustrato, sino en la película formada a partir de los mismos iones. Para poder evaluar el impacto de esta característica tecnológica en los análisis del proceso, se hace necesario introducir un factor  $k$ , cuyo valor preferente debe ser inferior a 0.03 ( $k < 0,03$ ) para garantizar que se pueda cumplir la desigualdad  $h < R_p$ .

Según los resultados del estudio de los perfiles de distribución de los elementos implantados, el coeficiente experimental real resulta ser  $k \sim 30 - 100$  veces menor que el

## 4.5 ¿Por qué el factor “k” realizado en condiciones reales es mucho más bajo de lo esperado? 74

valor teórico esperado, lo cual permite utilizar en realidad el proceso de implantación iónica para construir tipos mejorados de interfaz.

Para conocer el valor real del factor  $k$ , se realizó una serie de experimentos de implantación de iones de titanio en sustratos modelo de silicio monocristalino con posterior medición del grosor de la película de titanio formada a partir de la superficie. Para el tratamiento se emplearon los modos expuestos en la sección 4.1 (20 [keV], 250 [ $\mu$ s] y 10 [keV], 400 [ $\mu$ s]). El grosor de la película se evaluó por microscopía electrónica de barrido (SEM) para las muestras de silicio astillado, adicionalmente por interferometría óptica y por microscopía de fuerza atómica (AFM) se realizó la medición del escalón.

En la figura 4.20 se presentan las imágenes de la sección transversal del sustrato de silicio fracturado comentado anteriormente. En la figura 4.21 se presentan dos técnicas de medición del escalón en los sustratos de silicio, la figura 4.21a presenta el perfil interferométrico obtenido por el microscopio Carl Zeiss cuyo escalón medido es de 66 [nm], en la figura 4.21b y 4.21c se presentan los resultados obtenidos por microscopía de fuerza atómica para la superficie y perfil de altura de 71.26 [nm], en la figura 4.22 se presentan los equipos empleados por estas técnicas.

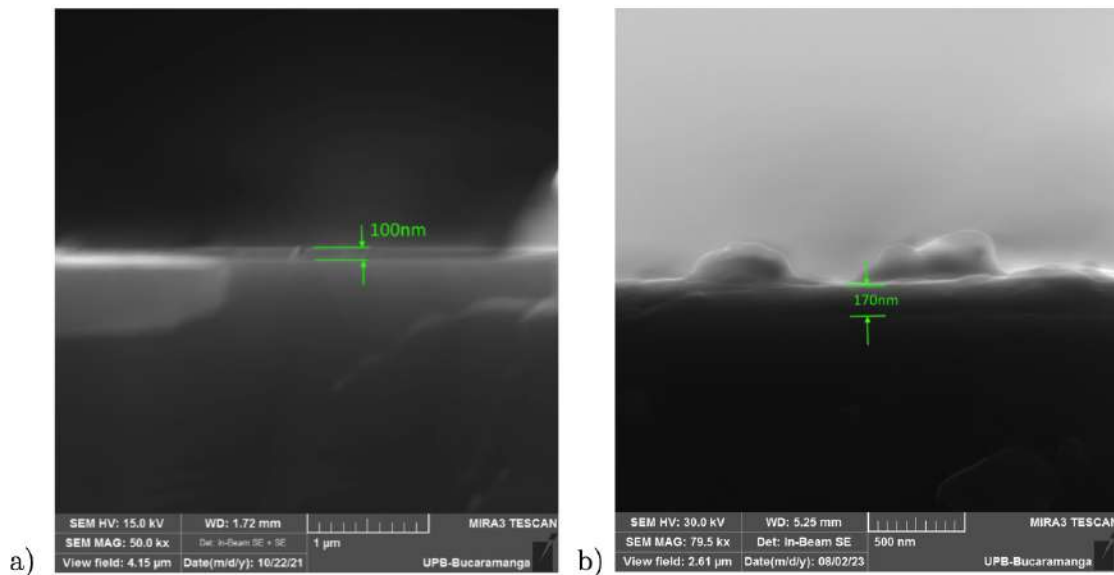


Figura 4.20: Imágenes SEM de la sección transversal de un sustrato de silicio con formación de una película delgada en la superficie durante el proceso de implantación con potencial de 10 [kV] periodo  $T = 400$  [ $\mu$ s]

Como resultado de los experimentos, durante el estudio de las muestras en las cuales se formó la interfaz por el método de implantación iónica, se encontró que:

1. En procesos ausentes de polarización de alto voltaje, se forma en la superficie del

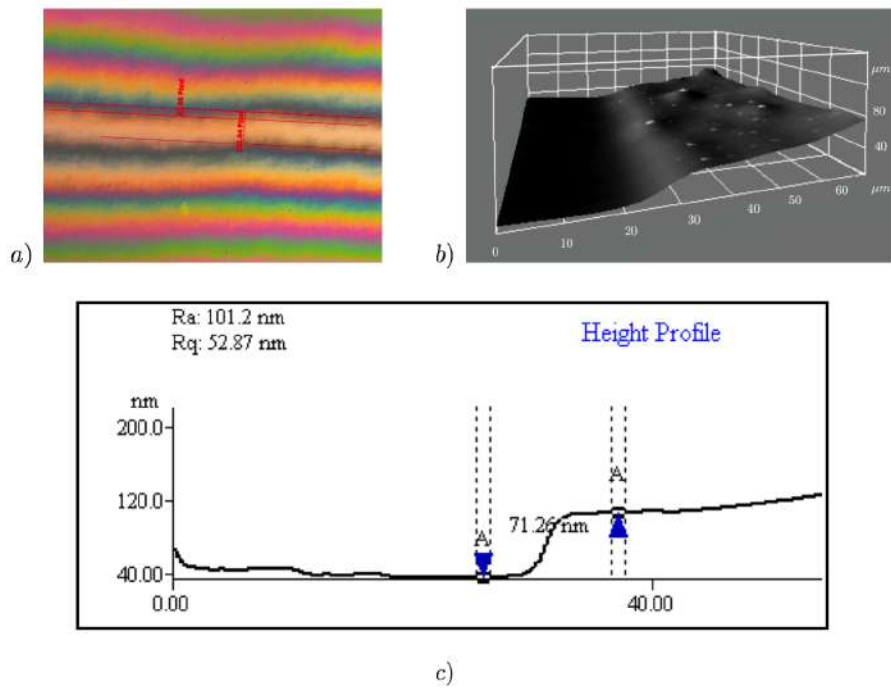


Figura 4.21: Técnicas empleadas para la medición del grosor de la película obtenida durante el proceso de formación de la interfaz por implantación iónica a través de microscopía óptica y de fuerza atómica a) Perfil interferométrico con altura de 66[*nm*] b) Superficie obtenida por AFM graficada a través del software *FIJI/Image J* y c) Perfil de altura de 71,26 [*nm*] por AFM.

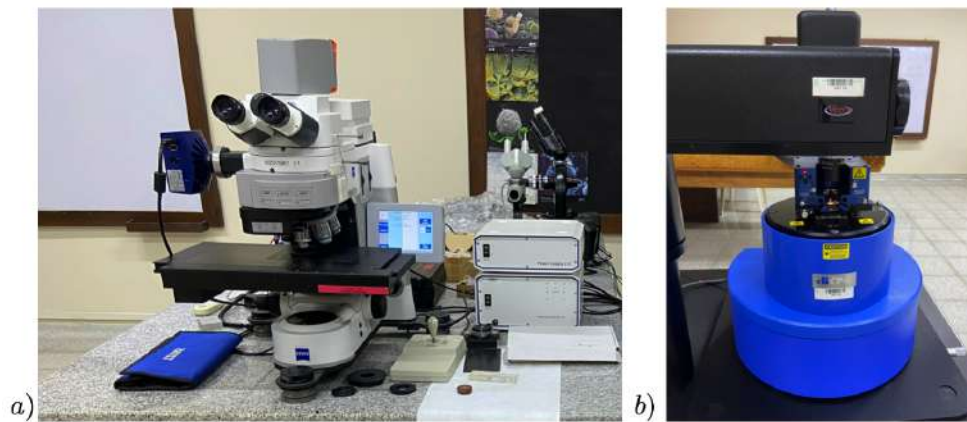


Figura 4.22: Equipos empleados para la medición del grosor de la película a) Microscopio Carl Zeiss y b) Microscopio de fuerza atómica, ambos equipos son parte del laboratorio de óptica y tratamiento de señales ubicado en el parque tecnológico en Guatiguará.

sustrato una película con grosor próxima al calculado para  $k \sim 1$ .

2. El proceso de crecimiento de la película tiene una débil repetibilidad - los mismos

modos tecnológicos forman una película de diferentes grosores 10- 40 [nm], lo que corresponde a cambios en la velocidad de crecimiento de la película en un rango muy amplio de  $8 \times 10^{-2}$  a 0,33 [nm/s].

3. Esta película, siempre tiene un grosor mucho menor de lo que predice el modelo analítico. En condiciones reales, se obtienen valores del coeficiente  $k$  mucho más prometedores que los previstos teóricamente (ecuación 4.15).

A continuación se presentan las razones por las cuales se puede obtener un valor pequeño y una variación significativa del factor  $k$ .

A partir del análisis de la energía y la composición iónica del flujo procedente del evaporador de arco de vacío, se sabe que el sustrato recibe un flujo totalmente ionizado cuyo componente principal tiene una energía de 40 [eV] aproximadamente y la energía iónica máxima es inferior a 100 [eV]. Obviamente, si el sustrato está a un potencial positivo por encima de +100 [eV], todos los componentes del flujo serán empujados fuera del sustrato.

La alta tensión negativa aplicada al sustrato durante la implantación se genera mediante un transformador elevador de impulsos (ver figura 4.23). La corriente de descarga que circula por la bobina primaria del transformador magnetiza el núcleo, pero para garantizar que funcione en el siguiente impulso, se hace pasar una corriente de desmagnetización por esta bobina (o bobinas adicionales que tienen enlaces ferromagnéticos con la bobina principal) del transformador durante la pausa entre impulsos. La corriente de desmagnetización fluye en sentido contrario a la corriente de impulso principal, es decir, el transformador genera una tensión de salida positiva durante la desmagnetización.

La amplitud de esta tensión de polarización puede estimarse a partir de la ley de conservación de la energía durante el ciclo de magnetización-desmagnetización del núcleo ferromagnético del transformador.

$$U_{impl} \times \tau = U_+ \left( \frac{1}{f} - \tau \right) = \mu\mu_0 H N A = B N A \quad (4.20)$$

donde  $U_{impl}$  es el alto voltaje de implantación (polarización) y  $\tau$  es la duración del impulso de implantación,  $U_+$  representa el voltaje positivo en el proceso de desmagnetización y  $f$  representa la frecuencia de los impulsos,  $B$  es la inducción magnética,  $H$  es la fuerza coercitiva,  $A$  es el área del núcleo,  $\mu$  y  $\mu_0$  son las permeabilidades magnéticas y  $N$  es el número de vueltas (espiras) de la bobina.

De esta forma, la amplitud de la tensión de salida en el transformador de remagnetización puede definirse como:

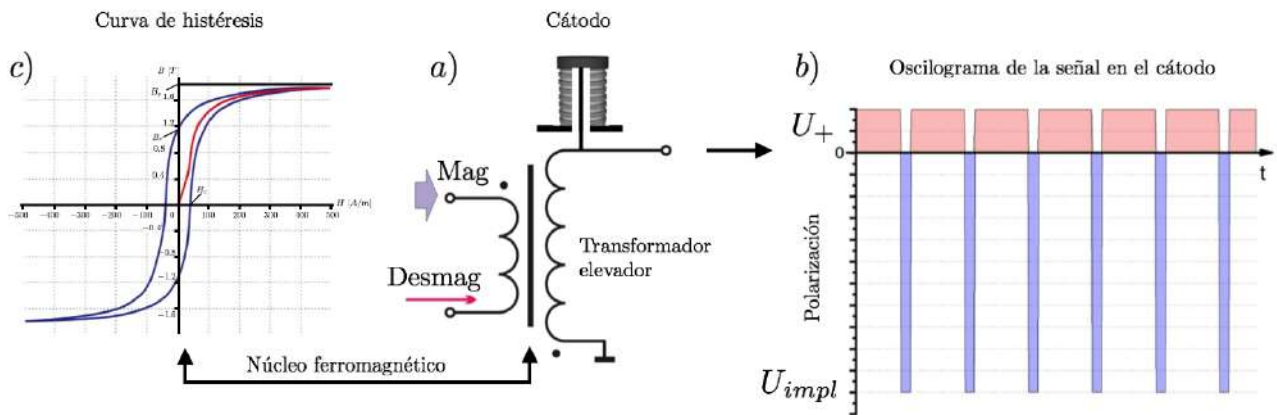


Figura 4.23: Representación ilustrativa del fenómeno de generación de la polarización positiva en el sustrato durante el proceso de implantación iónica, a) Transformador elevador conectado al cátodo, b) Representación de los modos de polarización obtenidos durante el tiempo de tratamiento y c) curva de histéresis de la magnetización en el núcleo del transformador elevador.

$$U_+ = U_{impl} \left( \frac{\tau}{\frac{1}{f} - \tau} \right) \quad (4.21)$$

Realizando los cálculos respectivos empleando la ecuación 4.21 se obtienen los valores para la amplitud de polarización positiva a la salida del transformador de alta tensión, que durante el proceso de desmagnetización puede superar los 100 [V] (ver tabla 4.4) necesarios y suficientes para repeler todo el flujo de iones que pueda estar dirigido hacia el sustrato. Vale la pena aclarar que es preferible operar con alta frecuencia ( $f \sim 30 - 60$  [Hz]) y con la máxima duración posible del pulso de alta tensión, ya que en este caso la tensión de polarización generada en el proceso de desmagnetización supera los 100 [V].

Parámetros	Frecuencia-voltaje	Frecuencia-voltaje	Frecuencia-voltaje
10[kV] - 400 [ $\mu s$ ]	15[Hz] - 60[V]	30[Hz] - 123[V]	60[Hz] - 246[V]
20[kV] - 250 [ $\mu s$ ]	15[Hz] - 75[V]	30[Hz] - 152[V]	60[Hz] - 304[V]

Tabla 4.4: Parámetros de entrada (voltaje [kV] y período [ $\mu s$ ]) para la obtención de la amplitud de polarización positiva [V] a la salida del transformador de alta tensión en función de la frecuencia aplicada [Hz].

La figura 4.24 muestra los resultados obtenidos para las mediciones de tensión de polarización generada en diferentes modos de procesamiento.

Cuando el sistema de descarga de alto voltaje para los procesos de implantación iónica

#### 4.5 ¿Por qué el factor “k” realizado en condiciones reales es mucho más bajo de lo esperado?

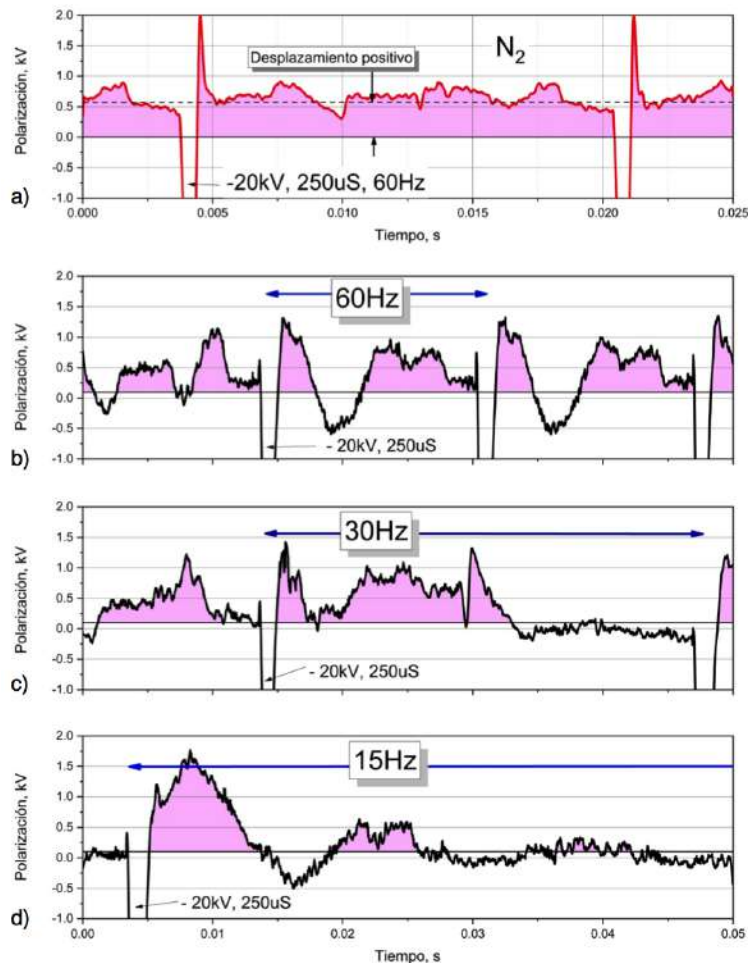


Figura 4.24: Voltaje de polarización aplicado al cátodo (que contiene los sustratos) durante los procesos de implantación iónica en atmósferas de nitrógeno (a) y durante procesos de descarga híbrida con un evaporador de arco al vacío a diferentes velocidades de repetición de pulsos de alta tensión (b, c y d).

funciona de forma independiente (sin la descarga de arco eléctrico para la generación de vapor metálico) en atmósferas de nitrógeno, se observa claramente que durante la pausa entre impulsos de alta tensión, la tensión de polarización es siempre positiva (figura 4.24a). Sin embargo, en el caso de un funcionamiento simultáneo de la descarga de alto voltaje y la descarga de arco eléctrico (descarga híbrida) durante la pausa entre pulsos de alta tensión el voltaje de polarización presenta inestabilidades y durante una parte significativa del tiempo puede llegar a voltajes considerablemente inferiores a los 100 [V] requeridos (figura 4.24b, c y d) e incluso alcanzar valores negativos, es decir, actuando como un colector de iones. La razón por la cual sucede este fenómeno es debido a que en la descarga híbrida el cátodo para los procesos de implantación iónica forma parte del ánodo de la descarga de arco eléctrico.

Para este caso, el potencial aplicado a los sustratos está determinado no sólo por el proceso de desmagnetización del transformador, sino también por la corriente que le puede llegar desde la zona anódica de la descarga de arco eléctrico. El equilibrio de las corrientes en la base del sustrato determina su potencial. Dado que el proceso de funcionamiento de la descarga de arco eléctrico en vacío es esporádico, asociado al movimiento de las manchas catódicas, es de esperarse que el equilibrio entre las corrientes varíe de manera significativa en cada momento.

Durante una parte significativa del tiempo en el intervalo entre los pulsos de alto voltaje, el sustrato está bajo un potencial que crea una barrera a la llegada de los iones metálicos a su superficie, lo que determina el bajo valor del factor  $k$ . Al mismo tiempo, este voltaje de polarización es inestable, por lo cual no es fácil lograr una buena repetibilidad del grosor de la película formada (factor  $k$ ) durante el procesamiento, incluso en los mismo modos de operación.

El siguiente desafío en el desarrollo de esta tecnología consistió en mejorar el sistema de suministro de energía para proporcionar un voltaje de barrera positivo estable durante cada pausa entre los pulsos de alto voltaje.

Para comprender los mecanismos que conducen a tal efecto y desarrollar las recomendaciones para crear condiciones las óptimas para la formación de interfaces por implantación iónica (reducción máxima del coeficiente  $k$ ), se llevaron a cabo estudios y análisis adicionales.

Para conseguir coeficientes  $k$  bajos, se propuso incluir una potente fuente de polarización positiva en la ruptura del circuito de masa del transformador, lo que garantizaría una polarización positiva en las muestras procesadas durante la pausa entre impulsos negativos de alta tensión. En la figura 4.25 se presenta un esquema avanzado de suministro de polarización de alta tensión para la formación de la interfaz mediante la implantación iónica, adicionalmente se realiza una representación de las señales distintivas para el caso de un voltaje de polarización bipolar (con una fuente adicional de tensión positiva), un voltaje de polarización negativa pulsado de alta tensión y un voltaje de polarización positiva constante.

En la figura 4.26 se puede observar la señal registrada de polarización bipolar aplicada al sustrato, como se comentó anteriormente.

## **4.6 Estudio de la interfaz “película-sustrato” por el método de indentación Knoop**

Los métodos de indentación se utilizan desde hace más de 200 años para evaluar las propiedades físicas y mecánicas de los materiales en la industria y la investigación. Estos

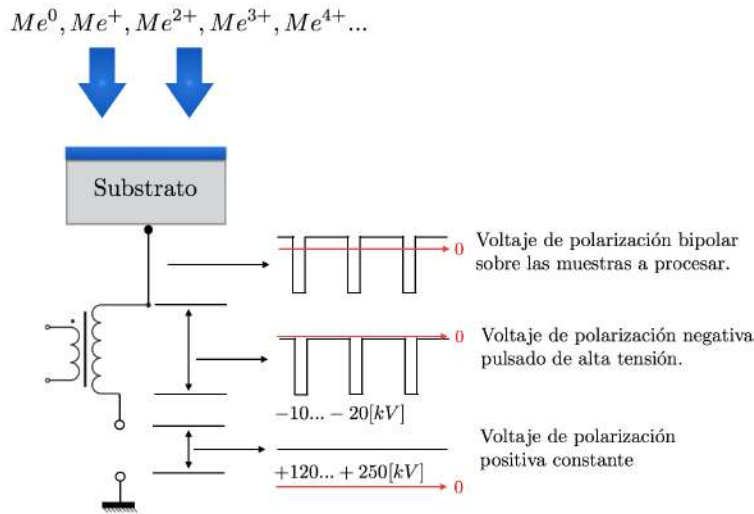


Figura 4.25: Esquema avanzado de suministro de polarización bipolar de alta tensión al sustrato para la formación de la interfaz mediante la implantación iónica.

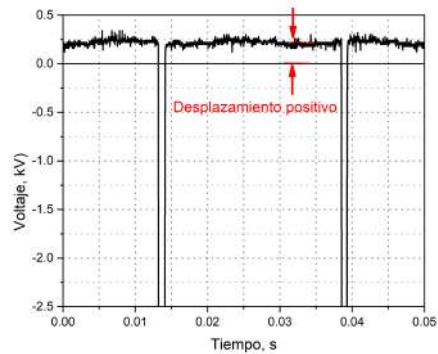


Figura 4.26: Señal de voltaje de polarización bipolar aplicado al sustrato, se puede apreciar que para este caso no se tiene potencial cero entre pulsos.

métodos se basan en la deformación no reversible de una superficie por un penetrador de geometría conocida bajo una carga controlada. Tanto la dureza de la superficie como su dependencia de la profundidad pueden estimarse a partir de la indentación basándose en modelos teórico-experimentales. Las metodologías avanzadas de esta inspección destructiva permiten evaluar las propiedades plásticas de la superficie y su resistencia a la fractura [65].

Hasta la fecha, estos métodos se están desarrollando activamente, incluso para la evaluación de las propiedades superficiales de los materiales en el rango nanométrico, pero también existe un debate en curso sobre la aplicabilidad de los modelos, especialmente los relacionados con las propiedades plásticas superficiales, como los de la norma ISO 14577 [66, 67].

Los modelos del comportamiento de un sistema estratificado formado por un sustrato recubierto son obviamente más complejos que en el caso de una superficie simple. En estos modelos, se supone que la fuerza del penetrador se transmite al sustrato a través de la película. Para pequeñas profundidades de penetración, la deformación plástica y no plástica del sistema viene determinada por el módulo de Young del recubrimiento y su dureza. Buckle H. propuso una “regla empírica” en la cual recomienda que la indentación no sea superior a  $1/10$  del espesor de la película para evitar la influencia del sustrato en el proceso de la medición [68]

A medida que penetra el indentador en el recubrimiento, aumenta la influencia del sustrato, y la dureza resultante depende de un gran número de factores relacionados tanto con la relación entre las propiedades de cada uno de los componentes que forman el laminado como con las características de su interfaz: estructura de la interfaz, energías superficiales y propiedades de adhesión, tensiones internas, macrodefectos y defectos de la estructura cristalina, segregación superficial y efectos de interdifusión, etc. Se han desarrollado diversos modelos teóricos y experimentales [69, 70]

Para evaluar y predecir la dureza resultante en el sistema laminar película-sustrato, en el que las propiedades físicas y mecánicas de cada componente se conocen por separado, pero, desafortunadamente, aún no se han desarrollado modelos generales que permitan realizar análisis cualitativos y cuantitativos teniendo en cuenta la influencia del límite entre capas. Sin embargo, los estudios realizados en este trabajo han demostrado que existe una dependencia de los modos de procesamiento, lo que nos permite dar una evaluación cualitativa de la interfaz formada y de su fuerza de adhesión y extraer algunas conclusiones.

Para evaluar la influencia de la estructura de la interfaz en las propiedades de adherencia de la película, es importante cumplir la condición de que las dimensiones de la zona de indentación superen las dimensiones características del cristalito, lo que se ilustra en la figura 4.27.

Los ensayos de dureza Knoop son ampliamente utilizados para analizar la dureza de las películas delgadas modificadas mediante la implantación iónica [71, 72]. Este método, como se describe en la norma ASTM [73], proporciona una forma de evaluar integralmente las propiedades superficiales. Además, gracias al ángulo considerable de la punta del indentador, es eficaz para analizar capas formadas a una profundidad superficial reducida. Para más detalles sobre la implantación iónica y su relación con la dureza Knoop, se puede consultar el Apéndice en la sección D3.

Desafortunadamente, todavía no se han creado modelos que permitan un análisis cuantitativo de la interfaz basado en dicho enfoque. Pero los estudios han demostrado que existe una dependencia de los modos de procesamiento, lo que permite realizar evaluaciones cualitativas y sacar algunas conclusiones.

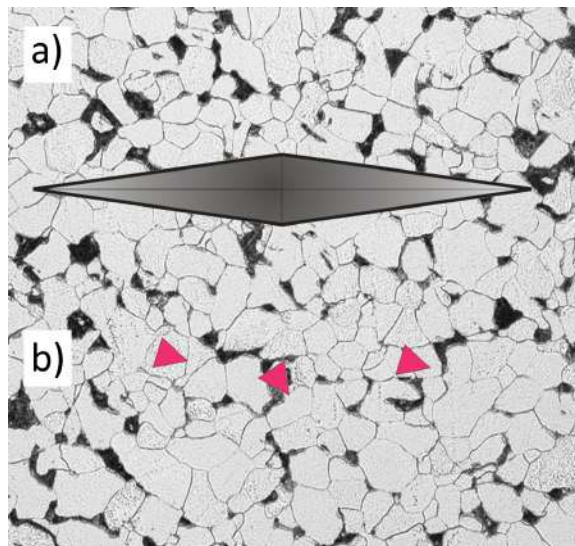


Figura 4.27: Representación de la huella obtenida por el ensayo de dureza Knoop y nanoindentación. a) El área de la huella lateral debe superar el tamaño característico de los cristalitos de la superficie (30-100 [nm]) para obtener una caracterización integral de la superficie, b) Incertidumbre en la localización en ensayos de nanoindentación. El punto de medición puede caer en el cristalito, en el límite intergranular o en la impureza entre los límites de grano.

En este ciclo de estudio, se utilizaron muestras de acero pulido AISI 4140 con dimensiones (diámetro  $\varnothing$  12 [mm] y altura de 4 [mm]). El pulido se llevó a cabo en un equipo TABER y la superficie de las muestras se perfiló mediante lijados sucesivos con papel de coridón de grado 2500, seguido de un acabado superficial con pasta de pulido de diamante con tamaño de grano 10 [ $\mu$ m]. Finalmente la etapa de pulido se cierra con el empleo de pasta submicrónica. Las muestras se procesaron utilizando los tres modos descritos anteriormente (véase sección 4.4). La principal diferencia fue que se formó una película de titanio con un grosor de 100 [nm] en la superficie.

Las mediciones de micro y nanodureza se realizaron en el equipo BrukerTribolab con un indentador KNOOP siguiendo los métodos recomendados por la ASTM E92-17 [74]. Antes de las mediciones, el recorrido óptico y los sensores del equipo se calibraron utilizando estándares de dureza. Las mediciones se realizaron con varias cargas de indentación que iban desde 0,1471 [N] a 9,807 [N]. En la figura 4.28 se muestra un ejemplo de los patrones del indentador a diferentes cargas. Para cada carga, se realizaron mediciones de al menos 7 repeticiones en diferentes puntos de la superficie para mejorar la precisión en el proceso de medición reduciendo la influencia de errores aleatorios en los resultados. La figura 4.29 muestra los resultados de las pruebas realizadas.

Las curvas de dureza se trazan en función de la profundidad de penetración del indentador en el sistema “película-sustrato”. Para medir la microdureza Knoop, la profundidad

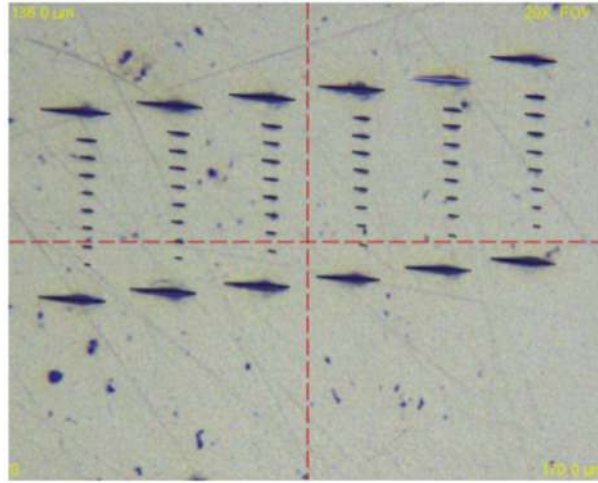


Figura 4.28: Secuencia de patrones a diferentes cargas en el indentador Knoop.

de penetración se define cómo  $h_{Knoop} = 0,033D_{Knoop}$ , donde  $D_{Knoop}$  es la diagonal básica de la pirámide de diamante Knoop. En este caso se obtiene que la microdureza del sustrato de acero es aproximadamente HK430 para todas las muestras.

Como se observa en la figura 4.29, la dureza de las películas obtenidas aplicando bias (tanto de corriente continua como de alta tensión de impulso) - muestras 1 y 2 - es mayor que la dureza de la película depositada con bias cero (muestra 3, línea roja). Esto se debe a que en este último caso se forma un revestimiento con una estructura más porosa.

A medida que el indentador se acerca a la interfaz, la dinámica de la dureza cambia. En la muestra 3 (línea roja) hay un máximo local de dureza cuya profundidad corresponde al espesor de la película depositada. Se puede pensar que en este caso no se forma una interfaz confiable y el sistema se comporta como dos láminas planas sin unión mecánica, hipótesis respaldada por la deformación libre de la película al indentar con la pirámide de Vickers (Figura 4.30). Finalmente, con cargas elevadas que nivelan la influencia de la interfaz y la película, las curvas de dureza convergen al valor de dureza estándar de este acero (HK430) medido en el equipo Bruker.

La tensión de deformación que se produce en la zona de interfaz perpendicular a la superficie supera la resistencia adhesiva del revestimiento a sustrato. Al mismo tiempo, la película de titanio demuestra una gran plasticidad y prácticamente no se agrieta a un nivel de deformación tan elevado. Este hecho ilustra por qué, cuando se forman recubrimientos endurecedores cerámicos basados en cerámicas de nitruro, carburo y óxido, se utiliza una capa de titanio dúctil como capa intermedia entre el sustrato y el recubrimiento endurecedor, que puede amortiguar tanto las tensiones internas que surgen debido a las diferentes propiedades físicas y mecánicas (por ejemplo, coeficiente de expansión térmica) en el sistema “película endurecedora-sustrato” como las cargas de choque externas asociadas al trabajo en la herramienta.

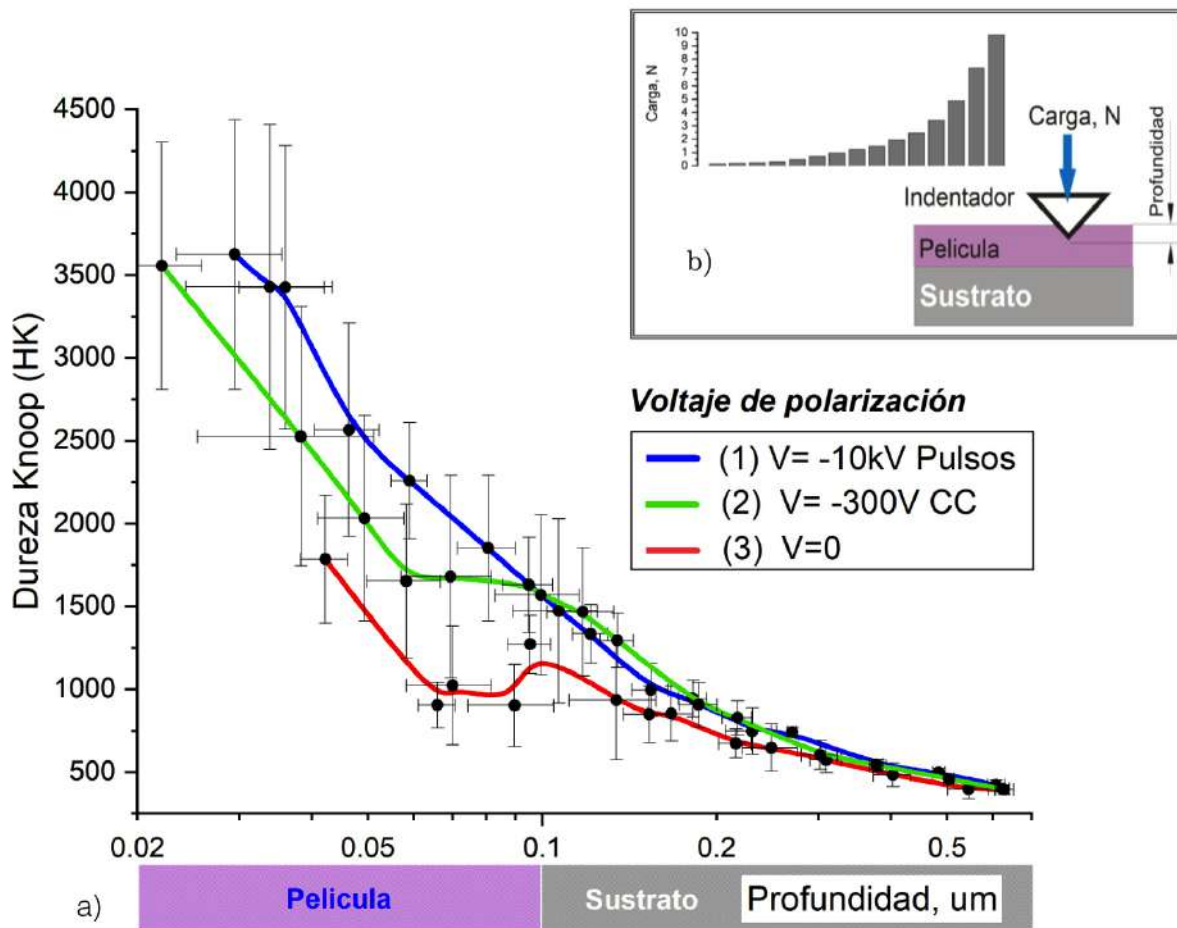


Figura 4.29: a) Dependencia de la microdureza Knoop en la profundidad de penetración del indentador en el sistema película-sustrato y b) diagrama explicativo de las mediciones.

La pendiente del cambio de dureza promedio de las muestras procesadas en el régimen 2 (línea verde en la figura 4.29) no presenta modificaciones a profundidades de penetración inferiores a 60 [nm]. Mediante la realización de la hipótesis nula a través del test ANOVA (con un factor  $p > 0,05$ ) para profundidades en el intervalo de 60 a 110 [nm] se puede afirmar que la dureza promedio se mantiene aproximadamente constante, variando de suavemente de HK1700 a HK1500 comparado con su dispersión.

Esta estabilidad en la dureza se ha evaluado gracias al poder de resolución de la microscopía óptica (1  $\mu\text{m}$  para oculares de 100X). Mediante esta técnica, es posible calcular la profundidad de penetración al realizar las pruebas de micro dureza Knoop. Esto se debe a que se satisface la relación  $h_{Knoop} = 0,033D_{Knoop}$ , lo que permite determinar profundidades de hasta 30 [nm].

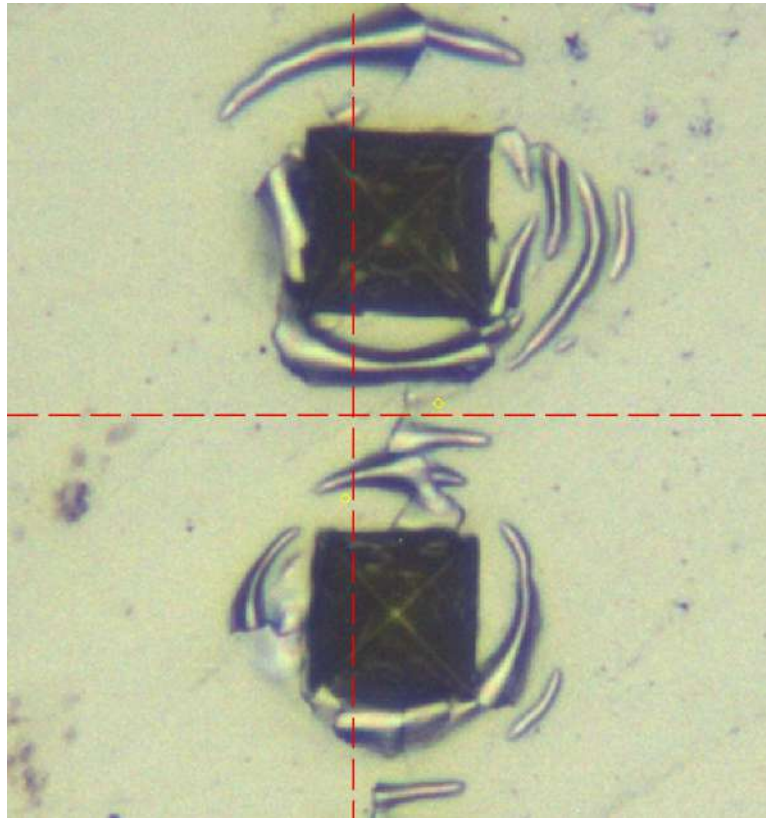


Figura 4.30: Deformación de una película delgada de titanio obtenida en el modo 1 por indentación Vickers. Las tensiones internas que se propagan radialmente desde la zona de indentación a través del sistema “ película-sustrato ” generan una fuerza suficiente para desprender la película del sustrato.

La curva de microdureza de la muestra 1 (línea azul) no presenta rasgos pronunciados y su comportamiento es el típico de la microdureza de un material sólido homogéneo. Esto indica que en este caso el sistema película-sustrato funciona como un sistema único, lo que es evidencia de una interfaz de alta calidad formada entre el recubrimiento y el sustrato. El perfil suave y continuo de la curva de dureza sugiere que no existen discontinuidades compositivas o mecánicas entre la película y el sustrato. Por lo tanto, se puede inferir que se genera una interfaz tipo X con una transición progresiva entre los materiales.

## 4.7 Investigación de la estructura de la interfaz obtenida por implantación de un flujo generado por un evaporador con un cátodo de Ti-B

Anteriormente, en el capítulo III, en la sección 3.1 se analizó la posibilidad de obtener la interfaz tipo W mediante el proceso de implantación iónica y se sugirió que el enfoque más prometedor fue el de utilizar la implantación simultánea de dos componentes de elementos con una gran diferencia de peso (ver figura 3.4 perfil de la curva 5). Por supuesto, es deseable que ambos elementos formen fuertes enlaces químicos con los átomos del sustrato y puedan también formar fases incrustadas reforzantes. El  $TiB_2$  se ha propuesto como un material para formar una interfaz de este tipo. A continuación se presentan los datos experimentales del estudio de la formación de una interfaz mediante la implantación iónica con un fundente de dos componentes titanio y boro.

### 4.7.1. Preparación de la muestra y formación de la interfaz

Se utilizó una muestra pulida monocristalina de silicio. Antes del tratamiento, la muestra se calentó en un plasma de descarga luminosa de argón hasta aproximadamente 250 [°C] ( $U=400$  [V],  $p=240$  [Pa]), luego se evacuó el argón y se encendió el evaporador de vacío que trabajó con un blanco de  $Ti - B$  a una corriente de 170 [A]. Con un retardo mínimo se puso en marcha la implantación iónica (tensión 10 [kV], duración 250 [ $\mu s$ ] y tasa de repetición 30 [Hz]). La muestra se trató durante 20 minutos y se enfrió en una cámara de vacío. Tras la implantación, la muestra se examinó mediante  $TEM + FIB$ .

### 4.7.2. Descripción del equipo de diagnóstico por corte transversal.

El uso de la focalización de un haz de iones (FIB) para la extracción de secciones laminares y posterior estudio en microscopía electrónica por transmisión se viene realizando desde hace tres décadas [75]. La implementación del FIB permite seleccionar áreas en el plano del espécimen con gran precisión para la posterior extracción de láminas perpendiculares a la superficie, el transporte y montaje del fragmento extraído se logra mediante el uso del micromanipulador. Esta habilidad para remover material con alta precisión en lugares específicos también lo hace una herramienta ideal empleada en otras técnicas en microscopía [76–80] incluyendo la microscopía por transmisión electrónica (TEM). Actualmente la implementación de un doble cañón de haz focalizado (uno para iones y otro para electrones) en un mismo microscopio (DB-FIB) ha permitido mayor flexibilidad en la preparación de muestras TEM las cuales a su vez han conducido

#### 4.7 Investigación de la estructura de la interfaz obtenida por implantación de un flujo generado por un evaporador con un cátodo de Ti-B 87

al desarrollo de otras técnicas de preparación [80–82] y la obtención de imágenes de calidad superior a las obtenidas mediante la microscopia de barrido electrónico (SEM).

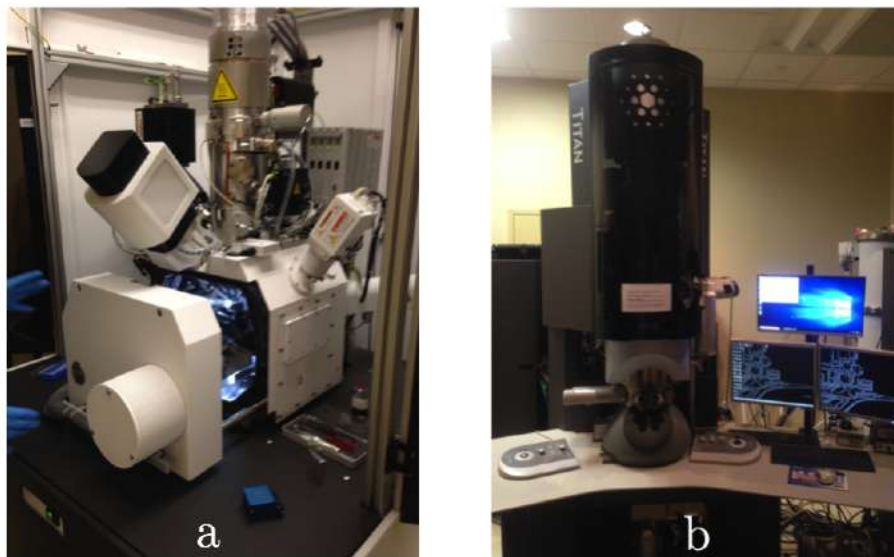


Figura 4.31: Laboratorio de microscopía electrónica avanzada de la Universidad de Notre Dame (USA): a) Equipo Helios G4 UX Dual Beam FIB (FEI) y b) Equipo Titan 80-300 TEM (FEI)

A continuación se presenta el tratamiento bajo microscopia electrónica (Helios G4 UX Dual Beam FIB y Titan TEM, ver figura 4.32 ) para observar el perfil de implantación en una lámina de silicio que fue sometida a una descarga de 10 [kV] con iones de boro y titanio.

##### 4.7.3. Resultados del estudio de las secciones transversales

La estructura de la muestra estudiada se presenta en la figura 4.33. Para implementar los procesos de grabado por FIB en su superficie se aplicaron las capas de servicio, que están marcadas en la figura 4.33a. El corte transversal muestra claramente tres zonas características: el sustrato, la película y la interfaz entre ambos. Podemos ver que, a diferencia de las muestras anteriores, aquí se ha formado una película de 100 [nm] aproximadamente, lo que significa que durante el proceso de implantación la tensión de polaridad positiva no fue suficiente para repeler todo el flujo entrante ( $k_{TiB} \gg k_{Ti}$ ) en la pausa entre los pulsos de alta tensión. Esto debería dar lugar a una dosis subestimada de átomos implantados en el sustrato, es decir, cabe esperar profundidades menores en el perfil de distribución de los átomos implantados de diferentes masas como se presentó en la sección 4.3 figura 4.12.

Se utilizó la difracción electrónica de área seleccionada (Selected Area Electron Di-

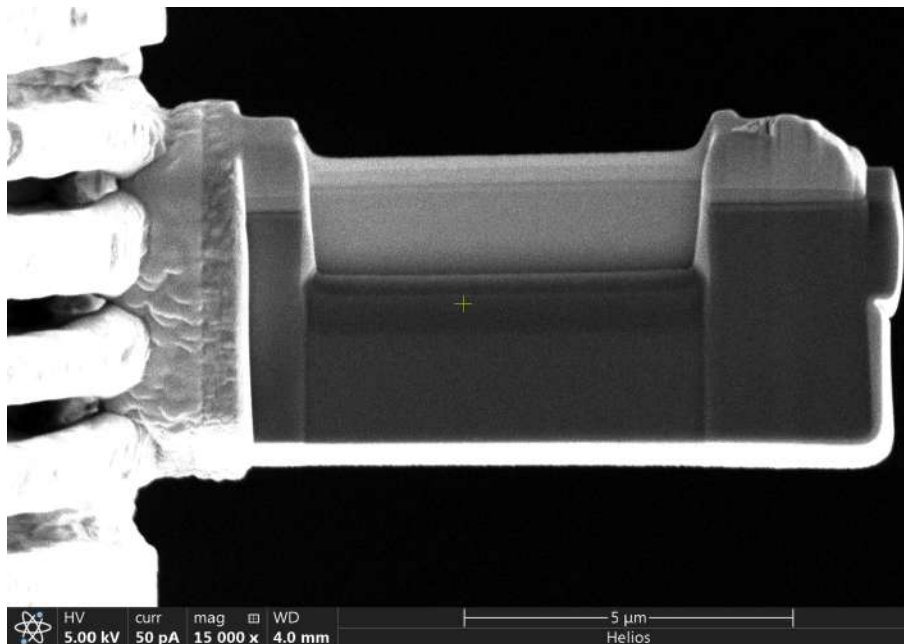


Figura 4.32: Muestra laminar del sustrato obtenida con el equipo Helios G4 UX Dual Beam FIB para la realización del diagnóstico de composición.

fraccion - SAED) para estimar la estructura cristalina y el grado de cristalinidad de estas zonas principales. Se sabe que este diagnóstico tiene una resolución espacial mínima posible (tamaño de haz) de 100 [nm] [83, 84]. Esto limita la capacidad de investigar la zona de la interfaz, ya que su tamaño es notablemente menor, pero se han investigado las zonas del sustrato y de la película. La figura 4.33b muestra un patrón de difracción distinto de la zona del sustrato que corresponde a la red recíproca del silicio monocristalino.

La impresión de difracción de la película (ver figura 4.33c) corresponde al estado policristalino de la capa, con signos de texturización (crecimiento direccional de los cristalitas). No es posible identificar la composición de fases en la película a partir del difractograma, excepto por la presencia de silicio cristalino (los picos de difracción están marcados con flechas rojas en la figura 4.33c). El silicio conserva su simetría reticular original, pero las distancias interplanares están muy distorsionadas, posiblemente influidas por el límite de la película - la zona interfacial, donde los átomos incrustados deforman la estructura espacial del cristal.

La técnica HAADF (High Angle Annular Dark Field) permite estimar la distribución lateral de los elementos en la hendidura transversal. La figura 4.34 muestra una imagen compuesta de la sección transversal de la película fina, las imágenes siguientes corresponden a la distribución de los elementos en esta zona. Se detectan titanio Ti, boro B, oxígeno O y carbono C en el sustrato de silicio Si. A partir de estos datos, los perfiles de distribución media de estos elementos se representan en la figura 4.35. Se registra

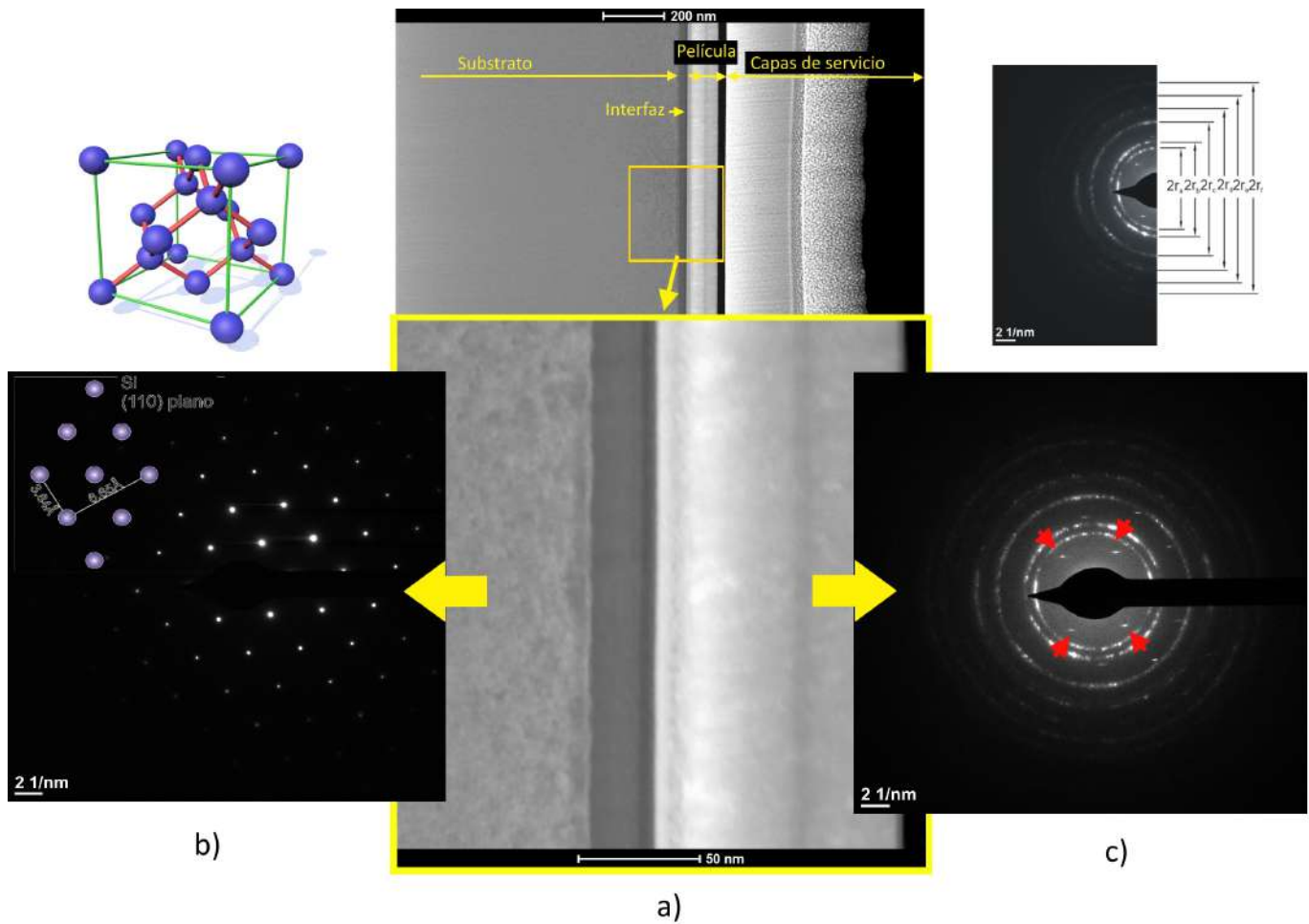


Figura 4.33: a) Estructura de la sección transversal, b) resultados de la estructura cristalina del sustrato y c) película por difracción electrónica SAED.

una distribución de profundidad no monótona del silicio. Se identifican dos picos - un pico asociado al boro incrustado y un pico de titanio menos marcado, con una distancia entre ellos de 18 [nm] - consistente con lo calculado anteriormente en el programa SRIM. Potencialmente, el enfoque utilizado en el análisis del problema resultó ser el adecuado. La implantación de un flujo de masa de dos componentes permite la creación de una interfaz de tipo W o también denominada “candado”.

Se destaca la presencia de notables concentraciones de silicio de alrededor del 5% en el espesor de la película pulverizada (distancia de 350-450 [nm]). Esto sólo es posible si hay un flujo de átomos de silicio retrodispersados, lo que indica una alta dosis de haz de iones de alta energía que entra en el sustrato durante la formación de la interfaz. La interfaz está formada por contraflujos de átomos: titanio y boro implantados y silicio retropulverizado.

La composición de los elementos presentes en la película es cercana al diboruro de

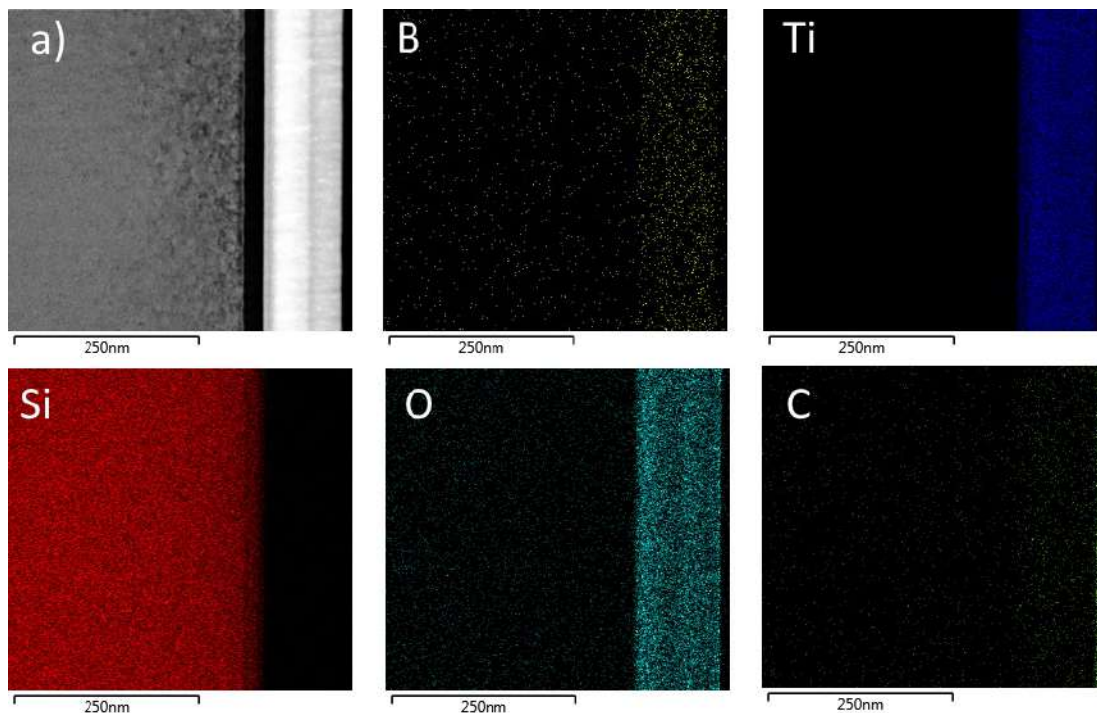


Figura 4.34: a) Muestra de estudio y distribución de los elementos en la composición de la muestra (B, Ti, Si, O y C) en la sección transversal, obtenidas con el equipo Titan 80-300 (FEI).

titanio ( $Ti : B = 1 : 2$ , ver figura 4.35), pero no se detectan picos de esta fase confirmados por difracción de electrones, lo que también puede deberse a una importante deformación de la red de los cristalitas ultradispersos. A partir de los perfiles de distribución de los elementos resultantes en el sustrato, se puede estimar que la anchura de la interfaz es de 50 [nm] como se observa en la figura 4.35 (parte superior), lo cual constituye un resultado significativo para la formación de una interfaz ampliada.

Con el equipo de TEM se obtiene la resolución de la estructura a nivel atómico. La figura 4.36 muestra los resultados de un estudio de alta resolución de la superficie de la película fina. Las zonas investigadas se muestran en la figura 4.36a. Se puede observar (en la figura 4.36b) que la película está formada en gran parte por cristalitas que crecen a lo largo de la normal a la superficie (lo contrario el flujo  $Ti$  y  $B$  entrante), aunque también se registran otras direcciones. Las dimensiones de los cristalitas se estiman en 7 – 15 [nm]. En algunos casos, la estructura de los cristalitas se aproxima a la del diboruro de titanio [85, 86].

La estructura del sustrato corresponde (figura 4.36c) al plano cristalino (110) del silicio. En la zona de la interfaz, en el límite donde la concentración de boro es apreciable pero aparentemente no suficiente para suprimir la influencia del sustrato, la red cristalina de silicio “traduce” su simetría a los átomos de boro. Tal vez se forme una solución de

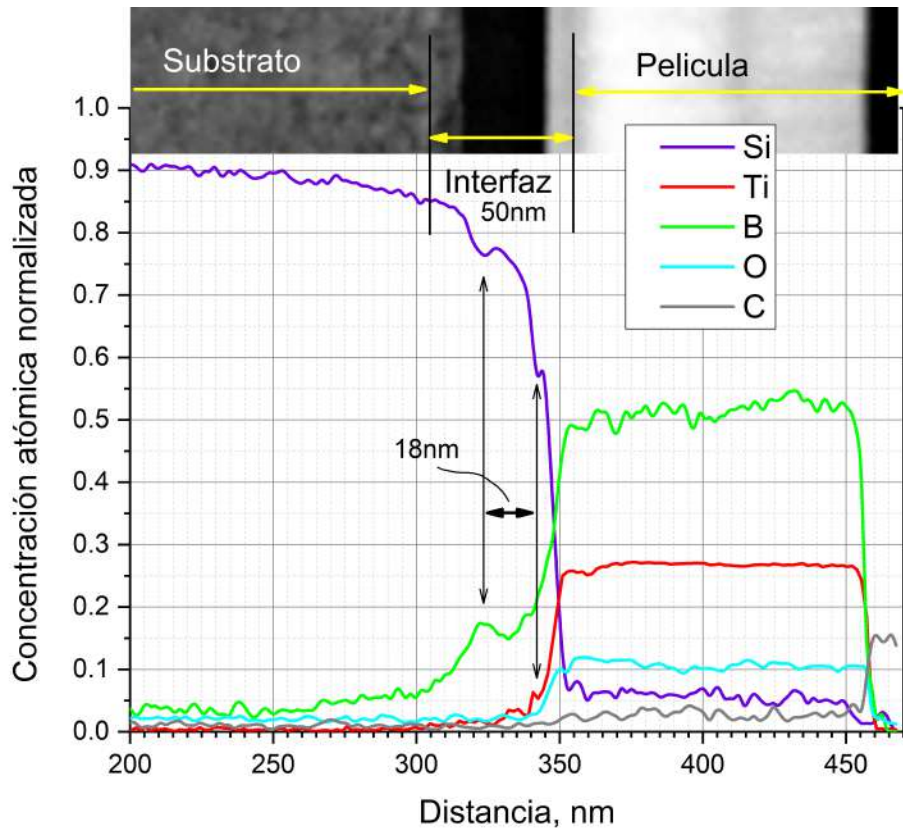


Figura 4.35: Perfiles de distribución de los elementos  $Si$ ,  $Ti$ ,  $B$ ,  $O$  y  $C$  a lo largo de la sección transversal de la muestra obtenidos mediante HAADF-STEM. Se observa una distribución no monótona con dos picos de concentración asociados al  $B$  y  $Ti$  implantados, separados por  $\sim 18$  [nm]. Se detecta un 5% de  $Si$  retrodispersado en la película (350-450 [nm]). El ancho estimado de la interfaz es de 50 [nm] como se observa en la parte superior.

incrustación [85].

A medida que nos alejamos del silicio libre de defectos (figura 4.36d), la capa de átomos incrustados se amorfiza: no se registran regiones con una estructura ordenada. Además, esta “zona amorfizada” consta de dos regiones con tamaños de átomos visualmente diferentes ( $R_B = 98$  [pm],  $R_{Ti} = 147$  [pm]). A la zona en la que el sustrato dicta su orden a los átomos de boro le sigue una región de aproximadamente 18 [nm] de ancho en la que predominan los átomos de boro desordenados, lo que se confirma en el perfil de la figura 4.35. Un aumento brusco de la concentración de titanio no da lugar a un “orden” en la distribución atómica, a pesar de la presencia de suficiente Ti y B para formar uniones estequiométricas. Sólo cuando la concentración de silicio desciende hasta aproximadamente el 5%, surgen estructuras periódicas en la película.

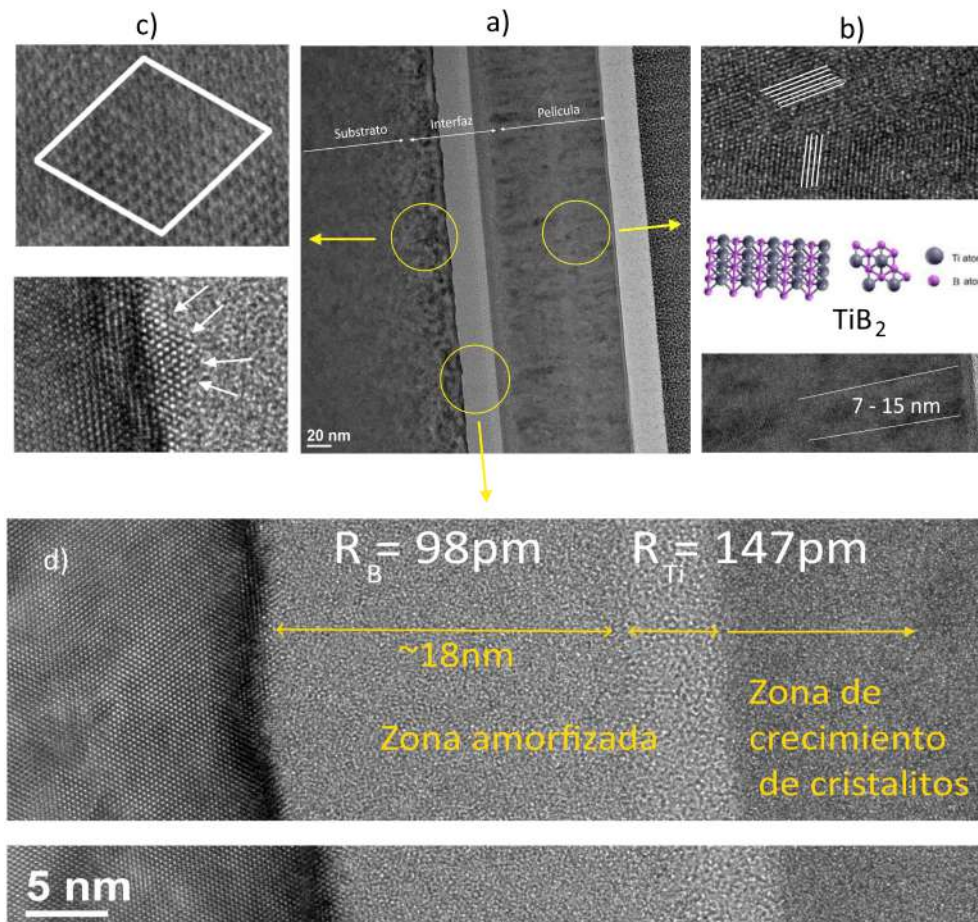


Figura 4.36: Imágenes por microscopía TEM de las estructuras de interfaz con resolución a nivel atómico (a): estructuras columnares que forman en película (b); frontera silicio-titanio-boro (c); zona amorfizada en interfaz (d).

El análisis de una sección transversal de una muestra con una interfaz formada por la implantación de iones de dos componentes de diferente masa demostró experimentalmente que se puede formar una interfaz “no monótona” con una anchura de hasta 50[nm].

# CAPÍTULO 5

---

---

## Modelado numérico del perfil de distribución de iones de circonio implantados en sustrato de silicio

---

---

### 5.1 Metodología del cálculo del tipo de interfaz producida por el método de implantación iónica

Al desarrollar nuevos métodos para la creación del tipo de interfaz como elemento básico en los recubrimientos avanzados, como es el caso de los recubrimientos con estructura modulada artificialmente, se hace necesario la implementación de una herramienta computacional para modelizar el proceso de formación y predecir la estructura de la interfaz.

Anteriormente, en el capítulo 3, se utilizó el programa TRIM del paquete de software de cálculo SRIM para evaluar la posible estructura de la interfaz. También se propuso un método para calcular la interfaz de manera más aproximada teniendo en cuenta los datos experimentales. La buena correlación de los datos calculados con los experimentales permitió desarrollar una metodología para modelizar la interfaz a partir de la experiencia adquirida.

La metodología se basa en el uso del programa TRIM, de libre distribución y amplio uso, como principal herramienta de cálculo, que mediante el método Monte Carlo permite simular el desarrollo de cascadas de colisiones atómicas y los procesos de frenado acelerado de partículas en un cuerpo sólido de densidad conocida. Además, el programa permite calcular los coeficientes de sputtering superficial y estimar las concentraciones de átomos del sustrato desplazados por la radiación.

El programa TRIM no tiene en cuenta el aumento de la densidad del sustrato durante el proceso de implantación, lo que se justifica desde el punto de vista de la utilización de esta herramienta para estudiar los procesos en la tecnología de los semiconductores, donde se habla de la dosis de implantación al nivel de  $10^{15} - 10^{16}$  átomos/cm<sup>2</sup>. Cuando se crea la interfaz, la concentración de átomos incrustados alcanza decenas de átomos por ciento, lo que corresponde a una dosis de implantación de  $10^{17} - 10^{18}$  átomos/cm<sup>2</sup>. Esto significa que es necesario modificar considerablemente los algoritmos empleados de este programa.

La metodología del cálculo del tipo de interfaz ancha obtenida durante el proceso de implantación iónica de vapores de materiales ionizados generados por arco de vacío incluye las siguientes etapas:

1. Investigación de la energía, composición iónica y de componentes del flujo de material generado por el evaporador de vacío.
2. A partir de las características experimentales voltio-ampéricas del proceso de implantación iónica, se crea una tabla que describe la composición energética, cuantitativa y de los componentes de las partículas implantadas para un flujo dado procedente del evaporador.
3. Esta tabla experimental del flujo implantado constituye la base de cálculo del programa TRIM. En la fase inicial de la modelización, se selecciona la composición elemental del sustrato. En este trabajo, se ha utilizado el silicio monocristalino como sustrato modelo.
4. La totalidad del flujo (toda la dosis implantada) suministrada al sustrato se divide en varios ciclos de simulación. Los trabajos prácticos han demostrado que es recomendable dividir el flujo en al menos 4 porciones. Es decir, para una dosis total de  $4 \times 10^{17}$  átomos/cm<sup>2</sup> - la dosis recomendada para el cálculo de la simulación en cada paso es de  $1 \times 10^{17}$  átomos/cm<sup>2</sup>. Utilizando la tabla experimental para el flujo implantado, el software calcula el perfil de distribución de los átomos incrustados, los coeficientes de sputtering realizados en el proceso y el daño por radiación.
5. El perfil de distribución de los elementos obtenidos en el sustrato se convierte en una estructura multicapa con un cambio escalonado en la densidad (concentración de elementos) manteniendo la dosis total embebida.

6. Teniendo en cuenta el coeficiente de atomización calculado, una parte de la capa superficial se excluye del cálculo en la etapa siguiente. Es posible tener en cuenta otros procesos, cómo por ejemplo, los procesos de daño por radiación. También es posible en esta etapa tener en cuenta el crecimiento de la película en la superficie introduciendo una capa superficial adicional basada en datos experimentales, como se realizó y discutió en la sección 4.3.
7. El sustrato con la estructura multicapa formada se trata con la siguiente porción de flujo iónico. Basándose en los resultados de la modelización, el perfil de distribución obtenido de los elementos incrustados en el sustrato se transforma en la siguiente estructura multicapa con el correspondiente contenido de elementos en cada capa. En otras palabras, se repite el paso 5 de esta técnica. Este ciclo finaliza cuando se alcanza la dosis implantable calculada deseada.

A continuación se presenta la aplicación de esta técnica calculada para la formación del tipo de interfaz en el proceso de implantación de circonio.

## 5.2 Montaje experimental

El proceso de implantación se lleva a cabo mediante la tecnología de implantación iónica asistida por plasma. Se implementa un modo de operación con pulsos de alto voltaje suficientemente cortos, para lo cual es necesario tener en cuenta el cambio en la amplitud del voltaje durante la aplicación del pulso. Una descarga de alto voltaje se enciende en un plasma metálico, que está formado por un evaporador de arco de vacío y que se caracteriza por la presencia de una gran fracción de iones con carga múltiple. Estas dos características excluyen la posibilidad de utilizar el supuesto de monocromaticidad del flujo de energía que ingresa al sustrato. Por lo tanto, con base a los datos experimentales, se ha preparado un archivo que describe el flujo real, que se utiliza para el cálculo en el programa SRIM.

Durante la formación del perfil de distribución del elemento tienen lugar tres procesos que compiten entre sí: 1. la implantación iónica real, 2. el crecimiento de una película delgada bajo deposición de vapor sobre la superficie y 3. la pulverización de la superficie que contiene los átomos ya implantados y una película en crecimiento. En esta etapa, consideramos los algoritmos para calcular el perfil de distribución de los iones bajo los procesos de implantación y pulverización en el sustrato de silicio, es decir, suponiendo sólo la formación de capas por debajo de la superficie del sustrato.

En la cámara de descargas y a presiones de alto vacío ( $1 [mPa]$ ) a través de la descarga de arco eléctrico se genera un flujo de vapor metálico que ingresa restringidamente por

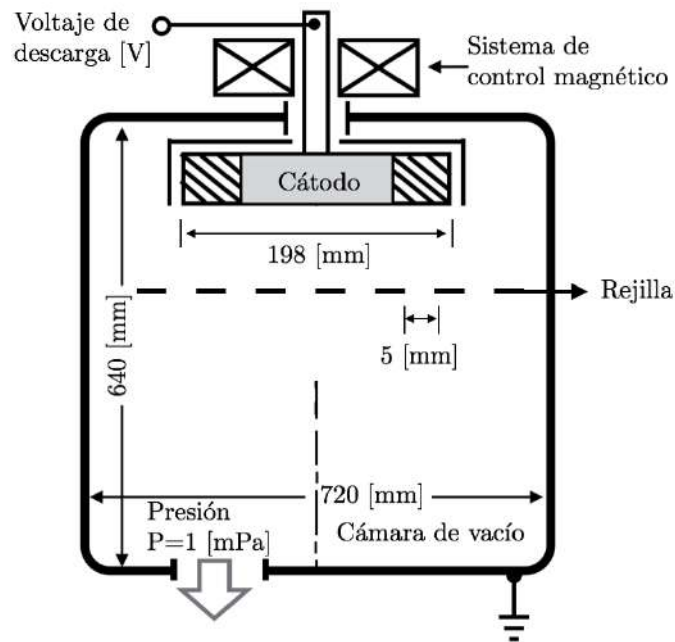


Figura 5.1: Cámara de descarga del reactor MOSMET.

una pantalla divisora a la zona de implantación como se representa en la figura 5.1. El cátodo de trabajo al estar inmerso en una atmósfera de circonio se le aplica un pulso de alto voltaje, con el cual se daría origen a la descarga de alto voltaje con los pulsos de corriente y voltaje registrados en la figura 5.2. Los flujos de circonio que logran ingresar a esta zona de caída catódica son acelerados en esta zona a energías determinadas por la ley de variación del voltaje aplicado por el tiempo de duración del pulso aplicado.

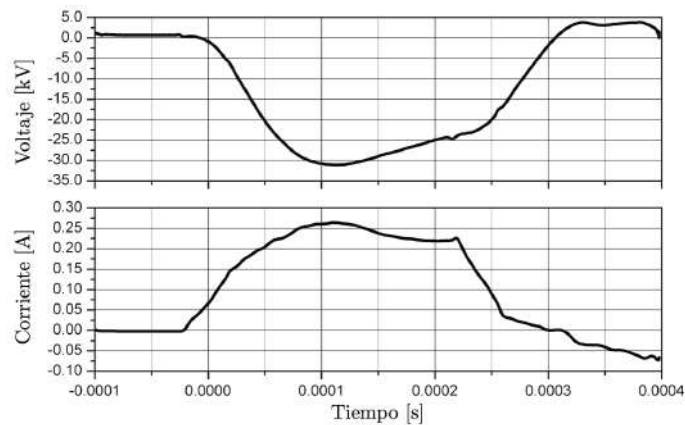


Figura 5.2: Pulsos de voltaje y corriente (señales procesadas a partir del ruido mediante circuitos con filtro bajo tiempo constante  $RC = 15$   $[\mu s]$ ).

Con base a las curvas de corriente y voltaje obtenidas, se puede realizar un análisis cuantitativo de energía de los flujos de circonio que bombardean el cátodo. Dado que el

pulso de alto voltaje tiene una forma sustancialmente no rectangular, se hace necesario evaluar el espectro de voltaje de aceleración. La transformación de la figura 5.2, puede hacerse como la representación de un conjunto de esfuerzos instantáneos, como se indica en la figura 5.3. Se observa que el diagrama del voltaje de aceleración se puede representar como la composición rectangular de tres voltajes: la primera componente de voltaje es de 4 [kV] y corresponde al 20% del tiempo de duración del pulso de voltaje total, una segunda componente también del 20% para un voltaje de 15,6 [kV] y finalmente una tercera componente del 60% con un voltaje de 26,8 [kV].

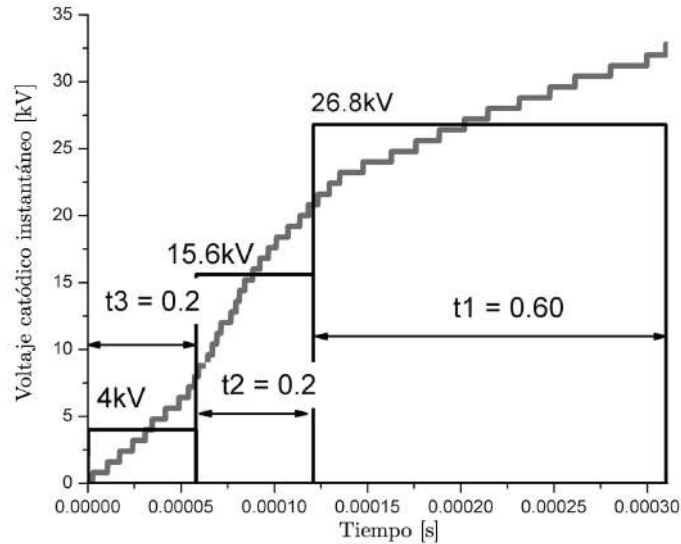


Figura 5.3: Diagrama de descomposición para el voltaje de aceleración

El archivo de entrada para calcular los procesos de implantación y pulverización catódica en el programa *SRIM* incluye tres grupos de iones, cada grupo con su propio voltaje de aceleración y a su vez cada grupo consta de cuatro subgrupos que hacen referencia al grado de ionización.

Para una ventana temporal de 0,25 [ms] se registraron los valores de corriente promedio y carga a través de las ecuaciones [5.1] y [5.2]

$$\langle I \rangle = \frac{\int idt}{\Delta t} = 0,2445[A] \quad (5.1)$$

$$Q = \int_{1pulso} idt = 5,4592 \times 10^{-5}[C] \quad (5.2)$$

a través de la sonda multirrejilla y un potencial de retardo aplicado se logró registrar las concentraciones de especies ionizadas y haciendo uso de la ecuación [5.3] se calculó la cantidad de iones presentes  $N$  en el flujo durante un pulso de descarga de arco.

Voltaje de aceleración [kV]	Energía de los iones que entran en la superficie [keV]	Número de iones
$U_1 = 26,8$	26,8	$876 \times 3 = 2628$
$U_1 = 26,8$	53,6	$106 \times 3 = 318$
$U_1 = 26,8$	80,4	$15 \times 3 = 45$
$U_1 = 26,8$	107,2	$3 \times 3 = 9$
$U_2 = 15,6$	15,6	$876 \times 1 = 876$
$U_2 = 15,6$	31,2	$106 \times 1 = 106$
$U_2 = 15,6$	46,8	$15 \times 1 = 15$
$U_2 = 15,6$	62,4	$3 \times 1 = 3$
$U_3 = 4$	4	$876 \times 1 = 876$
$U_3 = 4$	8	$106 \times 1 = 106$
$U_3 = 4$	12	$15 \times 1 = 15$
$U_3 = 4$	16	$3 \times 1 = 3$

Tabla 5.1: Estructura del flujo de iones que ingresa a la superficie del cátodo durante la implantación de iones. Bajo estos parámetros se realiza el código fuente para obtener el perfil de implantación mediante el código *TRIM*

$$Q = N^+e^- + 2N^{2+}e^- + 3N^{3+}e^- + 4N^{4+}e^- \quad (5.3)$$

recordando que

$$N^{i+} = \mathcal{X}_i N_\Sigma \quad (5.4)$$

donde  $N^{i+}$  es la cantidad de iones por pulso,  $\mathcal{X}_i$  es la porción de iones de grado  $i$  en EIFD (función de distribución de energía iónica), de esta manera se tiene  $N^+ = 0,874Ne^-$ ,  $2N^{2+} = 2 \times 0,106Ne^-$ ,  $3N^{3+} = 3 \times 0,015Ne^-$  y  $4N^{4+} = 4 \times 0,003Ne^-$  como las concentraciones relacionadas al primer grado de ionización, es decir:

$$Q = 0,874Ne^- + 2 \times 0,106Ne^- + 3 \times 0,015Ne^- + 4 \times 0,003Ne^- \quad (5.5)$$

de modo que

$$Q = 1,143Ne^- \quad (5.6)$$

y recordando que  $Q = 5,4592 \times 10^{-5}[C]$  se determina el número de iones por pulso

$$N = \frac{Q}{1,143e^-} = 2,98 \times 10^{14} [\text{iones por pulso}] \quad (5.7)$$

finalmente, conociendo el área del cátodo a implantar ( $A = 78,5 [cm^2]$ ), se puede obtener la dosis correspondiente

$$D_{pulso} = \frac{N}{A} = \frac{2,97 \times 10^{14} [\text{iones}]}{78,5 cm^2} = 3,78 \times 10^{12} [\text{iones}/cm^2] \quad (5.8)$$

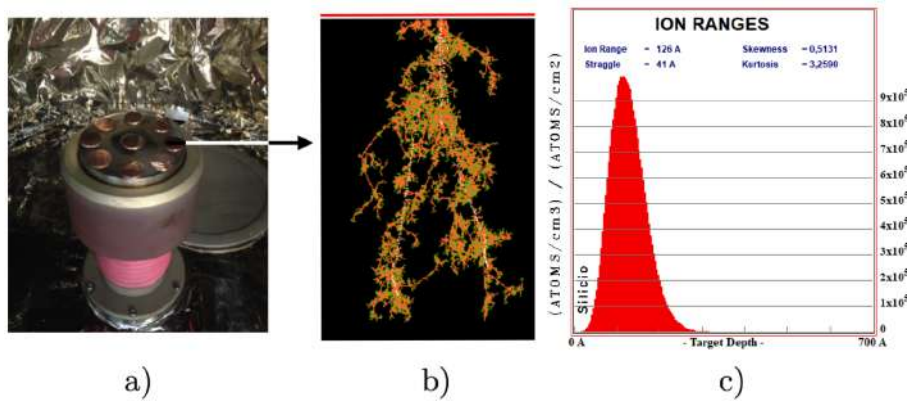


Figura 5.4: a) Cátodo de trabajo con aislante cerámico, b) Simulación del proceso de implantación al interior del sustrato y c) Perfil de distribución de iones de circonio en función de la profundidad del sustrato de silicio para una energía de 10 [keV].

En la figura 5.4a se observa el cátodo de trabajo que tiene aislante cerámico con área de exposición ( $A = 78 [cm^2]$ ) para realizar la implantación iónica por descarga de alto voltaje. La figura 5.4b representa las posibles rangos proyectados que puede tomar el ión al interactuar con el sustrato, finalmente la figura 5.4c representa el perfil de distribución iónica implantados con energía de 10 [keV] en 2D en función de la profundidad para un sustrato de silicio.

### 5.3 Dosis de iones de $Zr$ por capa monoatómica en sustrato de $Si$

La determinación de la dosis necesaria de circonio para la obtención de una capa monoatómica en un sustrato de silicio se determina a partir de la densidad volumétrica del silicio y del coeficiente de sputtering obtenido en la simulación mediante el código TRIM. Recordando para el caso del silicio que  $\rho_{si} = 2,33 [gr/cm^3]$ ,  $m_A = 28 [u.m.a]$  y que  $1u.m.a = 1,66 \times 10^{-24} [gr]$  se tiene su densidad volumétrica

$$N_{Si} = \frac{\rho_{si}}{m_A \times u.m.a} = \frac{2,33[gr/cm^3]}{28 \times 1,66 \times 10^{-24}[gr]} = 5 \times 10^{22}[iones/cm^3] \quad (5.9)$$

con lo cual, su densidad lineal es de la forma

$$L_{Si} = \sqrt[3]{N_{Si}} = 3,68 \times 10^7[iones/cm] \quad (5.10)$$

y de esta forma su densidad superficial es

$$\sigma_{Si} = L_{Si}^2 = 1,36 \times 10^{15}[iones/cm^2] \quad (5.11)$$

de este modo se tiene una concentración superficial monoatómica de silicio

$$D_{Sput}^{Monoatm} = \frac{\sigma_{Si}}{S_{trim.dat}} = \frac{1,36 \times 10^{15}}{2,3} = 5,9 \times 10^{14}[iones/cm^2] \quad (5.12)$$

### 5.3.1. Grosor de capa monoatómica pulverizada

$$d_{Si} = \sqrt[3]{\frac{1}{N_{Si}}} = 2,7 \times 10^{-8}[cm] \quad (5.13)$$

de manera que, por ejemplo, la dosis necesaria para pulverizar 20 capas monoatómicas sería:

$$D_{Sput}^{20} = 20 \times 5,9 \times 10^{14} = 1,18 \times 10^{16}[iones/cm^2] \quad (5.14)$$

## 5.4 Simulación TRIM

TRIM es el programa más completo de un conjunto de programas dados por SRIM. A través de TRIM se puede calcular la distribución 3D final de los iones como también fenómenos cinéticos asociados con la pérdida de energía del ión: daño al sustrato, pulverización catódica, ionización entre otros.

Teniendo en cuenta los grados de ionización comentados en la sección 2.5, su relación numérica y sus respectivas energías se realiza una modificación al archivo *TRIM.dat*

empleando una escala de energía iónica  $E_i = 122 [keV]$  y 1.000.000 de iones para la simulación de la distribución iónica, sputtering y perfil de concentración de  $Si$  y  $Zr$  en función de la profundidad.

#### 5.4.1. Simulación del proceso de pulverización e implantación para 20, 40 y 60 capas monoatómicas

Las condiciones iniciales para la simulación de 20, 40 y 60 capas monoatómicas se hacen con un millón de iones de circonio con energía de  $122 [keV]$  impactando el sustrato de silicio. Los perfiles de distribución por corte transversal y longitudinal se aprecian en la figura 5.5, en el caso de la formación de 20 capas monoatómicas se puede apreciar en las imágenes 5.5a y 5.5b la distribución de los iones de circonio al interior del sustrato, para el caso de las 40 capas monoatómicas en las figuras 5.5c y 5.5d se aprecia en función de la variación de colores y profundidad la formación de las primeras regiones con diferentes concentraciones de iones y de forma similar para las 60 capas monoatómicas en las figuras 5.5e y 5.5f se aprecia la formación de mas capas por debajo de la superficie del sustrato.

#### Profundidad de escalón pulverizado

Con base en el número de capas pulverizadas y el grosor por cada monocapa se puede determinar la profundidad del escalon pulverizado  $\Delta Y$  durante el proceso.

$$\Delta Y = \# \text{ de capas} \times \text{grosor de capa} \quad (5.15)$$

$$\Delta Y = 20 \times 2,7 \times 10^{-8} [cm] = 54 [\text{\AA}] \quad (5.16)$$

A partir de las figuras 5.6, 5.7 y 5.8 se obtiene que la máxima concentración de átomos de circonio ( $443040 [atomos/cm^3]$  figura 5.6) en el caso de 20 capas monoatómicas se presenta a  $225 [\text{\AA}]$  de profundidad en el sustrato de silicio [91,92]. Haciendo uso de una aproximación rectangular se procede a determinar la concentración volumétrica del  $Zr$  implantado (figura 5.7) y sus respectivos porcentajes obtenidos (figura 5.8).

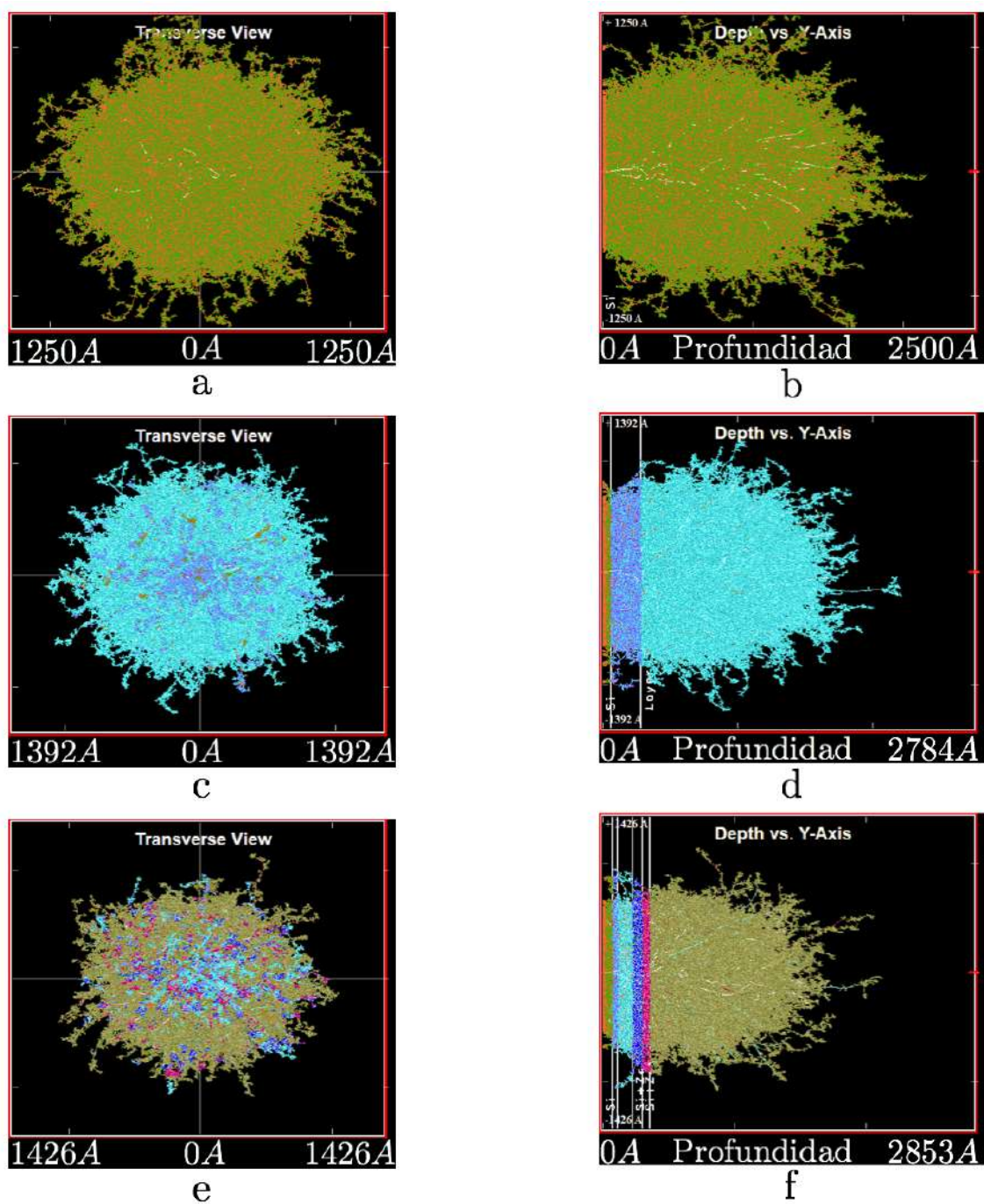


Figura 5.5: a) Vista transversal 20 monocapas, b) Vista longitudinal 20 monocapas, c) Vista transversal 40 monocapas, d) Vista longitudinal 40 monocapas, e) Vista transversal 60 monocapas, f) Vista longitudinal 60 monocapas

#### Concentración volumétrica en 20 capas monoatómicas

Con base al cálculo de la dosis suministrada, el número de monocapas y el ancho obtenido por el método de aproximación rectangular se obtiene la concentración volumétrica

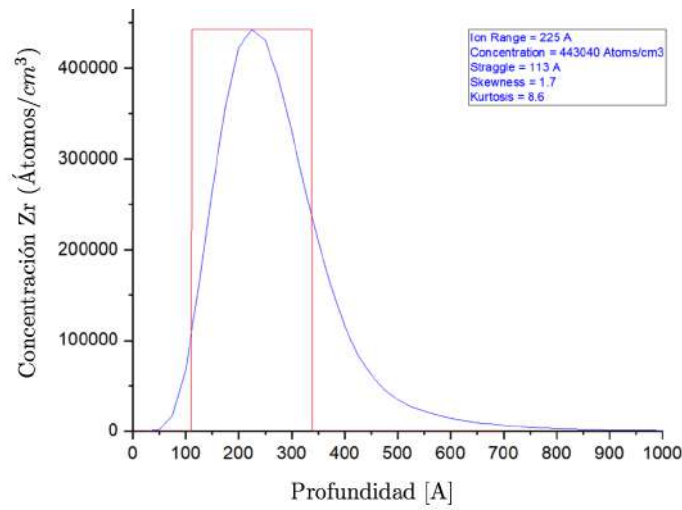


Figura 5.6: Perfil de distribución iónica superpuesto con la aproximación rectangular

Distribución de iones

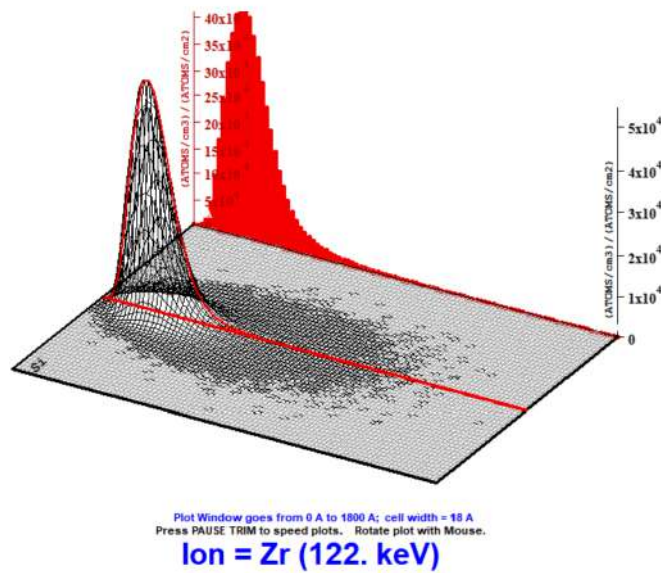


Figura 5.7: Perfil de distribución iónica 3D

en 20 capas  $N_{Zr}^{20}$

$$N_{Zr}^{20} = \frac{\text{Dosis 20 capas}}{\text{Ancho de aprox rectangular}} \tag{5.17}$$

$$N_{Zr}^{20} = \frac{D_{Sput}^{20}}{\Delta Y'} = \frac{1,18 \times 10^{16} [cm^{-2}]}{2,26 \times 10^{-6} [cm]} = 5,22 \times 10^{21} [cm^{-3}] \tag{5.18}$$

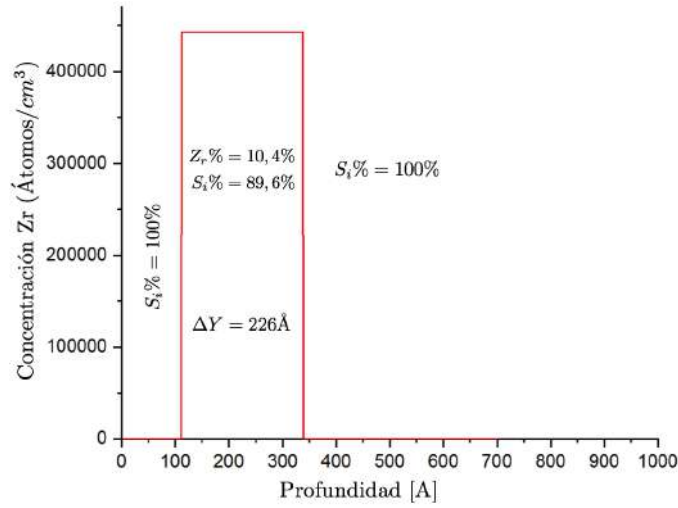


Figura 5.8: Porcentajes de distribución obtenidos

y recordando la concentración de átomos de silicio

$$N_{S_i} = 5 \times 10^{22} [cm^{-3}] \quad (5.19)$$

de manera que el porcentaje de concentración para átomos de  $Z_r$  y  $S_i$  en una región rectangular como se indica en la figura 5.8 para una profundidad  $x = 240$  [Å] es

$$Z_r \% = 10,4 \% \quad (5.20)$$

$$S_i \% = 89,6 \% \quad (5.21)$$

Al realizar la integral del perfil de la curva obtenido para 1.000.000 de iones de circonio sobre el sustrato de silicio por el código TRIM.DAT y la aproximación rectangular se llegó a la relación  $\frac{100,047,710}{100,570,080} = 0,99$

### Pulverización e implantación para 40 capas monoatómicas

Este proceso de pulverización e implantación para 40 capas monoatómicas puede interpretarse como un segundo proceso de implantación de 20 capas monoatómicas sobre los resultados de las primeras 20 capas. De esta forma en la tabla 5.2 se presentan las condiciones iniciales para la simulación bajo el código TRIM.

En los perfiles obtenidos de la simulación para 40 capas monoatómicas (figura 5.9) se observa que la máxima concentración de átomos de circonio ( $439060$  [Atomos/ $cm^3$ ]) se

Distribución	Composición	Ancho
Rectángulo 1	Si 100 %	58 Å
Rectángulo 2	Si 89,6 %, Zr 10,4 %	226 Å
Rectángulo 3	Si 100 %	1800 Å

Tabla 5.2: Parámetros iniciales para la simulación de 1000000 de iones de circonio con energía inicial de 122 [keV] en código TRIM

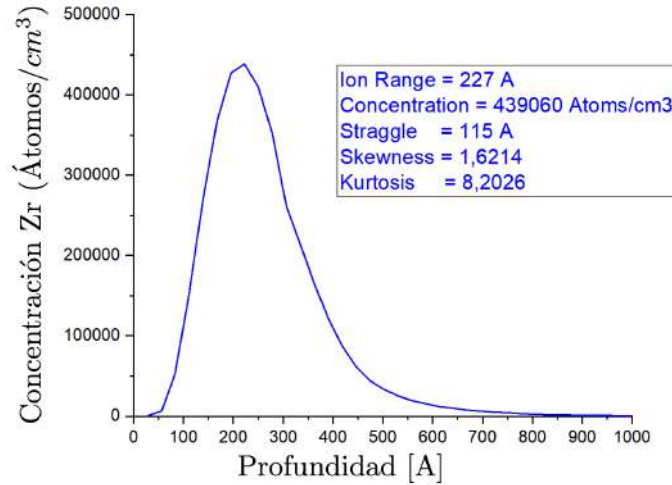


Figura 5.9: Perfil de distribución iónica para 40 monocapas.

presenta a 227 [Å] de profundidad en el sustrato de silicio, una imagen del perfil de implantación en tres dimensiones se presenta en la figura 5.10.

Debido a que el cálculo de las concentraciones de circonio se realiza en términos del perfil de distribución iónico a continuación se realiza una aproximación rectangular con 4 componentes ( $A_1 = 15\%A_{total}$ ,  $A_2 = 50\%A_{total}$ ,  $A_3 = 25\%A_{total}$  y  $A_4 = 10\%A_{total}$ , siendo  $A_{total} =$  concentración total) como se indica en la figura E.10a. Las concentraciones ( $h_1$  y  $h_3$ ) de los rectángulos  $A_1$  y  $A_3$  se toman a partir del punto de corte entre el rectángulo  $A_2$  y la curva de distribución iónica, la concentración  $h_4$  de  $A_4$  es definida de igual manera pero en términos de  $A_3$ , y la concentración  $h_2$  de  $A_2$  es la mayor concentración de iones en el perfil y su ancho se define de manera que ocupe el 50% de la concentración total.

A partir de aquí se procede a determinar la nueva concentración de iones, para lo cual tendríamos:

$$N_{Zr(A_1)}^{40monocapas} = h_1 \times D_{Sput}^{(40)} = 340000 \times 2,36 \times 10^{16} = 8,02 \times 10^{21} [atom.cm^{-3}] \quad (5.22)$$

## Distribución de iones

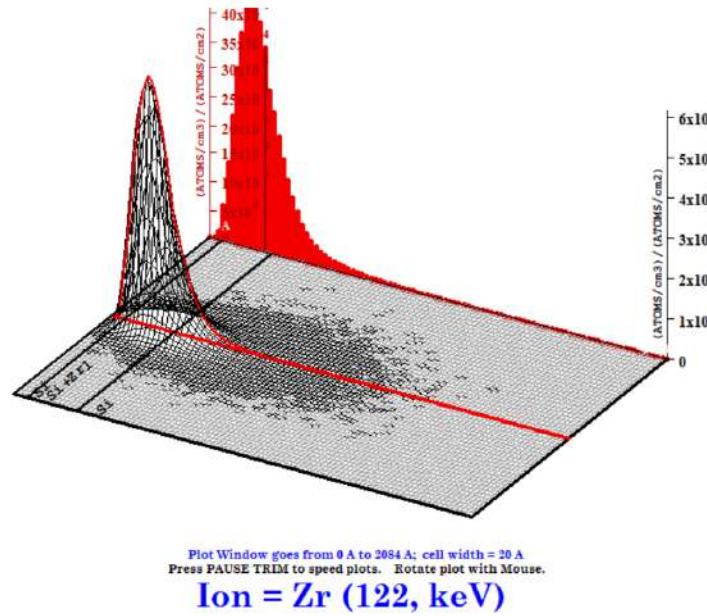


Figura 5.10: Perfil de distribución iónica 3D para 40 monocapas

$$N_{Zr(A_2)}^{40monocapas} = h_2 \times D_{Sput}^{(40)} = 457230 \times 2,36 \times 10^{16} = 1,08 \times 10^{22} [atom.cm^{-3}] \quad (5.23)$$

$$N_{Zr(A_3)}^{40monocapas} = h_3 \times D_{Sput}^{(40)} = 380000 \times 2,36 \times 10^{16} = 8,97 \times 10^{21} [atom.cm^{-3}] \quad (5.24)$$

$$N_{Zr(A_4)}^{40monocapas} = h_4 \times D_{Sput}^{(40)} = 210000 \times 2,36 \times 10^{16} = 4,96 \times 10^{21} [atom.cm^{-3}] \quad (5.25)$$

luego, recordando que  $N_{Si} = 5 \times 10^{22}$  [átomos/ $cm^3$ ], la concentración de átomos de  $Zr$  y  $Si$  como se indica en la figura [E.10b] para 40 capas monoatómicas es

$$Zr_1 \% = 17,4 \%, Si_1 \% = 82,6 \% \quad (5.26)$$

$$Zr_2 \% = 20 \%, Si_2 \% = 80 \% \quad (5.27)$$

$$Zr_3 \% = 16,6 \%, Si_3 \% = 83,4 \% \quad (5.28)$$

$$Zr_4 \% = 8,6 \%, Si_4 \% = 91,4 \% \quad (5.29)$$

Al realizar la integral del perfil de la curva obtenido por el código TRIM.DAT y la aproximación rectangular se llegó a la relación  $\frac{99967964}{99953834} = 1,0001$ .

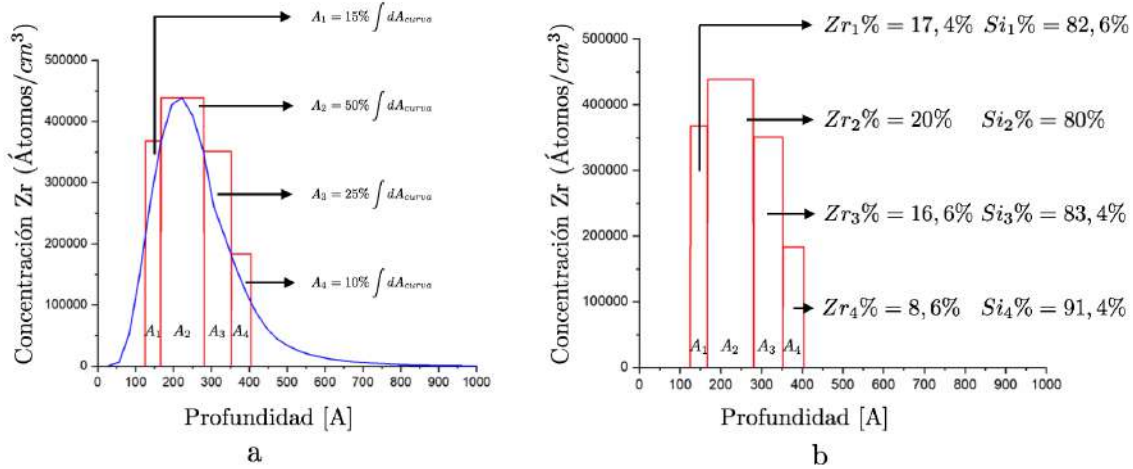


Figura 5.11: a. Superposición entre el perfil de distribución iónica 2D y la distribución rectangular para el cálculo de porcentajes de concentración, b. Porcentajes de concentración obtenidos en la aproximación rectangular

### Pulverización e implantación para 60 capas monoatómicas

Este proceso de pulverización e implantación para 60 capas monoatómicas puede interpretarse como un tercer proceso de implantación de 20 capas monoatómicas sobre los resultados de las primeras 40 capas ya realizadas. A continuación se presenta en la tabla 5.3 las condiciones iniciales para la simulación.

Distribución	Composición	Ancho
Rectángulo 1	Si 100 %	72 Å
Rectángulo 2	Si 84 %, Zr 16 %	41 Å
Rectángulo 3	Si 78,4 % , Zr 21,6 %	114 Å
Rectángulo 4	Si 82,1 %, Zr 17,9 %	72 Å
Rectángulo 5	Si 90,1 %, Zr 9,9 %	55 Å
Rectángulo 6	Si 100 %	1800 Å

Tabla 5.3: Parámetros iniciales para la simulación con 1000000 iones de circonio con energía inicial de 122 [keV] en el software TRIM

En los perfiles obtenidos de la simulación para las 60 capas monoatómicas se observa que la máxima concentración de átomos de circonio ( $454490 \text{ [Átomos/cm}^3\text{]})$  se presenta a 204 [Å] de profundidad en el sustrato de silicio, ver figuras 5.12 y 5.13.

Realizando el mismo procedimiento matemático descrito anteriormente se obtienen los porcentajes de concentración siguientes:

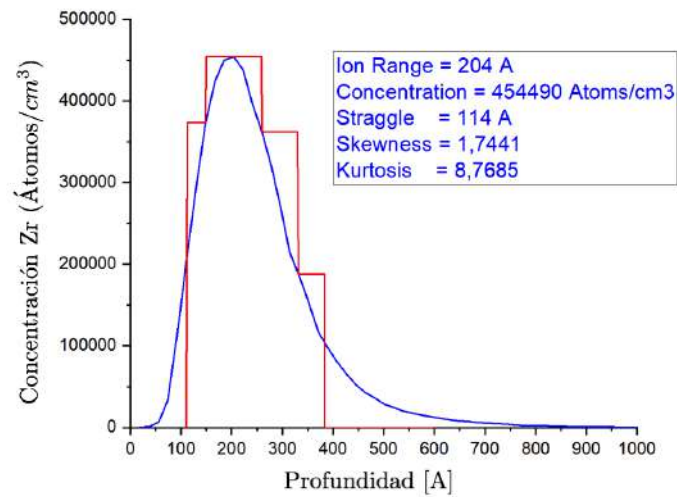


Figura 5.12: Superposición de la distribución iónica 2D con el método de aproximación rectangular para 60 monocapas

### Distribución de iones

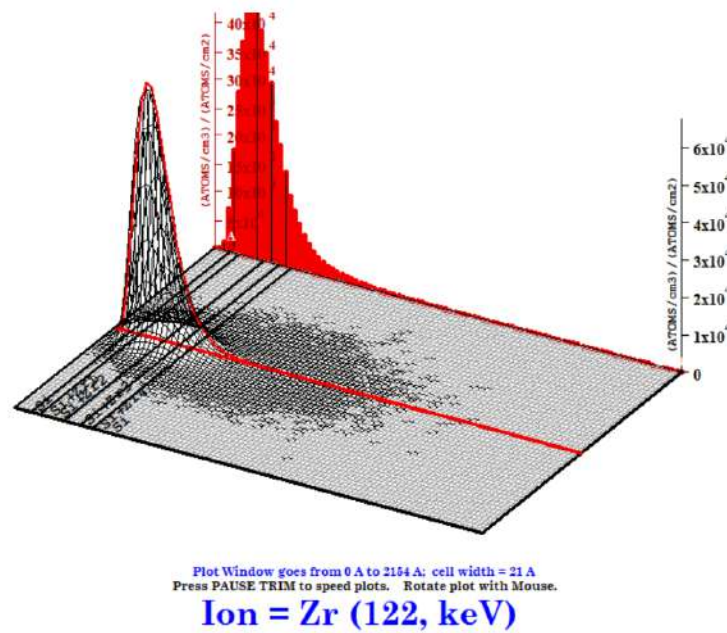


Figura 5.13: Distribución iónica 3D para 60 monocapas

$$Zr_1 \% = 26,4\%, Si_1 \% = 73,6\% \quad (5.30)$$

$$Zr_2 \% = 32,2\%, Si_2 \% = 67,8\% \quad (5.31)$$

$$Zr_3 \% = 25,6\%, Si_3 \% = 74,4\% \quad (5.32)$$

$$Zr_4 \% = 13,3\%, Si_4 \% = 86,7\% \quad (5.33)$$

Al realizar la integral del perfil de la curva obtenido por el código TRIM.DAT y la aproximación rectangular se llegó a la relación  $\frac{100010243}{100055676} = 0,99$ .

Dada la similitud del procedimiento para la obtención de los perfiles de concentración en cada paso de monocapas se realizará sólo la presentación de las condiciones iniciales y los resultados de los perfiles obtenidos junto con los porcentajes de concentración.

### 5.4.2. Análisis de resultados bajo el código TRIM

La superposición de los perfiles de distribución iónica realizados teniendo en cuenta la pulverización en el proceso con paso de 20 en 20 monocapas atómicas como se indica en la figura E.11 muestra un punto de profundidad estable en donde se encontrará la máxima concentración de iones implantados. En el caso de los iones de circonio implantado en sustrato de silicio el punto de equilibrio se obtiene a partir de la pulverización de 160 capas monoatómicas con una profundidad de penetración de 121 [Å] aproximadamente.

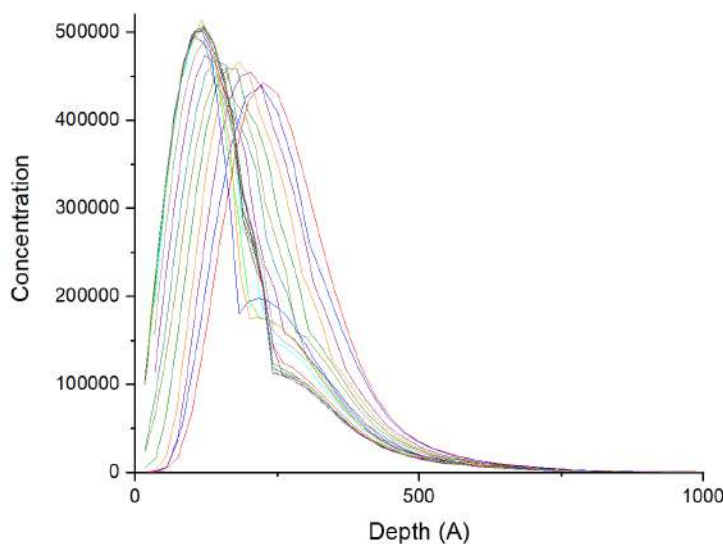


Figura 5.14: Superposición de los perfiles de implantación para los iones de circonio desde 20 hasta 400 capas monoatómicas

Los cálculos muestran que, a pesar de que la masa de circonio es mayor que la del titanio, el proceso de implantación puede formar una capa con una anchura de hasta 500 [Å], lo que permite realizar una formación de interfaz extendida similar a la del titanio.

## 5.5 Modelización del tipo de interfaz multicomponente

La técnica desarrollada permite modelizar los procesos de formación del interfaz en el proceso de implantación multicomponente. Anteriormente, utilizando  $TiB_2$  como ejemplo, se discutió que se pueden formar un tipo de interfaz no monótonas (tipo W) a la llegada de un flujo de dos componentes en el que las masas de estas componentes son muy diferentes. Esta posibilidad se ha demostrado tanto mediante modelización sencilla como experimental. La diferencia de masa entre el circonio (91,22 [u]) y el boro (10.81 [u]) es mucho mayor que en el caso entre el boro y el titanio (47,87 [u]), por lo cual el efecto debería aparecer con mayor claridad. A continuación se presentan los cálculos más detallados según el método propuesto para el sistema  $ZrB_2$ . Como base, se tomaron los datos iniciales sobre el flujo de circonio obtenidos en la sección 5.2 (Tabla 5.1). Se añadió boro a la tabla de sustancias implantadas, suponiendo que la estequiometría del flujo Zr:B evaporado se mantiene como 1:2, es decir, el flujo total de  $4 \times 10^{17}$  [atomos/cm<sup>2</sup>] entregado a la superficie se distribuye como  $1,33 \times 10^{17}$  [atomos/cm<sup>2</sup>] para el circonio y  $2,66 \times 10^{17}$  [atomos/cm<sup>2</sup>] para el boro. Como sustrato modelo se utilizó una oblea de silicio monocristalino.

Voltaje [kV]	Energía del ión [keV]	Número de iones
$U_1 = 26,8$	26.8	6000
$U_2 = 15,6$	15.6	2000
$U_3 = 4$	4	2000

Tabla 5.4: Parámetros iniciales de la simulación para 10000 iones de boro con energía inicial de 26,8 keV en el software TRIM

Todo el proceso de implantación se divide en cuatro etapas con separación proporcional del flujo entrante. A continuación se presentan las etapas finales del cálculo de la estructura de la interfaz. La figura 5.15a muestra la distribución de los elementos en las capas superficiales, representada como una estructura multicapa con concentraciones constantes en cada capa, basada en los resultados del cálculo en la segunda etapa del proceso. La línea roja marca la zona de la capa pulverizada en este proceso. Esta estructura multicapa es el punto de partida para el cálculo en la siguiente etapa (la tercera), cuyos resultados se muestran en la figura 5.15b. Las líneas discontinuas muestran la distribución de los átomos de circonio y boro incrustados. Seguidamente, esta distribución real se sustituye por una aproximación rectangular, y las concentraciones constantes obtenidas en cada capa se suman con las concentraciones de elementos en el paso de modelización anterior, teniendo en cuenta la capa pulverizada (marcada por la línea roja). Esta distribución de elementos en las capas con concentración constante (figura 5.15c) es el punto de partida para la etapa final de modelización, cuyo resultado se muestra en la figura 5.16

Los resultados de la modelización mediante la metodología desarrollada demuestran que el par circonio-boro es un candidato prometedor para la formación de un tipo de interfaz avanzado. Al mismo tiempo, cabe señalar que recientemente está aumentando el interés por los recubrimientos resistentes al desgaste basados en nitruros y carburos de circonio [87–89]. Y en el caso del sistema  $ZrB_2$ , ambos elementos forman fases de alta dureza con el nitrógeno.

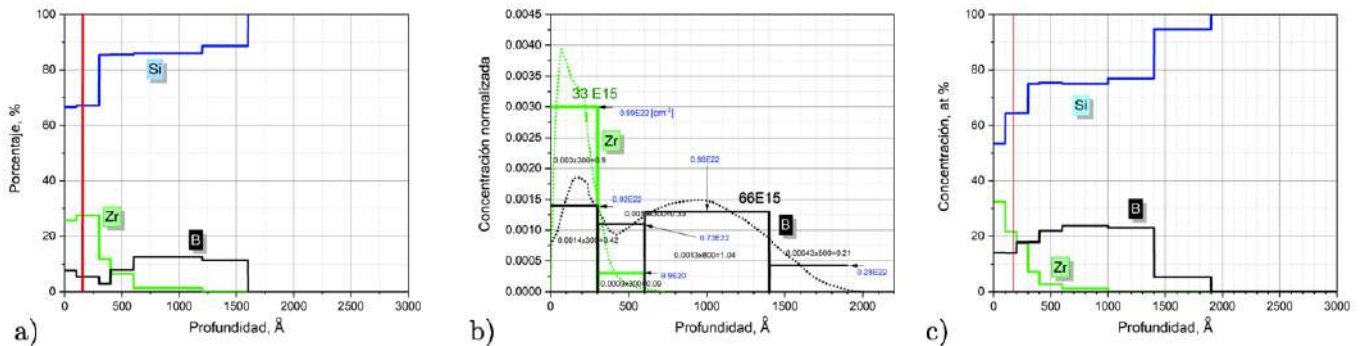


Figura 5.15: figura a) Distribución obtenida de los elementos por capas superficiales en la segunda etapa del proceso, figura b) Distribución de los átomos de circonio y boro implantados con representación rectangular aproximada para la etapa 3 y figura c) Distribución de los elementos en las capas con concentración constante para la etapa 4 (final).

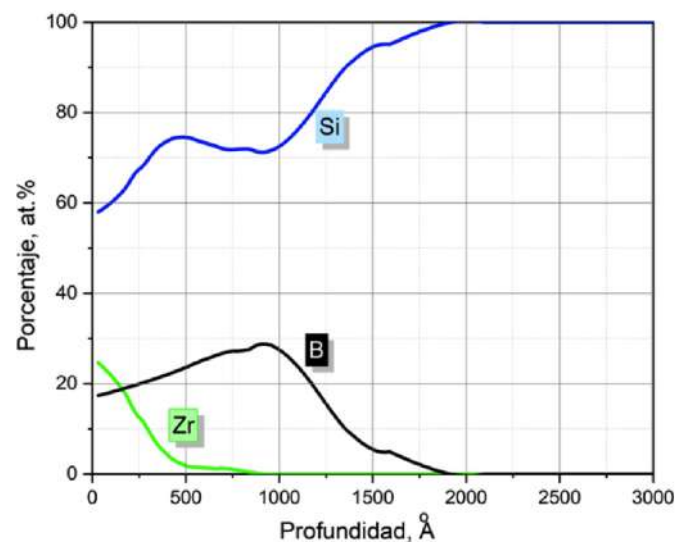


Figura 5.16: Resultado final de la modelización del tipo de interfaz multicomponente  $ZrB_2$ .

# CAPÍTULO 6

---

---

## Investigación experimental de los revestimientos de endurecimiento modulados artificialmente

---

---

### 6.1 Sistema de suministro de gas en funcionamiento

Los revestimientos endurecedores se forman en procesos reactivos, es decir, en el proceso de interacción del gas reactivo (nitrógeno, oxígeno, gases que contienen carbono) con el flujo de vapor procedente del evaporador, en el volumen de la cámara de vacío o/y en la superficie del producto procesado.

El esquema de suministro de gas para la obtención de reactivos, incluidos los revestimientos modulados artificialmente, se muestran en la figura 6.1. Los experimentos se llevaron a cabo con el uso de un sistema de alimentación de gas por piezostricción de dos canales *SNA2*, caracterizado por un tiempo de reacción muy corto ( $\tau < 0,1$  [s]) y la posibilidad de controlar el flujo de gas en un amplio rango de caudales de hasta 1 [lpm].

La cámara de vacío puede alimentarse con dos gases en serie o con una mezcla de ambos. Los caudales de cada canal *VE1* y *VE2* se ajustan mediante los potenciómetros *R1* y *R2* desde las correspondientes unidades de control *U1* y *U2*. Los canales se conmutan mediante los interruptores *S1* y *S2*. El circuito de alimentación de gas ha sido modificado para estas operaciones y uno de los canales puede ser controlado por un generador periódico con una relación  $D_{ciclo}$  de tiempo de encendido  $t_{on}$  y período  $T$  ajustable.

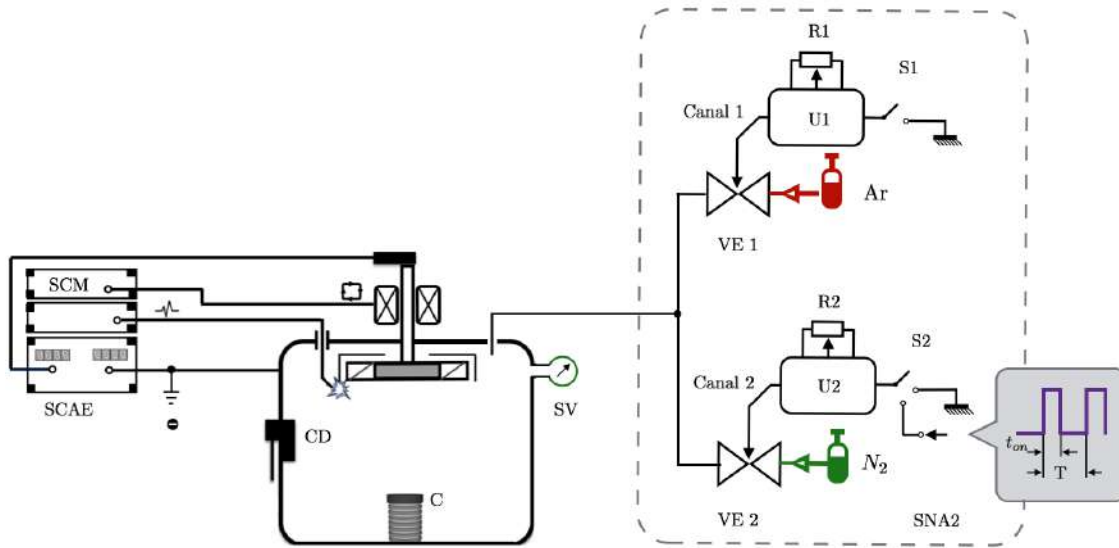


Figura 6.1: Diagrama esquemático de un sistema mejorado para implementar un suministro de gas pulsado con caudal, duración y frecuencias ajustables. **SNA2** - sistema de alimentación de dos canales, **VE1** y **VE2** - válvulas de entrada, **R1** y **R2** - potenciómetros, **U1** y **U2** - unidades de control, **S1** y **S2** - interruptores,  $t_{on}$  - tiempo de encendido y **T** - período ajustable.

$$D_{ciclo} = \frac{t_{on}}{T} = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \quad (6.1)$$

Esto permite realizar un suministro de gas pulsado por este canal hasta el nivel preestablecido por el potenciómetro **R2**. Ajustando la relación entre el tiempo de encendido y el período del canal es posible proporcionar una estructura de recubrimiento en capas que consiste en alternar capas finas de metal y cerámica (nitruros, óxidos y carburos) con espesores ajustables.

La presión de trabajo en la cámara se midió con un sensor Thyracon *VSP90* tipo Pirani, cuya señal se registró en su software propio (de fábrica). La figura 6.2a muestra un gráfico de la dependencia de la presión de funcionamiento con respecto al suministro de pulsos de nitrógeno con duración  $T = 25$  [s]. La proporción de  $D_{ciclo}$  es igual a 0,5. Teniendo en cuenta la capacidad conocida del evaporador y la distribución espacial del flujo de la sustancia catódica, el espesor de la película metálica obtenida ( $t_{off} = 12,5$  [s]) está en el rango de  $5 - 75$  [nm] dependiendo de la ubicación de la muestra.

La tasa de aumento de la presión en la cámara depende tanto del caudal del gas entrante  $Q$  como de la velocidad de bombeo del sistema  $S$ .

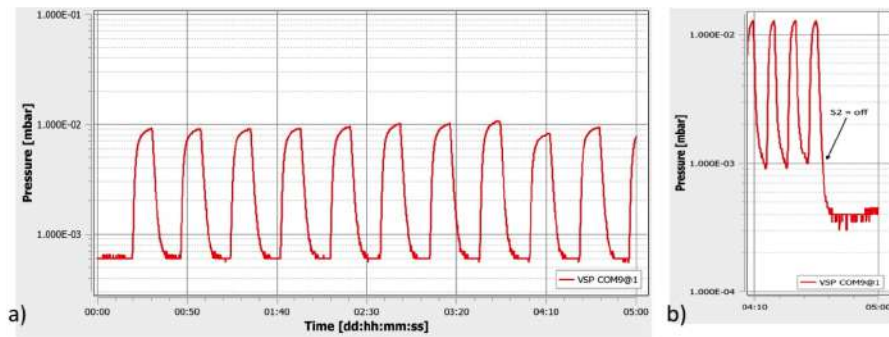


Figura 6.2: a) Presión de trabajo en la cámara ( $p=0.9$ [Pa]) con suministro de gas a pulso con  $t_{on} = 12,5$  [s] y b) Caso de sobrecarga del sistema de bombeo por flujo de gas.

$$\frac{dp}{dt} = \frac{d(Q/S)}{dt} \quad (6.2)$$

La figura 6.2b caracteriza el caso donde el sistema de bombeo no puede hacer frente al flujo de gas y la presión del gas no desciende a la presión residual entre los pulsos de gas hasta que el canal de suministro de gas se cierra por completo. Evidentemente, cuando se implante la tecnología en la industria, habrá que prever un sistema de estrangulamiento del bombeo, que deberá estar sincronizado con el impulso del gas [90–93].

A la hora de buscar los caudales de gas y tasas de bombeo óptimas, hay que tener en cuenta que un alto caudal de gas reactivo dará lugar a un límite abrupto entre las capas. Preferiblemente, una tasa moderada de suministro de gas forma una transición suave y gradiente entre la capa metálica y la capa con un alto contenido de nitruros (y/o otras fases de refuerzo), en otras palabras, se forma un recubrimiento de tipo estructural artificialmente modulado. Por lo tanto, la capacidad de controlar la tasa de suministro de gas contribuye a la formación de un gradiente mucho más suavizado (no abrupto) en el tipo de interfaz evitándose una alta tensión entre la frontera sustrato-película.

## 6.2 Desarrollo de un revestimiento modulado artificialmente a base de nitruro de titanio

Los revestimientos a base de nitruro de titanio están bien investigados y han sido durante mucho tiempo el estándar de la industria, por lo que son una buena opción como revestimiento de referencia para evaluar las nuevas tecnologías de los revestimientos de desarrollo.

## 6.2 Desarrollo de un revestimiento modulado artificialmente a base de nitruro de titanio

A modo de ejemplo, se presenta en la tabla 6.1 los datos de los recubrimientos industriales (Boehler & Eifeler [94]) más comunes a base de titanio de uno de los líderes mundiales del sector, se puede apreciar que dentro de las propiedades y técnicas (columna 1) la microdureza  $HV_{0,005}$  para los recubrimientos de TiN (columna 2) presenta un valor de  $2300 \pm 200$ . Cabe señalar que los recubrimientos de tipo Variantic se encuentran entre los revestimientos dúplex más avanzados, y combinan la aplicación secuencial de dos procesos de tratamiento: nitruración iónica seguida de endurecimiento.



### PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LOS REVESTIMIENTOS EIFELER

PROPIEDADES TÉCNICAS	TiN	TiCN	CrN CrCN	EXXTRAL® EXXTRAL® PLUS	EXXTRAL SILBER	SISTRALO RAFAL	VARIANTA® SUPRAL	VARIANTIC	WC/C	SUCASLIDE	MoS2
Composición química	Nitruro de titanio	Carbonitruro de titanio	Nitruro de cromo, carburo de cromo	Nitruro de aluminio - titanio - cromo	Nitruro de aluminio - cromo - titanio	Nitruros de aluminio - titanio con elementos adicionales	Nitruros de titanio - aluminio	Carbonitruro de titanio - aluminio	Carburo de tungsteno - carbono	DLC	Disulfuro de molibdeno
	TiN	TiCN (multicapa)	CrN CrCN	AlTiCrN (monocapa) AlTiCrN (gradiente)	AlTiCrN (gradiente)	AlTiXn (nanoestructura)	TiAlN (multicapa)	TiAlCN (multicapas, nanocapas)	α-C: Me	α-C: Me	MoS2: Me
Tecnología	Arco	Arco	Arco	Arco	Arco	Arco	Arco	Arco	Arco	Magnetron	Magnetron
Microdureza HV <sub>0,05</sub>	2300±200	3500±500	2000±200 2300±200	3300±300	3000	3500±500	3500±500	3500±500	1000-2200	1500-2000	500±100
Coefficiente de fricción contra el acero 100Cr6	0,6	0,2	0,3 - 0,4 0,2 - 0,3	0,7	0,4	0,7 0,4	0,7 0,5	0,2	0,2 - 0,25	0,1 - 0,15	≤ 0,1
Espesor del recubrimiento <sup>1)</sup> (µm)	2 - 4	2 - 4	2 - 6	2 - 4	2 - 4	2 - 4	2 - 4	2 - 4	1 - 2	1 - 3	0,8 - 1,2
Temperatura máxima de uso	500°C	400°C	600°C	800°C	800°C	900°C 1000°C	800°C	800°C	400°C	400°C	400°C
Color	Dorado	Azul grisáceo (antracita)	Gris plateado	Antracita	Plateado	Antracita	Antracita negra	Cobre rosado	Antracita	Negro	Gris - plateado
Características principales	Revestimiento universal biocompatible	Alta dureza, excelente resistencia al desgaste y ductilidad	Tensiones internas bajas, muy buena adherencia y resistencia a la corrosión	Alta dureza, buena resistencia a la oxidación, baja transferencia de calor	Alta dureza, buena resistencia a la oxidación y deslizamiento	Resistencia extrema a la oxidación y al desgaste, alta dureza térmica	Alta dureza, buena resistencia a la oxidación y bajo coeficiente de fricción	Bajo coeficiente de fricción, buena resistencia a la oxidación	Muy buen deslizamiento sometido a condiciones de desgaste adhesivo	Muy buen deslizamiento sometido a condiciones de desgaste adhesivo	Muy buen deslizamiento sometido a condiciones de desgaste adhesivo
Aplicaciones recomendadas	Conformación y mecanizado de materiales ferrosos Estampación de metales Inyección de plástico	Mecanizado de aceros difíciles de mecanizar Mecanizado con altas condiciones de corte si la temperatura del filo permanece moderada	Mecanizado de aceros con cobre y otras aleaciones no ferrosas Herramientas de prensa Moldes de plástico (mejor desmoldeados) Inyección de aluminio y magnesio	Mecanizado de aceros endurecidos Mecanizado a alta velocidad lubricado o seco Condiciones de mecanizado donde las otras superficies alcanzan sus límites mecánicos y térmicos	Mecanizado de materiales abrasivos y/o pegajosos (AluSi, Inox, fundiciones) Mecanizado de aleaciones no ferrosas Mecanizado de aleaciones de níquel o cobalto	Mecanizado en condiciones muy severas Mecanizado a alta velocidad de materiales muy abrasivos o templados (acero >54HRC) Mecanizado de aleaciones de titanio (con acabado pulido de alto brillo)	Para una amplia gama de herramientas HSS, Carbide y Cermet Excelente para mecanizar fundiciones Mecanizado a alta velocidad de materiales lubricados o secos Muy bueno para taladrar acero hasta 45 HRC	Para una amplia gama de herramientas HSS, Carbide y Cermet Mecanizado de todos tipos de materiales lubricados o secos Excelente para taladrar acero Herramientas de estampación, corte y prensa para aceros de aleación baja y alta	Componentes de precisión Corte y estampación lubricado o seco Inyección de plástico Muy adecuado para fricción entre metales	Componentes de precisión Mecanizado de materiales no ferrosos Molde de plástico (buen desmoldado) Trabajos en chapas de aluminio (corte y estampación) incluso sin lubricar	Componentes de precisión Mecanizado en seco combinado con recubrimientos PVD de alta dureza Deformación en seco con recubrimientos PVD o CVD de alta dureza

1) en función de las dimensiones de los utilajes < 2 µm en microherramientas  
Si desea más información contacte con nuestro equipo comercial: Badalona +34 934 601 227 / Zamudio +34 944 521 303 / uddeholmSpain@voestalpine.com



Tabla 6.1: Recubrimientos industriales EIFELER PVD.

## 6.3 Efecto de la presión del gas reactivo en la estructura cristalina de un revestimiento de nitruro de titanio

Las propiedades mecánicas y tribológicas del recubrimiento vienen determinadas por la estructura cristalina de la cerámica. Como la capa de cerámica de nitruro se forma en el proceso reactivo, es necesario determinar la relación óptima entre la presión del gas reactivo de trabajo y el flujo de titanio del evaporador de vacío.

Para la realización de estos trabajos se utilizaron sustratos de material amorfo como lo es el vidrio de borosilicato, que se caracteriza por tener una alta resistencia a los cambios de temperatura y a los productos químicos. Antes de la aplicación, el sustrato se calentó a 300 [°C] mediante un calentador eléctrico. La corriente del evaporador de arco con cátodo de titanio fue de 170 [A]. Se introdujo nitrógeno en la cámara de trabajo, el flujo se estabilizó tras unos segundos y la presión en la cámara se mantuvo a un nivel fijo. En estos experimentos se utilizó un sensor barométrico del tipo Baratron 626 para medir presión. Tras el recubrimiento con un espesor de aproximadamente 6 [ $\mu\text{m}$ ], la estructura cristalina se analizó mediante el diagnóstico de difracción de rayos X empleando la configuración de Bragg-Brentano. En esta configuración, el haz de rayos X y el sustrato se colocan en posiciones fijas y el sustrato se hace girar alrededor de un eje horizontal. El haz de rayos X se dirige hacia el sustrato en un ángulo fijo, generalmente  $2\theta$ , y luego se recoge en un detector de estado sólido. El sustrato se gira continuamente mientras se registra el patrón de difracción, lo que permite obtener información sobre la estructura cristalina y la composición del sustrato. Los resultados se muestran en la figura 6.3.

Se puede observar que todos los patrones intensos están relacionados con los planos de la fase de nitruro de titanio. A medida que aumenta la presión, la relación entre las líneas {111} y {220} aumenta a favor del plano {111}. Con una presión de  $p = 1, 2$  [Pa] se forma una película altamente texturizada con alta cristalinidad con orientación de reflexión en ángulos del primer {111} y segundo {222} orden. Desde el punto de vista de los revestimientos de endurecimiento, una cristalinidad excesiva puede provocar una mayor fragilidad y/o una menor resistencia a las cargas de impacto. Los revestimientos débilmente cristalinos, por el contrario, tienen una mayor porosidad y una menor resistencia mecánica [95–97]. Por lo tanto, desde un punto de vista práctico, es aconsejable considerar los revestimientos producidos a presiones de al menos 0,9 y no más de 1,1 [Pa].

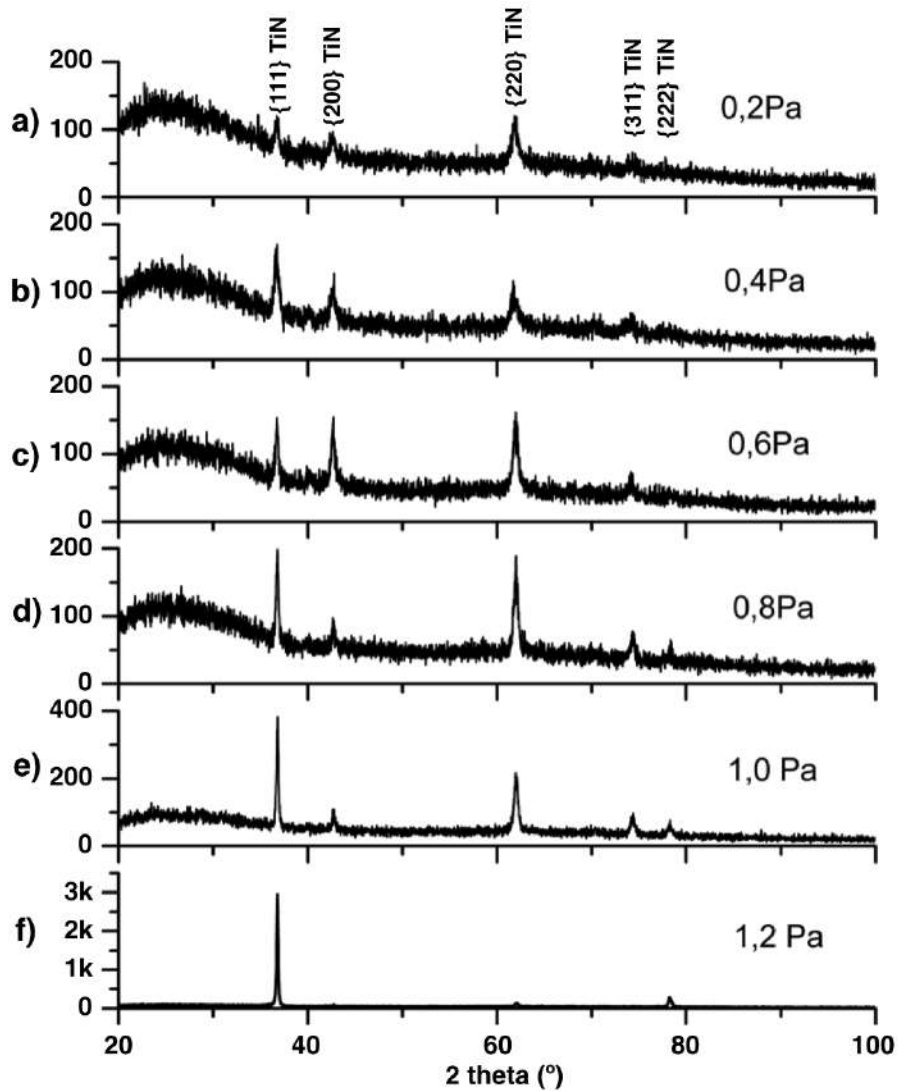


Figura 6.3: Patrones de difracción de rayos X en películas de nitruro de titanio formadas a diferentes presiones de gas reactivo. En el eje vertical se representan las intensidades de los picos en función del ángulo  $2\theta$  (unidades relativas).

### Muestras estándar (cupones)

En la industria de los revestimientos duros se suele utilizar muestras estandarizadas (cupones) de acero B2 con un tratamiento térmico y un acabado superficial estándar. Esto permite comparar los sistemas de recubrimiento realizados por diferentes métodos y fabricantes. En este estudio, se utilizaron como muestras de referencia muestras con un diámetro  $\varnothing$  de 12,5 [mm] y altura de 6 [mm].

## 6.4 Etapas del revestimiento de nitruro de titanio

A continuación se presentan las etapas de producción de revestimientos sólidos y modulados artificialmente a base de nitruro de titanio

### 1. Etapa de formación de la interfaz.

Las muestras se limpiaron y desengrasaron en acetona, se trataron en solución de pulido químico de baja concentración (agua destilada + 2% de  $H_2O_2$  (peróxido de hidrógeno) + 1% de HF (ácido fluorhídrico)) durante 60 segundos en un baño de ultrasonido. Finalmente se trata con agua y luego con alcohol isopropílico. Para producir la interfaz se utilizó la tecnología de implantación de iones descrita anteriormente. Se colocó una abertura en la cámara de vacío para reducir el flujo del evaporador con una abertura cerrada. Se suministró argón en la cámara (canal 1) hasta una presión de 120 – 200 [Pa] y se limpió la muestra y calentó a 300 [°C] en una descarga brillante. Se aplicó a la muestra una polarización negativa de voltaje continuo de  $-580$  [V]. A continuación, se apaga el canal de entrada de gas y se enciende un evaporador de vacío con una corriente de funcionamiento de 170 [A]. Después de 5 minutos de funcionamiento del evaporador de vacío en el modo de bomba getter, se abre la abertura del diafragma y se aplica a la muestra el potencial de impulso para la implantación de iones. El tratamiento se realizó en 20 minutos. Una vez enfriada la muestra, se abre la cámara.

### 2. Etapa del recubrimiento.

El método difiere según la variante del revestimiento, a continuación presentamos los desarrollados en esta investigación.

#### 2.1 Recubrimiento sólido

Este paso se llevó a cabo con la apertura retirada en la cámara de vacío. La muestra con la interfaz obtenida se limpió y se calentó en un plasma de argón en modo similar a la etapa 1. A continuación, se desconecta el canal 1 de alimentación del gas y se deja la muestra a un potencial constante de  $-300$  [V]. Sincronizadamente con el encendido del evaporador de arco a una corriente de 170 [A] se inyecta nitrógeno en la cámara a través del canal 2, y su presión en la cámara crece de forma residual a operativa en 20 segundos. La posterior deposición del recubrimiento de nitruro de titanio a presión constante de nitrógeno se lleva a cabo en 20 minutos para obtener una capa de aproximadamente 4 [ $\mu m$ ] de espesor. Para los experimentos se utilizaron revestimientos obtenidos a dos presiones fijas de 0,8 [Pa] y 1,0 [Pa].

#### 2.2 Recubrimiento modulado artificialmente

En este caso el revestimiento se aplica en modo de pulso de nitrógeno hasta una amplitud de presión de  $1,0 [Pa]$ . En la cual se utilizaron dos modalidades:

$$D_{ciclo} = 0,5 \text{ y } t_{on} = 12,5 [s]$$

$$D_{ciclo} = 0,5 \text{ y } t_{on} = 40 [s]$$

El resto de las características y la metodología del recubrimiento son las mismas que para la sección dada anteriormente (2.1).

Junto con la muestra de metal, el recubrimiento se aplicó a una muestra testigo de silicio monocristalino, cuyos resultados de astillado transversal se utilizaron para controlar el grosor de la bicapa y estimar el grosor total del recubrimiento modulado artificialmente.

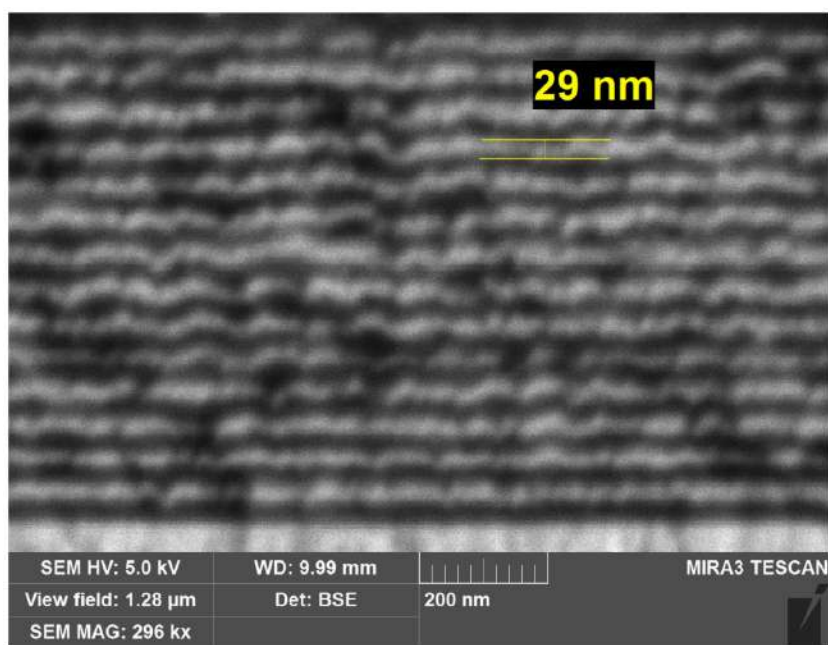


Figura 6.4: Astillado transversal de una lámina de silicio monocristalino con un revestimiento de  $Ti/TiN$  modulado artificialmente.

En la figura 6.4 se muestra una fotografía de un corte transversal de la muestra testigo tomada con un microscopio electrónico de barrido SEM TESCAN. Según las mediciones directas, el grosor de la bicapa es de  $29 [nm]$  y el grosor total del recubrimiento alcanza los  $3,4 [\mu\text{m}]$ .

Las figuras 6.5 y 6.6 (versión ampliada) muestran la formación de bicapas de  $Ti/TiN$  con estructuras moduladas artificialmente de  $60 [nm]$  de grosor por bicapa.

El análisis de la película delgada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) permitió determinar su composición química y estructural. La muestra fue analizada en un microscopio electrónico de barrido Zeiss Ultra 55, equipado con un espectrómetro EDS de la marca Oxford

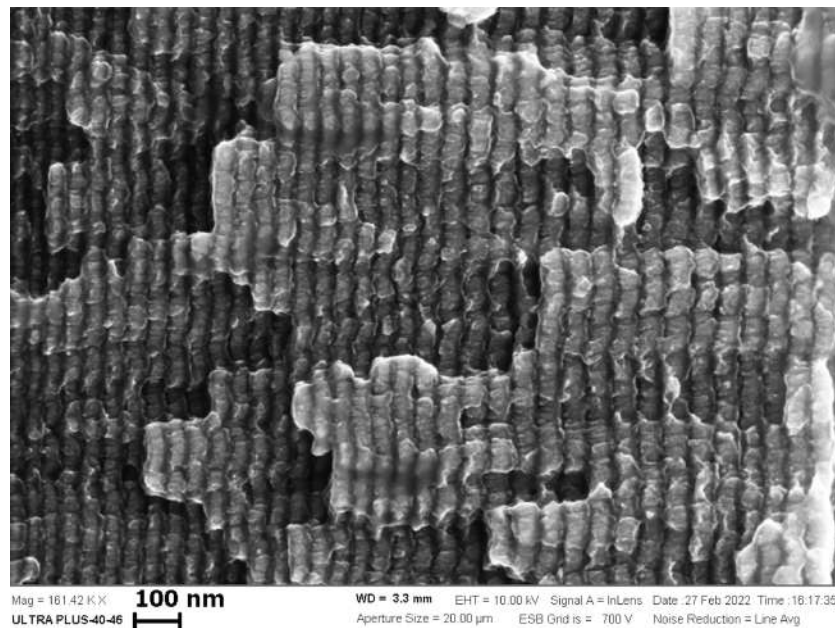


Figura 6.5: Formación de bicapas de  $Ti/TiN$  con estructuras moduladas artificialmente de 60 [nm] de grosor por bicapa. La capa mas ancha y clara está compuesta por nitruro de titanio

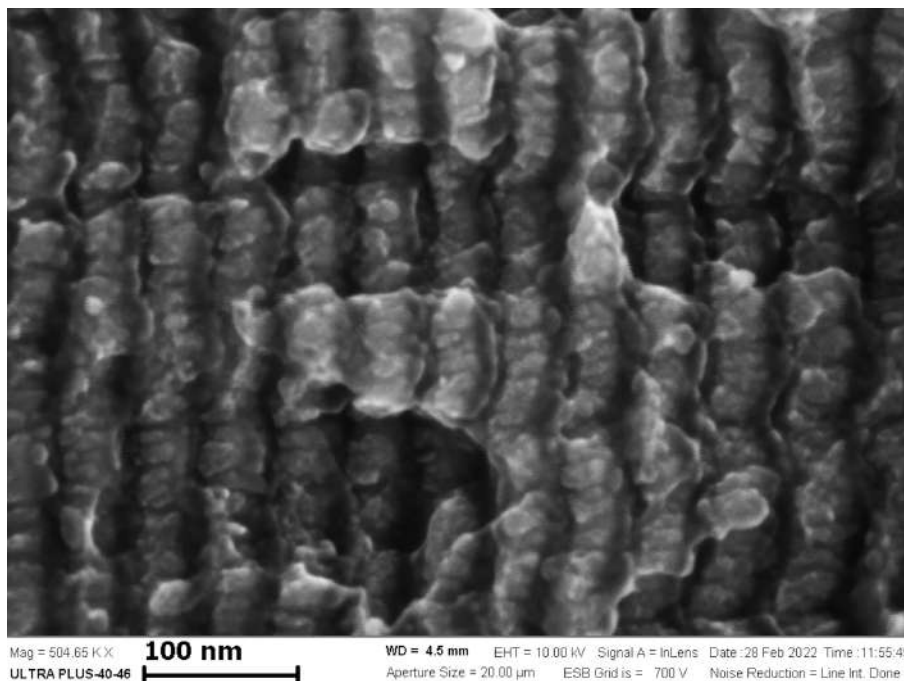


Figura 6.6: Ampliación de la formación de las bicapas registradas en la figura 6.5

Instruments Inca Energy 350 XT. El análisis composicional se realizó para cinco (5) puntos a lo largo de la muestra (ver figura 6.7), determinando las concentraciones de los elementos presentes, en este caso nitrógeno y titanio. En la tabla 6.2 se presentan las

concentraciones en porcentaje de masa atómica de estos elementos para cada punto. La variación periódica y correspondencia inversa entre Ti y N sugiere que la muestra consiste en una película delgada con una estructura multicapa de Ti y TiN con variaciones composicionales periódicas.

Punto	% Ti	% N	% Total
1	54.3	45.7	100
2	95.6	4.4	100
3	69.4	30.6	100
4	75.1	24.9	100
5	83.9	16.1	100

Tabla 6.2: Composición porcentual atómica para la muestra de la figura 6.5 en cinco (5) diferentes puntos de análisis

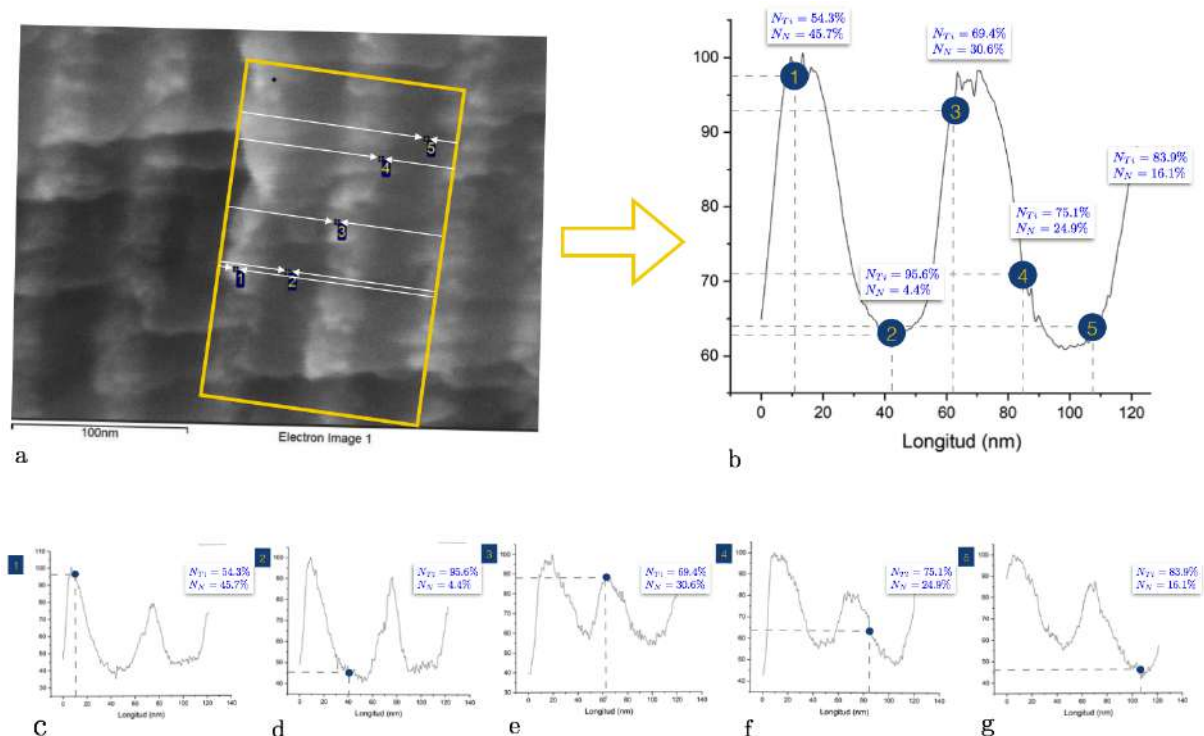


Figura 6.7: Estudio de la composición atómica del recubrimiento: a) área seleccionada para el diagnóstico con EDS para cinco (5) puntos, b) representación de la superposición de las composiciones porcentuales en los cinco (5) puntos, c) representación porcentual de la línea blanca que contiene el punto uno (1), d) representación porcentual de la línea blanca que contiene el punto dos (2), e) representación porcentual de la línea blanca que contiene el punto tres (3), f) representación porcentual de la línea blanca que contiene el punto cuatro (4) y representación porcentual de la línea blanca que contiene el punto cinco (5).

## 6.5 Medición de la microdureza en los recubrimientos obtenidos

La investigación se llevó a cabo en el equipo Bruker Tribolab UMT. Antes de realizar el trabajo, se calibró el equipo utilizando una muestra de calibración estándar con  $HV_1730$ . Para medir la microdureza se utilizó el método Vickers según la norma ISO 6507 [98]. La microdureza se midió con una carga de  $P = 5$  [g], la carga recomendada para caracterizar los revestimientos de endurecimiento. Se utilizó como referencia un sustrato proporcionado por un fabricante industrial con un revestimiento de nitruro de titanio y una microdureza  $HV_{0,05} = 2300 \pm 200$  (tabla 6.1). La microdureza se midió en cada espécimen al menos 10 veces para obtener datos estadísticamente significativos. Los datos medidos se muestran en la figura 6.8 y en la tabla 6.3.

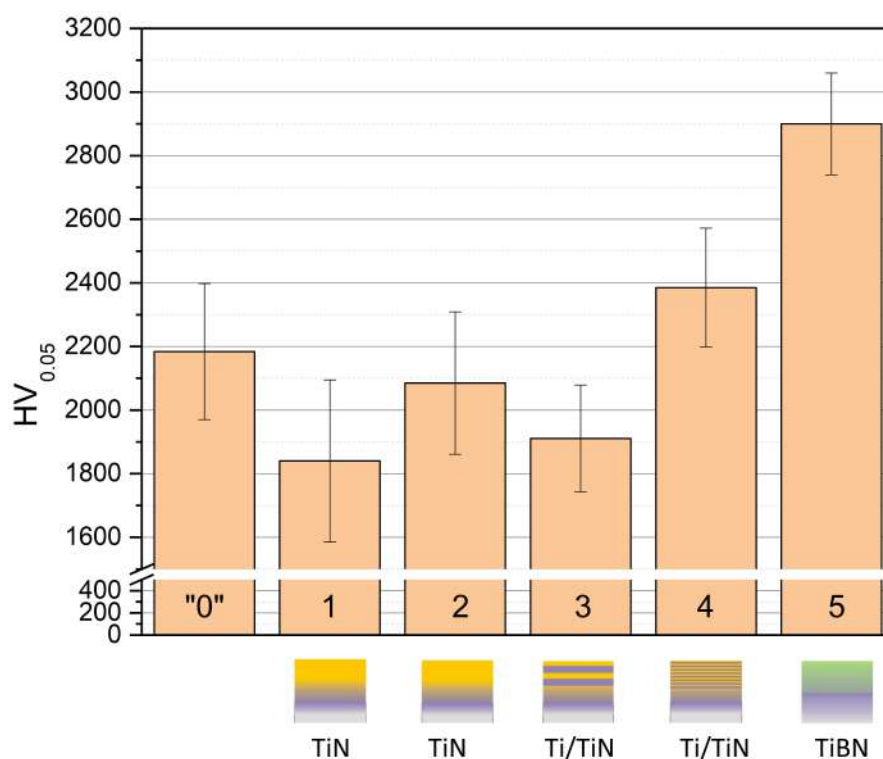


Figura 6.8: Microdureza  $HV_{0,05}$  de los sustratos de acero *D2* con recubrimiento de *TiN* con diferentes estructuras

"0" - sustrato/cupón de referencia;

"1" - Recubrimiento sólido (continuo) obtenido a la presión de nitrógeno  $p = 0,7$  [Pa]

"2" - Recubrimiento sólido (continuo) obtenido a la presión de nitrógeno  $p = 1,0$  [Pa]

"3" - Recubrimiento de *Ti/TiN* modulado artificialmente con un periodo (grosor de bicapa) calculado de  $96$  [nm]

"4"- Recubrimiento de *Ti/TiN* modulado artificialmente con un periodo (grosor de

bicapa) calculado de 60 [nm]

“5” - Recubrimiento sólido (continuo) de *TiBN*.

La microdureza del cupón de referencia era inferior a la indicada en la tabla, pero dentro de la tolerancia de fabricación.

Todas las películas aplicadas muestran un aumento de la dureza hasta valores cercanos al cupón de referencia. Como era de esperar, se encuentra una menor dureza en la unión de *TiN* obtenida a una presión del gas de trabajo reducida (cupón “1”). Trabajar a una presión óptima garantiza altos valores de dureza (cupón “2”). Una simple transición a una estructura modulada aumenta la dureza del revestimiento en más de un 14% (cupón “2” y “4”).

Muestra	Descripción	Microdureza $HV_{0,05}$
0	Sustrato de referencia	2190 ± 210
1	Recubrimiento sólido TiN p=0.7 [Pa]	1830 ± 250
2	Recubrimiento sólido TiN p=1.0 [Pa]	2080 ± 220
3	Recubrimiento Ti/TiN modulado, 96 [nm]	1910 ± 160
4	Recubrimiento Ti/TiN modulado, 60 [nm]	2390 ± 200
5	Recubrimiento sólido TiBN	2900 ± 150

Tabla 6.3: Microdureza  $HV_{0,05}$  de sustratos de acero D2 con diferentes recubrimientos de TiN y TiBN.

La dureza del cupón “4” es mayor que la del cupón de referencia “0”. El espesor de la bicapa para el cupón “4” no supera  $h_{4''} = 60$  [nm] y parece estar cerca del óptimo [99]. A medida que el grosor de la bicapa aumenta hasta  $h_{3''} = 96$  [nm], la microdureza desciende notablemente y llega a ser inferior a la de la muestra con revestimiento sólido obtenida a la presión óptima (cupón “2”). La caída de la microdureza es menor que la prevista por la ley Hall-Petch:  $HV_{4''}/HV_{3''} = 1,25$  y  $(h_3/h_4)^{0,5} = 1,79$  pero confirma el hecho de que las estructuras nanocapas son más prometedoras.

# CAPÍTULO 7

---

---

## Conclusiones

---

---

A continuación se presentan las conclusiones obtenidas de esta investigación pero adicionalmente se incluyen algunas recomendaciones importantes para el caso de querer introducir este tipo de tecnología en la industria.

### 7.1 Recomendaciones

1. La capacidad de controlar el flujo de la sustancia desde el evaporador de vacío hasta el producto durante el proceso de formación de la interfaz juega un papel importante. En este caso, la descarga de alta tensión para la implantación se emplea en este flujo y, puesto que la descarga es extremadamente sensible a la presión de funcionamiento y solo entre el 0,5% y 1,5% de este flujo es suficiente para su funcionamiento, un sistema industrial debe estar equipado con una compuerta refrigerada por agua con apertura ajustable, o utilizar evaporadores de arco de vacío con convertidores inductivos para el funcionamiento a bajas corrientes de arco.
2. Al pulverizar los revestimientos a base de titanio utilizando la tecnología sugerida, es necesario tener en cuenta la alta capacidad de absorción de gases de este material y disponer de su flujo hacia el sustrato para la formación de la interfaz inicial sólo después de una etapa preliminar de “bombeo de iones” con la eliminación de los gases residuales, especialmente el oxígeno, de la cámara de vacío. Para las nuevas tecnologías desarrolladas, se recomienda el cambio a zirconio como material principal para la formación del revestimiento e interfaz.
3. Un desplazamiento catódico de alto voltaje de hasta 10 [kV] con una duración de

pulso de hasta 250 [ $\mu s$ ] es suficiente para la formación de la interfaz metálica por implantación iónica.

4. Para obtener una interfaz extendida con alta concentración de átomos implantados es necesario utilizar un desplazamiento positivo constante adicional de 100 – 150 [V] durante la implantación.
5. Para el proceso reactivo de formación de los recubrimientos modulados artificialmente con un espesor de bicapa de 60 [nm] es necesario utilizar un sistema de suministro de gas de baja inercia con un tiempo de respuesta inferior a 0,2 [seg], que permita un suministro de gas periódico por pulsos con una duración de pulso ajustable de 1-60 [seg]. En algunos casos, el sistema de suministro de gas debe ir acompañado de una válvula ajustable que cubra el flujo de gas a la bomba de alto vacío.

## 7.2 Conclusiones

1. Como resultado de la investigación de los procesos físicos en la formación de los flujos de plasma y los mecanismos de interacción de las partículas de alta energía con la superficie, se propone un nuevo tipo de revestimiento endurecedor basado en estructuras a nanoescala moduladas artificialmente con propiedades de adhesión y resistencia resueltas por la formación de una zona de interfaz extendida obtenida por la implantación de iones en el sustrato de los vapores de material que son componentes del revestimiento básico.
2. Los modelos de interfaz basados en el titanio se han obtenido experimentalmente y se han estudiado mediante los métodos XRD, SEM, TEM+FIB, SIMS IONTOF. Se encuentra que no es posible obtener modelos de interfaz más prometedores del tipo “candado” debido a la variación de las energías de los iones del mismo tipo en la implantación del plasma de alta dosis en rangos realmente realizables de la presión de trabajo de la descarga. Se observa que la implantación de un flujo combinado (de dos o más componentes), cuando los componentes son muy diferentes en masa, es prometedora. Se sugiere utilizar sistemas de dos componentes basados en  $Ti - B$  que además son sistemas avanzados para la formación de películas de alta dureza debido a la formación de fases superduras  $BN$ . Basándose en el sistema  $Ti - B$ , es posible obtener tipos de interfaz de “candado” con una anchura de hasta 50 [nm].
3. El sistema desarrollado de suministro de gas pulsado permite, en combinación con un evaporador de arco de vacío, crear recubrimientos modulados artificialmente a base de metales del grupo 4 ( $Me/MeN$ ) con un espesor de bicapa de 50 – 70 [nm], que es muy bueno desde el punto de vista del aumento de la dureza a expensas del nanoeфекto. Los revestimientos multicapa de prueba basados en titanio  $Ti/TiN$

nanoestructurado con una dureza superficial de  $HV_{0,05} = 2390 \pm 200$  se obtuvieron utilizando equipos experimentales de laboratorio, no adaptados a la producción industrial.

4. Se ha comprobado experimentalmente que el efecto de un desplazamiento positivo de hasta 150 [V] sobre el producto a tratar por implantación iónica aumenta drásticamente la dosis incrustada y la profundidad de penetración de los iones generados por el arco de vacío. Lo que permitirá implementar este nuevo tipo de interfaz con alta calidad y repetibilidad para cualquier evaporador de arco.
5. La tecnología desarrollada e investigada tiene un alto rendimiento y puede utilizarse en la industria. El documento ofrece recomendaciones para adaptar el uso del sistema como parte de los complejos industriales de endurecimiento de superficies.
6. Se propone la tecnología de creación de recubrimientos con composición artificialmente modulada mediante el suministro controlado de gas reactivo en el flujo de sustancia generado por un evaporador de arco en vacío. La adherencia de dicha película se garantiza mediante el uso de la tecnología de interfaz extendida formada a través del proceso de implantación iónica del flujo de sustancia generado por el mismo evaporador. De acuerdo con la tecnología desarrollada, se obtuvo un recubrimiento endurecedor Ti/TiN modulado artificialmente con un espesor de bicapa de 60 [nm]. La microdureza del revestimiento obtenido por formación de bicapas fue  $HV_{0,05} = 2390 \pm 200$ .
7. Se midieron experimentalmente los parámetros de los flujos generados por el evaporador de vacío y se evaluó su rendimiento. Se registra una elevada fracción de iones multicargados en el plasma metálico generado de titanio y circonio, cuya proporción puede alcanzar el 10 % del número total. Se observa un alto grado de ionización del flujo de hasta el 100 %. Se comprueba que incluso a una gran distancia del cátodo del evaporador (20-30 [cm]), la intensidad del flujo es suficiente e incluso excesiva para iniciar una descarga de impulsos independiente de alto voltaje para realizar el proceso de implantación iónica.
8. Se propone un nuevo método de formación del tipo de interfaz mediante el proceso de implantación iónica. Los trabajos de modelización y los resultados obtenidos en la experimentación confirmaron la posibilidad de crear mediante esta tecnología tipos de interfaz extendidas varias veces mayores que las implementadas por la tecnología industrial con un sesgo negativo constante en el sustrato procesado. Cuando se utiliza la implantación a partir de blancos multicomponentes, en los que ambos elementos pueden formar fases de refuerzo con los elementos del sustrato, pero al mismo tiempo difieren significativamente en masa -como el sistema Ti-B y Zr-B, es posible formar una distribución no monótona de átomos incrustados con el consiguiente aumento de la adherencia de la película en crecimiento.

9. Se ha desarrollado una metodología y algoritmos para el cálculo Monte Carlo para la formación del tipo de interfaz extendida formadas por los procesos de implantación iónica. La metodología muestra una buena correlación con los resultados experimentales.

# Apéndices

# APÉNDICE A

---

---

## Influencia de las variables en los procesos reactivos para la obtención de recubrimientos duros mediante la deposición por plasma.

---

---

### A.1 Descripción

Existen variables de control directo del proceso dentro de las cuales se encuentran: el flujo de gas de trabajo al interior de la cámara (presión de trabajo), la concentración y energía cinética promedio de las especies presentes en el plasma, el potencial eléctrico aplicado al sustrato y finalmente la temperatura del sustrato. Como características del tipo de reactor en el proceso de formación influyen: distribución espacial del flujo de gas de trabajo al interior de la cámara, Simetría (tipo de pulso de alto voltaje) de la descarga aplicada al sustrato y sistema de vacío (bajo, medio, alto y ultra alto vacío). Por supuesto también hace parte del proceso la terminación superficial, limpieza y geometría del sustrato.

En la figura A.1 se presenta la secuencia de procesos estándares para la obtención de revestimientos asistidos por plasma, los cuales se pueden numerar de la forma siguiente:

1. Proceso de pulido y limpieza química para acondicionamiento del sustrato.
2. Obtención de alto vacío para la eliminación de impurezas del sustrato al interior de la cámara.
3. Introducción del gas (preferiblemente argón) para la realización del proceso de

limpieza por pulverización de baja energía ( $E < 5keV$ ).

4. Generación del plasma mediante una descarga de alto voltaje para la producción de especies activas.
5. Direccionamiento de las especies activas del plasma al sustrato.
6. Tratamiento superficial mediante las especies activas en la estructura del sustrato (implantación, deposición o proceso híbrido).

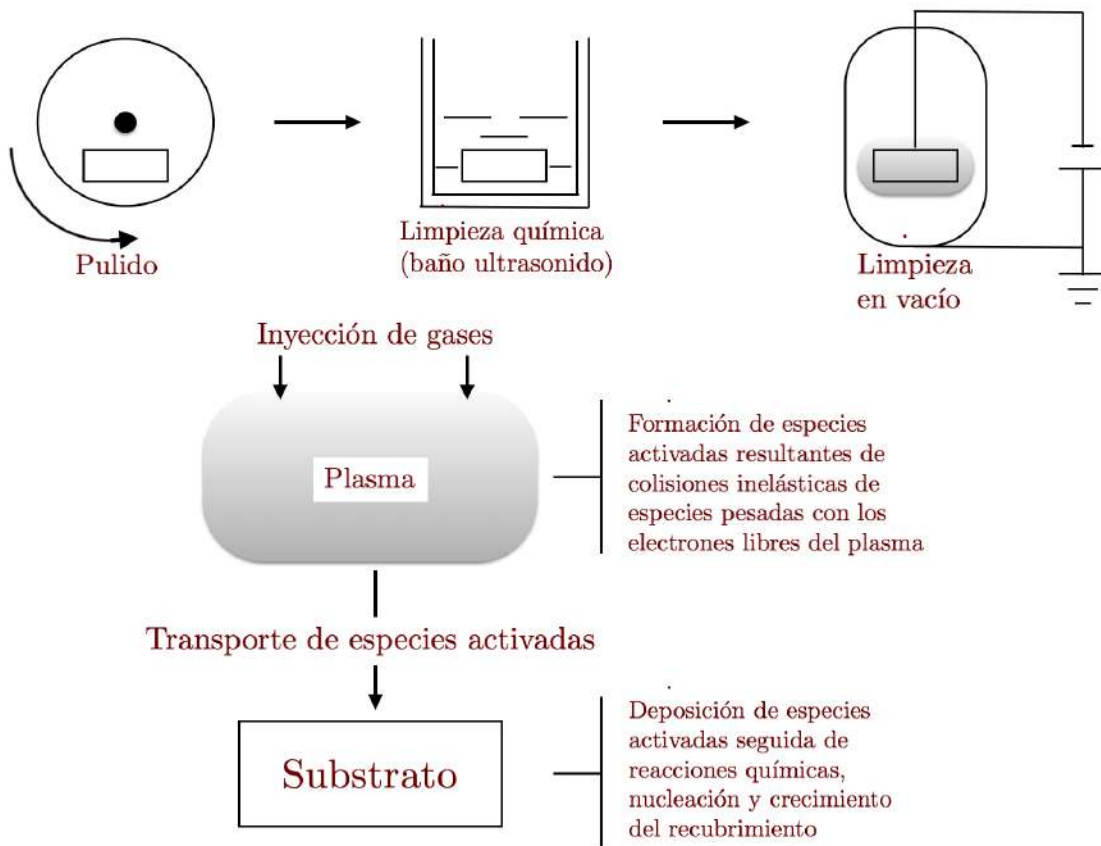


Figura A.1: Secuencia de pasos estándar para la obtención de revestimientos asistidos por plasma.

En la tabla A.1.1 se presenta la relación entre los pasos o procedimientos, las variables o factores involucrados y la propiedad que puede ser afectada.

Paso	VARIABLES/FACTORES	PROPIEDAD AFECTADA
PULIDO Y LIMPIEZA QUÍMICA DEL SUSTRATO	Terminación superficial Limpieza superficial	Estructura Adherencia
LIMPIEZA DEL SUBSTRATO DENTRO DE LA CÁMARA DE VACÍO	Proceso de limpieza	Adherencia
INYECCIÓN DE LOS GASES O VAPORES DE TRABAJO	Flujo de gases.  Uniformidad de circulación de los gases alrededor del sustrato	Estequiometría, Velocidad Crecimiento de la película, Estructura (adherencia, dureza, densidad...)  Uniformidad del recubrimiento
FORMACIÓN DEL PLASMA Y CREACIÓN DE ESPECIES ACTIVADAS	Concentración y temperatura de electrones. Uniformidad del plasma  Temperatura del gas neutro	Velocidad de crecimiento película y estequiometría. Uniformidad recubrimiento.  Limita los materiales del sustrato.

	<p>Concentración de impurezas.</p> <p>Presión de la mezcla de gases</p>	<p>Estructura.</p> <p>Velocidad de crecimiento de la película</p>
<p>TRANSPORTE DE ESPECIES ACTIVADAS DEL PLASMA A LA SUPERFICIE DEL SUBSTRATO</p>	<p>Potencial de referencia del sustrato</p> <p>Rotación del sustrato.</p> <p>Presión del gas</p>	<p>Velocidad de crecimiento de la película y estequiometría</p> <p>Uniformidad.</p> <p>Uniformidad.</p>
<p>REACCIONES QUÍMICAS SOBRE EL SUBSTRATO, NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DEL RECUBRIMIENTO</p>	<p>Temperatura del sustrato</p> <p>Potencial de referencia del sustrato</p> <p>Materiales sustrato/recubrimiento</p>	<p>Estructura (concentración,) de impurezas gaseosas, dureza, adherencia), velocidad de reacción química, estequiometría.</p> <p>Estructura (adherencia, tensiones internas, dureza)</p> <p>Interfaz, adherencia</p>

Tabla A.1: Variables, características y propiedades afectadas en la formación de revestimientos.

# APÉNDICE B

---

---

## Procesos asistidos por plasma

---

---

El plasma mediante sus características de cuasineutralidad y comportamiento colectivo se convierte en medio poderoso para el tratamiento de materiales que puede consistir desde una simple modificación superficial a baja energía como mecanismo de limpieza (Sputtering) hasta tratamientos más avanzados de implantación y deposición de revestimientos. Estos pueden ser generados por arcos, llamas e incluso por haces de electrones sin embargo el más común es el que se obtiene al aplicar un campo eléctrico (o diferencia de potencial) a un volumen de gas. En consecuencia, al aplicar el campo eléctrico la energía se transfiere a las especies presentes en el gas produciéndose un aumento en las colisiones por lo cual en sistemas a bajas presiones los electrones pueden adquirir la energía suficiente capaz de excitar, disociar o ionizar los átomos del gas de trabajo.

De igual forma que la aplicación del campo eléctrico (o diferencia de potencial) transfiere energía a las partículas del gas para producir el plasma también permite hacer uso de esas partículas cargadas para tratar superficies y películas en crecimiento siendo esta la razón principal de la asistencia del plasma a baja presión en el procesamiento de materiales. En función de la ganancia de energía que pueden adquirir las especies presentes en el plasma se logra obtener desde diferentes grados de ionización hasta mayores perfiles de penetración lo cual contribuye a la obtención de modelos de interfaz que garanticen un mayor grado de adherencia.

### B.1 Colisiones, energía y movimiento de partículas

En los procesamientos de materiales para deposición o modificación superficial asistidos por plasma es importante el conocimiento de los parámetros que rigen el comportamien-

to de este tipo de gas (función de distribución de energía, temperatura, contenido de especies) que permitan la obtención de mejores resultados en el tratamiento. Dentro de los beneficios obtenidos se tienen: recubrimientos con estructura controlada (morfología, tensiones residuales, dureza, etc), procesos de limpieza por bombardeo iónico, trabajar con temperaturas más bajas en comparación con otros métodos (CVD) y posibilidad de producir recubrimientos mono o multicapa.

### B.1.1. Colisiones: Sección transversal y camino libre medio

Para la generación del plasma se parte del gas en estado neutro al cual se le aplica un campo eléctrico y a partir del primer electron libre que se obtenga se pueden desarrollar las colisiones que permitiran la excitación, disociación e ionización del gas dependiendo de la energía que adquiera la partícula (electron) y su probabilidad de colisión . Durante el proceso en el cual las partículas son aceleradas a partir del reposo debido al campo eléctrico recorreran una distancia antes de colisionar, esta distancia es conocida como camino libre medio ( $\lambda$ ) la cual está en función de la sección transversal de colisión ( $\sigma$ ) y la densidad de partículas ( $N$ ) en el gas de la forma

$$\lambda = \frac{1}{N\sigma} \quad (\text{B.1})$$

En el caso de los electrones, la sección transversal de colisiones se puede expresar como:

$$\sigma_{total} = \sigma_{elastica} + \sigma_{excitacion} + \sigma_{ion} + \sigma_{union} \quad (\text{B.2})$$

Por lo tanto, si la energía del electron incidente es  $E < 15,75eV$  los procesos de colisión seran solamente de transferencia de momento y en menor grado de excitación sin embargo, en el caso en que  $E > 15,75$  se tendran procesos de ionización principalmente. En promedio para un intervalo de energia  $1 < E < 100 eV$  la sección transversal está dentro del intervalo  $10^{-15} < \sigma < 10^{-16} cm^2$  [12–15].

## B.2 Energía cinética del electron

Normalmente la energía que pueden llegar a tener los electrones en el proceso de generación del plasma es sin duda mayor a la energía promedio del gas de trabajo y normalmnete su estudio se realiza a partir del plasmas en no equilibrio. Haciendo uso de la conservación de la energía y el momento se puede escribir la relación de máxima transferencia de energía en una colisión elástica de la forma:

$$\Delta W = W_{ei} - W_{ef} = (4m_e/M)W_{ei} \quad (\text{B.3})$$

donde  $m_e$  es la masa del electron,  $M$  es la masa del átomo,  $W_{ei}$  es la energía inicial del electron y  $W_{ef}$  es la energía del electron al final de la colisión. En el caso del gas de trabajo estándar (argón  $M = 40uma$ ) la colisión con un electron ( $m_e = \frac{1}{1836}uma$ ) haciendo uso de la ecuación (B.3) indica que la transferencia de energía será de  $\sim 5 \times 10^{-5}$  aproximadamente.

Suponiendo el caso en que se ha obtenido un plasma con base a la aplicación un campo eléctrico sobre los electrones primarios (los cuales dan origen al plasma) puede considerarse que después de cada colisión el electron volverá a ganar energía otra vez debido a la existencia del campo eléctrico  $W_E$  la cual se puede obtener al realizar un cálculo promedio del trabajo realizado por la fuerza de este campo sobre el electron al recorre la distancia llamada camino libre medio ( $\lambda$ ) es decir:  $W_E = qE\lambda$ . Si en este caso se considera el plasma en equilibrio tendríamos que la energía que transfería el electron anteriormente en la colisión la vuelve a recuperar, de esta forma considerando solo colisiones elásticas la transferencia de energía  $\Delta W$  en la ecuación (B.3) para la energía  $W_E$  ganada y haciendo uso de la ecuación (B.1) para  $\lambda$  se obtiene que:

$$W_{ei} = \frac{M}{2m_e} \frac{qE}{N\sigma_{elastico}} \quad (\text{B.4})$$

Indicando que en el proceso de aplicación de un campo eléctrico los electrones pueden ganar energía suficiente entre colisiones con respecto a las otras partículas del gas. Por supuesto este procedimiento es valido solo como una aproximación.

## B.3 Distribución de la energía de los electrones

El estado aproximado de un plasma puede caracterizarse por la densidad de partículas pesadas ( $N_i$ ) siendo  $i$  la  $i$ -ésima especie, la densidad de electrones  $\eta_e$  y la función de distribución de energía de los electrones. Bajo la condición de equilibrio local la distribución de velocidades para los electrones puede asumirse tipo Maxwell y el estado puede definirse en función de la temperatura electrónica  $T_e$  [16] sin embargo es una suposición poco común tener plasma en equilibrio a baja presión pero se considera aceptable para simplificar su estudio.

En la figura (B.1) se presentan las funciones de distribución de energía de los electrones para el gas de argón en donde se puede apreciar el caso de colisiones elásticas de baja energía mantienen el perfil Maxwelliano predominando en un gas excitado sin embargo debido al efecto del campo eléctrico las colisiones serán de alta energía modificando el

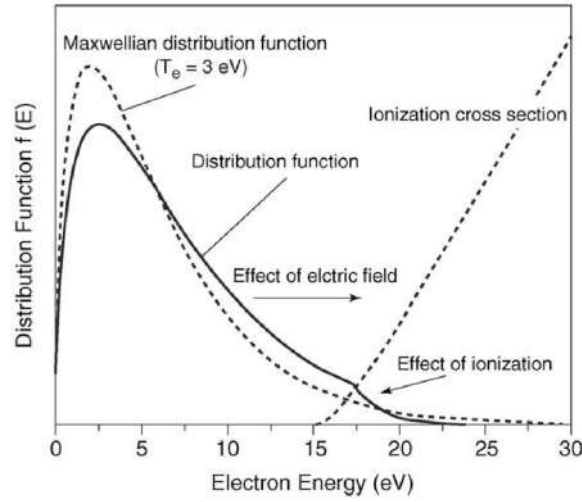


Figura B.1: Funciones de distribución para la energía de electrones en gas de argón.

perfil de distribución presentándose la ionización del gas. Una medición aproximada de la distribución de energía de los electrones se puede obtener a través del uso de sonda permitiendo conocer el estado del plasma.

## B.4 Frecuencia de colisión

La frecuencia de colisión es la tasa a la cual una partícula promedio sufre colisiones de un determinado tipo. En el caso del plasma el electron puede sufrir colisiones de todo tipo con los átomos o moléculas del gas, en este caso se habla de la frecuencia total de colisión sin embargo su expresión es bastante compleja debido a que incluye las diferentes funciones de distribución de la especies en colisión. En este caso vamos a considerar solo el caso de colisiones de electrones con especies neutras recordando que la influencia de las partículas pesadas puede despreciarse permitiéndose escribir de la forma:

$$\nu_k = N \int_0^{E=\infty} (E/2m_e)^{\frac{1}{2}} \sigma_k(E) F_e(E) dE \quad (\text{B.5})$$

donde  $k$  representa el tipo de colisión (elástica, excitación, ionización, entre otras). Si se asume que la sección transversal  $\sigma_k(E)$  es independiente de la energía y que la distribución de los electrones sea Maxwelliana a una temperatura electrónica  $T_e$  entonces la ecuación B.5 se reduce a la forma:

$$\nu_k = N\sigma_k v_e \quad (\text{B.6})$$

siendo la velocidad del electron  $v_e$  de la forma

$$v_e = (8kT_e/\pi m_e)^{\frac{1}{2}} = (6,7 \times 10^7)[kT_e(\text{eV})]^{\frac{1}{2}} \text{cm/s}. \quad (\text{B.7})$$

Adicionalmente las frecuencias de colisión electron electron y electron ión son de gran interés y sus expresiones vienen dadas por

$$v_{ee} = (3 \times 10^{-6})\eta_e \ln\Lambda / [kT_e(\text{eV})]^{\frac{3}{2}} \text{s}^{-1} \quad (\text{B.8})$$

$$v_{ei} = (1,5 \times 10^{-6})\eta_e \ln\Lambda / [kT_e(\text{eV})]^{\frac{3}{2}} \text{s}^{-1} \quad (\text{B.9})$$

para una longitud de camino libre medio entre electrones de la forma:

$$\lambda_{ee} = (4,5 \times 10^{13})[kT_e(\text{eV})]^2 / (\eta_e \ln\Lambda) \text{cm} \quad (\text{B.10})$$

por supuesto debido a la amplia gama de tipos de colisiones e interacciones en la naturaleza que involucran fuerzas como la de Coulomb de largo alcance se hace necesario introducir el término  $\ln\Lambda$  como una función suavizada de  $kT_e$  y  $\eta_e$ . Es decir se considera el efecto de apantallamiento a una distancia característica que impide la perturbación del plasma debido a la presencia de otras especies cargadas anulando el efecto a largas distancias manteniendo así la cuasineutralidad. Esta distancia característica es conocida como Longitud de Debye y los valores que puede tomar  $\ln\Lambda$  se encuentran registrados en la literatura en un intervalo de [10-15] según la descarga de plasma de interés.

Adicionalmente a partir de las ecuaciones B.5 y B.8 se puede definir el termino grado crítico de ionización  $\alpha_c$  de la forma

$$\alpha_c = (2,23 \times 10^{13}) \frac{\sigma_{eA} [kT(\text{eV})]^2}{\ln\Lambda} \quad (\text{B.11})$$

siendo  $\sigma_{eA}$  la sección transversal para una colisión electron átomo ( $\sim 10^{-15} \text{cm}^{-3}$ ).

## B.5 Parámetros del plasma y comportamiento colectivo

Los tres parámetros fundamentales que caracterizan al plasma permitiendo distinguirlo de cualquier otro tipo de gas al mantener su comportamiento colectivo y cuasineutralidad son: la longitud de Debye  $\lambda_D$ , la frecuencia del plasma  $f_p$  y el grado crítico de ionización  $\alpha_e$ , los cuales como se comentó anteriormente se pueden obtener con base a la densidad del gas de trabajo  $N$ , la densidad de electrones  $\eta_e$  y la energía de los electrones  $T_e$ . La longitud de Debye (o también radio de Debye) se define como la distancia mínima de apantallamiento que permite matener el estado de cuasineutralidad y esta dada por:

$$\lambda_D = 743 \left( \frac{kT_e}{\eta_e} \right)^{1/2} \text{ cm} \quad (\text{B.12})$$

para dimensiones inferiores a la longitud de Debye  $\lambda_D$  no es posible generar el plasma.

En el caso de la frecuencia del plasma es la frecuencia característica de los electrones (o iones) para responder a los campos eléctricos alternos y se puede expresar de la forma:

$$f_p = \omega_p/2\pi = 9000[\eta_e]^{1/2} \text{ Hz} \quad (\text{B.13})$$

### B.5.1. Plasma sheaths

La formación del plasma Sheaths se debe principalmente al comportamiento de los flujos de electrones e iones en el plasma (normalmente cerca del cátodo y ánodo) y su descripción puede establecerse de la forma siguiente al asumir un gas con densidad de partículas  $N$  y temperatura  $T$  cuyo flujo de partículas sea de la forma:

$$\Gamma = \eta v/4 = (\eta/4)(8kT/\pi m)^{1/2} \quad (\text{B.14})$$

que en el caso de los electrones dada la ecuación B.7 toma la forma

$$\Gamma_e = (1,67 \times 10^7) \eta_e [kT_e (\text{eV})]^{1/2} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (\text{B.15})$$

con densidad de corriente igual a

$$J_e = (2,7 \times 10^{-9})\eta_e[kT_e(eV)]^{1/2}mA/cm^2 \quad (B.16)$$

de manera similar haciendo uso de la ecuación B.14 se obtiene en el caso de los iones el flujo  $\Gamma_i$  y densidad de corriente  $J_i$

$$\Gamma_i = 10^4\eta_i(40/M)^{\frac{1}{2}}(T/300)^{\frac{1}{2}} \quad (B.17)$$

$$J_e = (1,6 \times 10^{-12})\eta_i(40/M)^{\frac{1}{2}}(T/300)^{\frac{1}{2}}mA/cm^2 \quad (B.18)$$

donde  $T$  es la temperatura del gas en Kelvin y  $M$  es el peso molecular de la especie. A partir de las expresiones B.15 y B.17 es posible calcular la relación entre los flujos de electrones e iones dando

$$\frac{\Gamma_i}{\Gamma_e} = \frac{\eta_i(kT_i/m_i)^{\frac{1}{2}}}{\eta_e(kT_e/m_e)^{\frac{1}{2}}} \quad (B.19)$$

y suponiendo que el plasma en estado de quasi-equilibrio ( $\eta_e \approx \eta_i$ ) y tratando las masas en unidades atómicas se obtiene

$$\frac{\Gamma_i}{\Gamma_e} = \frac{1}{\sqrt{1836}} \left( \frac{T_i}{T_e m_i(A)} \right) \quad (B.20)$$

de esta forma se puede apreciar la razón de diferencia entre los flujos de iones y electrones que se experimenta en regiones cercanas a los electrodos (ánodo y cátodo) que dan origen al Plasma Sheaths.

# APÉNDICE C

---

---

## Descarga eléctrica en gases: Plasma

---

---

A continuación se presenta una descripción del proceso de descarga en gases y algunos tipos de descarga que bajo ciertas configuraciones permite obtener y mantener el plasma para el procesamiento de materiales.

### C.1 Ruptura y producción del plasma

En la figura C.1 se representan una cámara cilíndrica con gas y dos electrodos conectados a una fuente de voltaje. Inicialmente la resistencia del gas neutro es mucho mayor a la resistencia externa ( $R$ ) de manera que el voltaje se centra en los electrodos, posteriormente el campo eléctrico resultante entre los electrodos acelera los electrones libres hacia el ánodo.

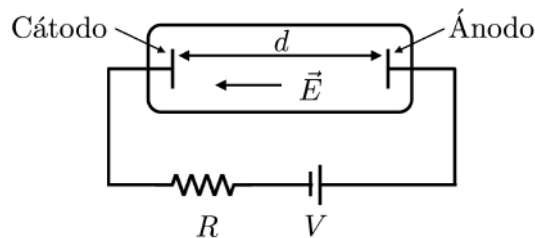


Figura C.1: Circuito para generar descargas tipo brillante.

Si asumimos  $\alpha$  como la probabilidad por unidad de longitud de que el electron acelerado genere ionización se puede proponer que la corriente  $I_0$  emitida desde el cátodo es de la forma:

$$I = I_0 \exp(\alpha d) \quad (\text{C.1})$$

donde  $d$  es la distancia de separación entre los electrodos (ánodo-cátodo). Una vez se produzca la formación de iones estos serán acelerados por el campo eléctrico y al impactar con el cátodo retroalimentarán la descarga produciendo con una probabilidad  $\gamma$  más electrones (electrones secundarios) que generarán más iones. Suponiendo la relación  $\alpha d \gg 1$  se puede determinar el número de iones generados por el primer electron de la forma:  $I = I_0 \exp(\alpha d)$ . De igual manera estos iones generarán  $\gamma I_0 \exp(\alpha d)$  electrones secundarios que serán acelerados para repetir el ciclo, de esta forma se puede asumir que la corriente que llega al ánodo es:

$$I(d) = \frac{I_0 \exp(\alpha d)}{1 - \gamma \exp(\alpha d)} \quad (\text{C.2})$$

de este modo se puede apreciar que cuando el denominador se acerca a cero la corriente tiende a crecer rápidamente produciéndose el fenómeno de ruptura.

Por lo tanto, se puede establecer una relación de proporcionalidad entre la probabilidad de ionización por unidad de longitud  $\alpha$  y el número de colisiones por unidad de longitud multiplicado por la probabilidad de que se produzca la ionización, entonces :

$$\alpha = \frac{1}{\lambda} \exp\left(\frac{-V_i}{eE\lambda}\right) \quad (\text{C.3})$$

donde  $\lambda$  es el camino libre medio,  $V_i$  representa el potencial de ionización y  $E\lambda$  es la energía que puede ganar el electron entre colisiones. Aquí el término exponencial es la probabilidad que se obtenga la ionización entre colisiones. Dado que el camino libre medio es inversamente proporcional a la presión y asumiendo que el campo eléctrico es homogéneo, es permitido escribir el voltaje de ruptura de la forma:

$$V_R = \frac{APd}{C + \ln(Pd)} \quad (\text{C.4})$$

donde  $A$  y  $C$  son constantes cuyo valor depende del tipo de gas. En la figura C.2 se observa el voltaje de ruptura entre electrodos como función del producto de la presión del tipo de gas (nitrógeno, hidrógeno, argón y aire) y la distancia de separación entre electrodos. Este tipo de comportamiento experimental de curvas se llaman curvas de Paschen y es una guía para ajustar las relaciones entre voltaje, presión y distancia entre electrodos para generar la descarga de plasma.

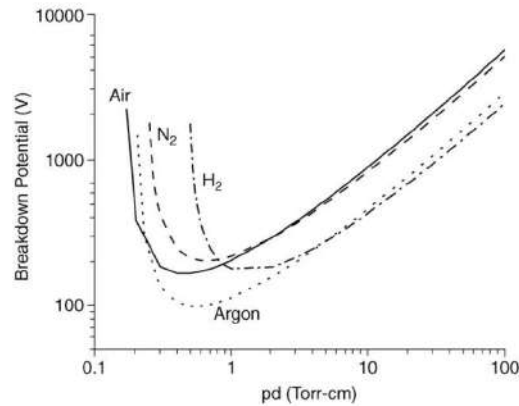


Figura C.2: Curvas de Paschen para la ruptura entre electrodos planos paralelos con gas de nitrógeno, hidrógeno, argón y aire.

### C.1.1. Descarga de alto voltaje (II3D)

La implantación iónica tridimensional (II3D) es un método que se destaca en comparación con otros métodos de implantación debido a la transferencia de alta energía a los iones procedentes de un plasma mediante la aplicación de pulsos de alto voltaje a bajas presiones. La implementación de este tipo de descarga permite bombardear uniformemente la red cristalina del sustrato independiente de su geometría obteniendo mayor concentración de especies y mejores perfiles de implantación.

### C.1.2. Descarga de cátodo frío

A diferencia de los sistemas de evaporación por termo-emisión con cátodos a altas temperaturas, el sistema de descarga de cátodo frío a baja presión logra trabajar a temperaturas más bajas debido a que el sostenimiento de la descarga está en función de la energía del ión incidente y del estado superficial del cátodo para la producción de electrones secundarios.

### C.1.3. Descarga magnetrón

Al igual que el caso anterior los magnetrones operan bajo el mismo principio de descarga de cátodo frío donde adicionalmente se introduce un campo magnético que en conjunto con el campo eléctrico producido por el cátodo logran de manera conjunta hacer trampas que permitan cerrar las trayectorias de las corrientes de deriva de los electrones ( $\vec{E} \times \vec{B}$ ) sobre si mismas permitiendo obtener altas tasas de ionización, normalmente se operan a presiones  $P < 1$  [mTorr], con un rango de voltaje 300 – 800 V

y altas densidades de corriente  $10 - 200 [mA/cm^2]$ .

#### C.1.4. Descarga bias

En este caso al sustrato se le aplica un potencial negativo (400 - 600 [V] aproximadamente) conocido también como potencial de polarización, en donde el recubrimiento recibe un bombardeo de iones durante su formación permitiendo la obtención de un mayor grado de limpieza y uniformidad en la deposición.

#### C.1.5. Arco

En un evaporador de arco al vacío de cátodo frío, la descarga surge en puntos del cátodo que se mueven espontáneamente a lo largo de la superficie del cátodo. La densidad de la corriente puntual alcanza un valor muy alto de  $10^{12} A/m^2$  con una corriente de descarga en el rango de 50[A] a 500 [A] y una tensión de descarga relativamente baja de 16 [V] a 40 [V]. Es importante señalar que el crecimiento de la corriente de descarga conduce a un aumento en el número de puntos catódicos, sin afectar los procesos que ocurren en cada punto individual. La potencia liberada en el lugar de más de  $10^{12} W/m^2$  es suficiente para iniciar el proceso de evaporación en un modo explosivo que produce una cantidad suficiente de vapor de material catódico llevando la descarga del arco al régimen autosostenido (ver figura C.3).

La producción explosiva de un flujo de plasma de vapor en un estado de alta ionización ( $\sim 100\%$  ionización) proporciona tasas de crecimiento de películas muy altas sobre el sustrato que el generado por otras técnicas (evaporación térmica o sputtering). La presencia del componente iónico en el flujo permite controlar la formación de la estructura de la película en crecimiento aplicando un potencial negativo controlado al sustrato. Además, en la etapa de formación inicial de la película, los iones se implantan en el sustrato, proporcionando una alta adherencia de la película en crecimiento. En el último caso, los iones de carga múltiple son los de mayor interés, ya que su rango proyectivo medio es suficiente para crear una zona de interfaz de cientos de capas atómicas.

Sin embargo, debido al comportamiento aleatorio del spot catódico y a la gran cantidad de energía que se libera en el proceso de evaporación se da origen a la formación de microgotas (0,1 - 10  $\mu m$ ) las cuales son un serio problema para la generación de películas delgadas en micro y nano electrónica. Uno de los métodos empleados para evitar la formación de estas microgotas es hacer que el spot catódico se redistribuya rápidamente sobre el cátodo mediante la aplicación de un campo magnético evitando el proceso de fusión por la acumulación de alta energía en un sólo punto.



# APÉNDICE D

---

---

## Interacción plasma - substrato

---

---

En el procesamiento con plasma de baja densidad se presenta la clasificación en función de la forma en la cual se obtenga el flujo de vapor para la deposición los cuales dan origen al tratamiento de deposición física en fase vapor (PVD) y deposición química en fase vapor (CVD). En la figura D.1 se muestran distintas técnicas de procesamiento por plasma como: el principio operativo del proceso CVD asistido por plasma directo, el Sputtering no reactivo, el plateado iónico reactivo y endurecimiento superficial por nitruración.

### D.1 Interacciones del plasma en fase gaseosa

La modificación y activación de superficies metálicas se realiza en función de las especies (partículas cargadas y neutras) provenientes del plasma cuya forma de interacción también es fundamental para el sostenimiento de la descarga. Una representación de la interacción en fase gaseosa de estas especies se presenta en la figura D.2 en donde el continuo bombardeo de átomos y moléculas a través de electrones da origen a la disociación, excitación e ionización del gas de trabajo. Por supuesto los electrones de alta energía son importantes para la producción de iones y sostenimiento de la descarga, adicionalmente los efectos de la disociación y excitación contribuyen a la formación especies reactivas importantes para los procesos de deposición reactiva.

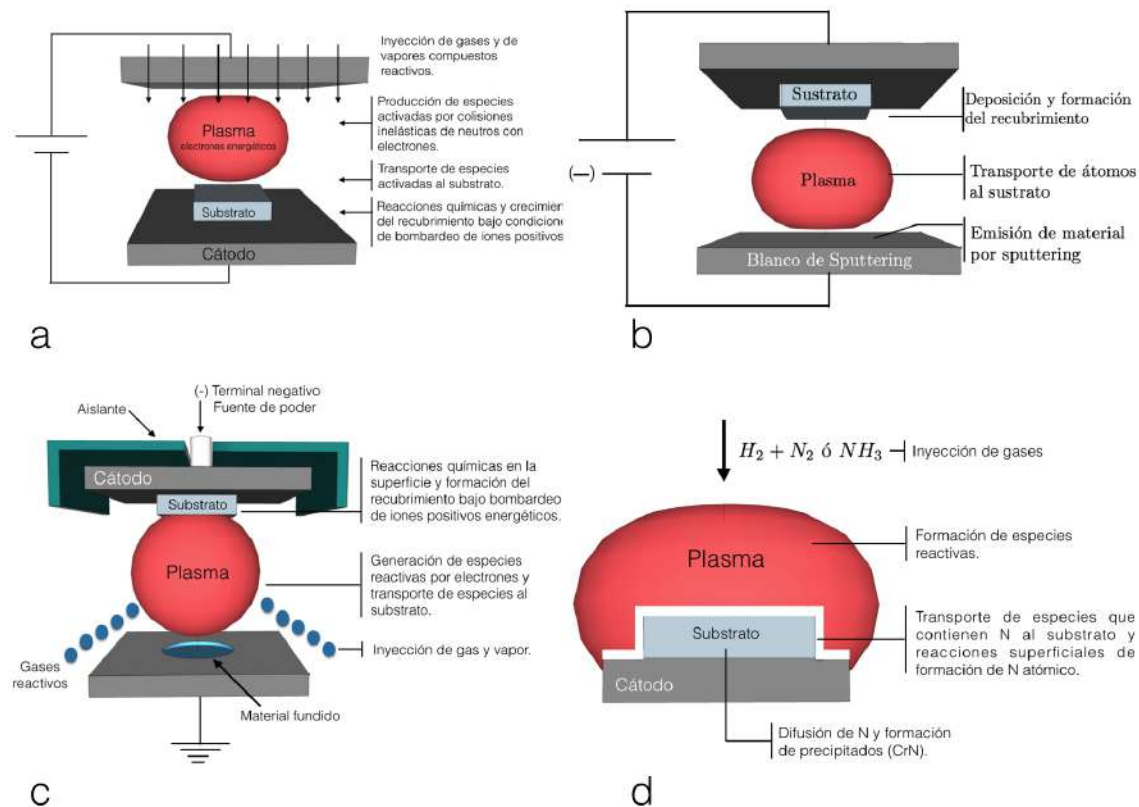


Figura D.1: a) Proceso PACVD, b) Proceso de Sputtering no reactivo, c) Proceso de plateado iónico y d) Nitruración.

### D.1.1. Interacciones electron-átomo

Las interacciones entre electrones y átomos pueden ser de dos tipos (elástica o inelástica) en donde si se cumplen los principios de conservación de la energía y el momento se pueden comprender fácilmente de forma clásica sin embargo, los casos de ionización y excitación solo se hacen entendibles bajo el enfoque de las colisiones inelásticas asumiendo que la transferencia de energía se hace en cantidades discretas debido a los niveles de energía cuantificados. Cuando se transfiere la energía suficiente por parte del electron al átomo entonces se logra la ionización del átomo y la liberación de un electron, normalmente para que el electron logre generar mediante una colisión un par ión-electron se requiere una energía  $W_{ei}$  promedio en relación con el potencial de ionización  $I$  de la forma  $W_{ei}/I = 2 - 3$ . En el caso de relaciones inferiores se tendrán solo excitaciones y colisiones elásticas.

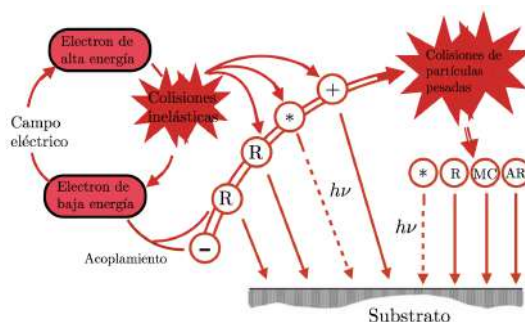


Figura D.2: Representación de las interacciones de especies activas de un plasma (radicales (R), especies excitadas (\*), fotones ( $h\nu$ ), compuesto molecular (CM) y átomos neutros rápidos (AR)) a partir de un gas molecular bajo la aplicación de un voltaje negativo en el sustrato.

## D.2 Interacciones electron-molécula

En el caso de las interacciones electron-molécula se presentan diferentes formas de absorber la energía de los electrones, a continuación se presenta los tipos de reacción en términos del umbral de energía.

- Acople:  $e + AB \longrightarrow AB^-$ .
- Acople disociativo:  $e + AB \longrightarrow A + B^-$ .
- Excitación:  $e + AB \longrightarrow AB^* + e$ .
- Disociativo:  $e + AB \longrightarrow A + B + e$ .
- Ionización:  $e + AB \longrightarrow AB^+ + e + e$ .
- Ionización disociativa:  $e + AB \longrightarrow A^+ + B + e + e$ .

## D.3 Interacción plasma-superficie

La interacción del plasma con la superficie puede tener diferentes objetivos funcionales que están relacionados con las características del plasma y del sustrato. Según la interacción de la superficie con los átomos (lentos o rápidos), iones multicargados y electrones se pueden realizar procesos de pulverización, procesos reactivos PVD o CVD, modificación de superficies metálicas, deposición e implantación. En esta sección se presenta una breve descripción de algunas de estas interacciones y los efectos posibles.

### D.3.1. Bombardeo iónico

El bombardeo iónico sobre un substrato permite modificar las propiedades físicas y químicas de la superficie y a su vez liberar especies como impurezas además partículas cargadas o neutras, adicionalmente influye sobre las propiedades del recubrimiento durante su formación. Por supuesto los efectos que pueda cuasar el bombardeo iónico están en función de la energía del ión incidente la cual depende del número de colisiones y del transito a través del sheath. Las propiedades del plasma a baja presión, la densidad de corriente, el voltaje aplicado y el ancho del sheath se pueden relacionar mediante las ecuaciones D.1 y D.2

$$J_i \approx (9,12 \times 10^{-11}) N_{io} (kT_e/M_i)^{1/2} mA/cm^2 \quad (D.1)$$

donde  $N_{io}$  representa la densidad de iones en el plasma,  $M_i$  la masa de los iones y  $J_i$  la densidad de corriente, por otra parte asumiendo cuasi-neutralidad  $N_{io} \approx n_e$  es posible expresar la longitud del Sheath de la forma:

$$d_s = 185 \lambda_D (V/kT_e)^{3/4} cm \quad (D.2)$$

### D.3.2. Bombardeo iónico y dureza knoop

Al implantar iones como nitrógeno o carbono en la superficie de materiales metálicos como el titanio o el acero, se genera un endurecimiento significativo de la zona implantada. Los iones implantados provocan distorsiones y defectos en la red cristalina, incrementando la densidad de dislocaciones.

Este endurecimiento superficial puede caracterizarse de manera efectiva mediante ensayos de dureza Knoop. La dureza Knoop, medida con un penetrador piramidal romboidal, permite evaluar cambios en la dureza de capas superficiales delgadas.

La técnica de implantación iónica permite controlar la dosis y energía de los iones para generar un endurecimiento de algunos micrómetros de espesor en la superficie del material (ver figura D.3). Esto se traduce en un incremento medible en los valores de dureza Knoop (ver figura D.4).

Cuanto mayor sea la concentración de iones implantados, mayor será el aumento de la dureza Knoop. La profundidad y el grado de endurecimiento dependerán de los parámetros del proceso de implantación.

Se observa que el porcentaje de nitrógeno dentro de la red cristalina de silicio aumenta

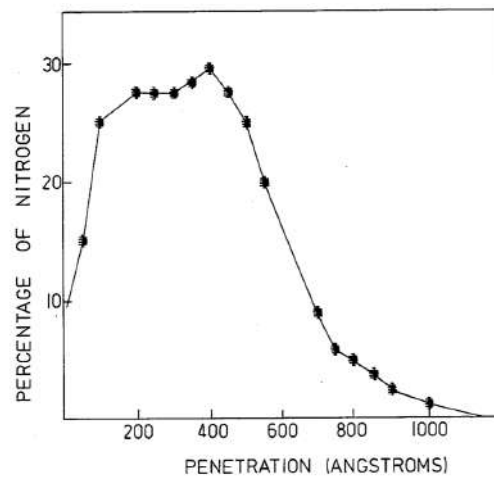


Figura D.3: Medición auger de la concentración de nitrógeno versus profundidad desde la superficie del sustrato de silicio para implantaciones de nitrógeno con energía de 25 keV.

hasta una profundidad de 400 angstroms y disminuye gradualmente a mayor profundidad. Se encuentran concentraciones significativas de iones de nitrógeno en el rango de 25 a 30 % sobre una profundidad de 100 a 500 angstroms.

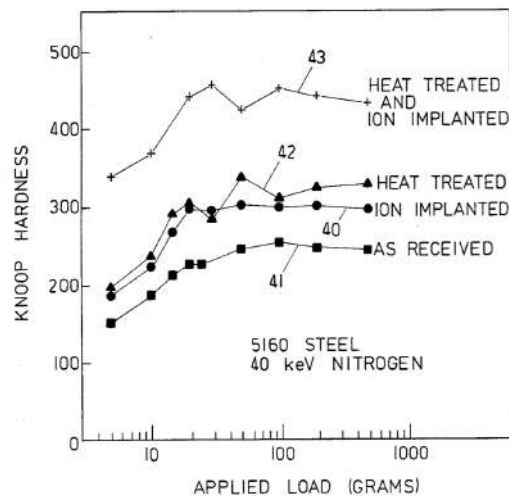


Figura D.4: Implantación iónica en acero 5160

La figura D.4 muestra que la implantación iónica de nitrógeno en el acero 5160 produjo un incremento significativo de la dureza Knoop en comparación del material sin tratar. Adicionalmente, la combinación de implantación iónica y tratamiento térmico resultó en una dureza Knoop aún mayor.

**D.3.3. Bombardeo con electrones**

El bombardeo por electrones provenientes del plasma es de baja energía sin embargo la radiación emitida puede provocar calentamiento en la superficie y dar origen a cambios químicos. Este tipo de radiación es normalmente empleada para calentar el sustrato durante la deposición del revestimiento por pulverización catódica.

**D.3.4. Interacción con fotones**

A través de la interacción de los fotones con la superficie se pueden presentar casos de excitación que conducen a la disociación, reaordenamiento de enlaces o desorción para rangos de energía entre 1 a 25 eV.

# APÉNDICE E

---

---

## Cálculos analíticos y numéricos (SRIM - TRIM)

---

---

### E.1 Introducción

Existen diferentes softwares que permiten realizar un análisis del haz de iones que bombardea una superficie con el fin de conocer algunos parámetros específicos (propiedades físicas de microestructuras tridimensionales, formación de estructuras multicapa, profundidad de penetración, dosis, sputtering, trayectoria de iones, perfil de distribución entre otros debido a la interacción del haz con la materia), dentro de los más conocidos se encuentran: RADIS H- ion source extraction, SIMION, COMSOL Multiphysics, OOF3D, IM3D. Sin embargo para el tratamiento de datos se ha elegido el software de libre acceso SRIM-TRIM que permite una mayor descripción de los fenómenos acaecidos en el proceso de implantación.

A partir del software SRIM-TRIM y conocidos los grados de ionización y la relación numérica de las especies activas en los flujos por la descarga de arco eléctrico con cátodos de Boro y Titanio (ver tablas E.1 y E.2 ) se procede a estimar los rangos de penetración de los iones en el sustrato, los perfiles de implantación según la energía, el sputtering y la trayectoria de los iones entre otros parámetros mediante la elaboración del archivo .DAT correspondiente a cada elemento del cátodo con un millón de partículas interactuando sobre el sustrato de Silicio. Lamentablemente la desventaja del Software SRIM-TRIM radica en que no tiene en cuenta el crecimiento de películas sobre el sustrato debido al proceso subyacente de deposición, sin embargo se han introducido algunos modelos de barrera con ancho de 30, 60 y 90 nm para tratar de homologar este proceso presente en la descarga híbrida.

Voltaje de aceleración [kV]	Energía de los iones que entran en la superficie [keV]	Relación numérica Ti
$U_1 = 9$	9	78
$U_1 = 9$	18	9
$U_1 = 9$	27	1
$U_2 = 14$	14	52
$U_2 = 14$	28	6
$U_2 = 14$	42	1
$U_3 = 3$	3	44
$U_3 = 3$	6	5
$U_3 = 3$	9	1

Tabla E.1: Distribución energética y relación numérica del flujo de iones de  $Ti$  obtenido mediante la descarga de arco eléctrico.

Voltaje de aceleración [kV]	Energía de los iones que entran en la superficie [keV]	Relación numérica B
$U_1 = 9$	9	66
$U_2 = 14$	14	44
$U_2 = 3$	3	37

Tabla E.2: Distribución energética y relación numérica del flujo de iones de  $B$  obtenido mediante la descarga de arco eléctrico.

### E.1.1. Conceptos de rango

A medida que el ión penetra en el sustrato se realizan interacciones nucleares y electrónicas con la red cristalina que le conducen a la pérdida de su energía. Normalmente el proceso de interacción con los núcleos es el que domina el proceso de frenado en los iones implantados lo cual se puede apreciar en los diferentes modelos de simulación reflejado en las trayectorias de estas partículas que se detienen al interior del sólido.

En la figura E.1 se presenta el esquema bidimensional de la trayectoria de un ión en su proceso de implantación al interior de un sustrato; en su trayectoria el ión sufre diferentes cambios de dirección debido a las colisiones con los núcleos atómicos del sustrato. Se representará por la letra  $R$  la distancia real recorrida por el ión y por  $R_p$  la proyección de  $R$  sobre el vector de entrada del ión.

En la figura E.2 se puede apreciar la descomposición tridimensional de la trayectoria del ión implantado durante el proceso de frenado. Para simplificar el estudio de la trayectoria del ión se supondrá que el ión entrará por la superficie del sustrato en

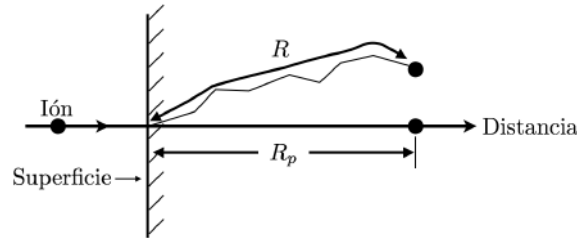


Figura E.1: Representación del ión incidente al interior del sustrato con distancia recorrida  $R$  y rango proyectado  $R_p$  siempre paralelo a la dirección de entrada del ión

el punto de coordenadas  $(0,0,0)$  formando un ángulo  $\alpha$  con respecto a la normal y se definen los puntos de frenado como  $(X_f, Y_f, Z_f)$  de esta forma y conservando las definiciones anteriores para  $R$  y  $R_p$  se establecerá la profundidad de penetración  $x_f$  como la distancia perpendicular al plano de la superficie hasta el punto de detención del ión.

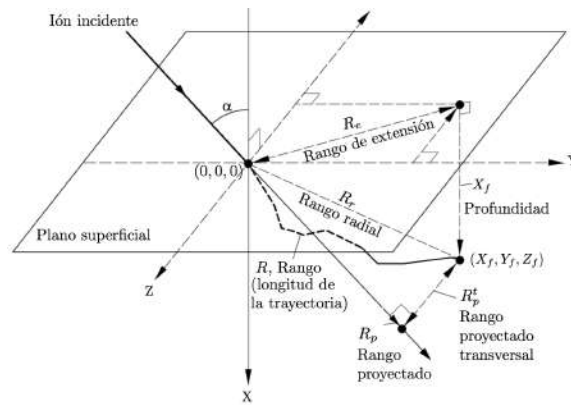


Figura E.2: Descomposición tridimensional de la trayectoria del ion para la descripción de los parámetros: profundidad, rango de extensión, rango radial, rangos proyectados longitudinal y transversal y distancia recorrida (Eckstein 1991)

El rango radial  $R_r$  será la distancia desde el punto de entrada  $(0,0,0)$  hasta el punto de detención final  $(X_f, Y_f, Z_f)$ . El rango de extensión  $R_e$  será definida como la distancia entre el punto de entrada y la proyección del punto de detección sobre el plano de la superficie, finalmente el rango proyectado transversal  $R_p^t$  es el vector que une el rango radial con el rango proyectado. A continuación se presenta la descripción matemática para el caso de un solo ión implantado en el sustrato que al perder energía se detiene en el punto de coordenadas  $(X_f, Y_f, Z_f)$  como se representa en la figura E.2:

1. Rango de extensión

$$R_e = (Y_f^2 + Z_f^2)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{E.1})$$

2. Rango radial

$$R_r = (X_f^2 + Y_f^2 + Z_f^2)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{E.2})$$

3. Rango proyectado transversal

$$R_p^t = [(X_f \text{Sen}(\alpha) - Y_f \text{Cos}(\alpha))^2 + Z_f^2]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{E.3})$$

4. Rango proyectado longitudinal

$$R_p = [(R_r)^2 + (R_p^t)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{E.4})$$

### E.1.2. Distribución del rango

Debido a las múltiples interacciones que pueden suceder en el proceso de implantación de iones (dispersión de iones por átomos, transferencia de carga, adsorción de superficie, formación de dislocaciones, sputtering, emisión de electrones, radiación entre otras) no todos presentan el mismo punto de frenado, sin embargo se puede realizar un estudio interesante de la distribución de rango para el caso cuando los iones del mismo elemento que tienen igual energía e igual ángulo de incidencia pero aclarando que no por esto se espera que tengan el mismo historial de rango y para este caso se encontrará que la distribución es amplia para ciertas profundidades como se observa en la figura E.3. Esta distribución de rangos proyectados se conoce como distribución de rangos o perfil de implantación, y el rango proyectado más probable se denomina rango proyectado promedio o punto de máxima concentración iónica.

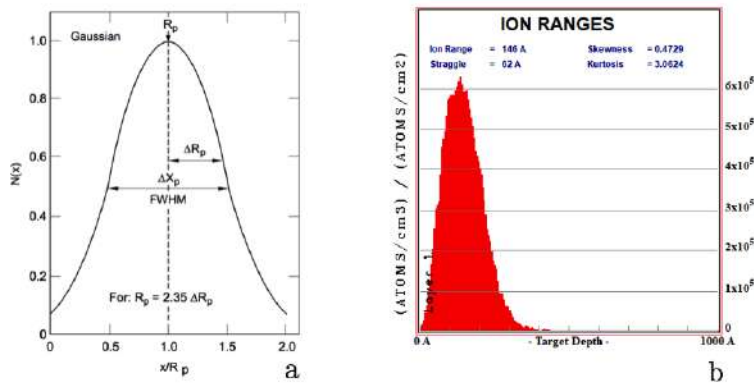


Figura E.3: a) Distribución de rango tipo Gaussino (normalizado) para iones implantados con rango proyectado  $R_p = 2,35\Delta R_p$  y ancho  $\Delta X_p$  definido de la forma FWHM y b) Perfil de iones de titanio implantados con energías de 10 [keV] mediante el software SRIM-TRIM con  $R_p = 146 \text{ \AA}$   $\Delta R_p = 62 \text{ \AA}$

Debido a multiples procesos caóticos de interacción (dispersión) los iones implantados de energías elevadas con átomos del sustrato presentan una distribución espacial de la forma Gaussiana.

La distribución de profundidad  $N(x)$  para los iones implantados en el caso de la figura E.5 con una dosis de implantación  $\phi_i$  se expresa de la forma:

$$N(x) = \frac{\phi_i}{\Delta R_p (2\pi)^2} \cdot \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{x - R_p}{\Delta R_p} \right)^2 \right] \quad (\text{E.5})$$

recordando que  $R_p$  es el rango proyectado,  $\Delta R_p$  la desviación estandar y asumiendo que todos los iones implantados son detenidos en el sustrato se puede relacionar la dosis de implantación con la distribución de profundidad de la forma siguiente:

$$\phi_i = \int_{-\infty}^{\infty} N(x) dx = \sqrt{2\pi} N_p \Delta R_p. \quad (\text{E.6})$$

Con base en la ecuación E.5 se puede obtener la expresión para la máxima densidad de los iones implantados en el perfil de distribución tomando  $x = R_p$

$$N(r_p) \equiv N_p = \frac{\phi_i}{\Delta R_p (2\pi)^{\frac{1}{2}}} \cong \frac{0,4\phi_i}{\Delta R_p}, \quad (\text{E.7})$$

donde  $N_p$  viene dado en unidades de [átomos/ $cm^{-3}$ ],  $\phi_i$  en unidades de [átoms/ $cm^{-2}$ ] y  $\Delta R_p$  en  $cm$ . Considerando como caso particular la implantación de iones de titanio con energía de 10 [keV] en un sustrato de silicio con  $R_p = 146\text{Å}$  y  $\Delta R_p = 62\text{Å}$  si la dosis de implantación ( $\phi_i = \sigma_{Si}/S_{sputtering}$ ) es de  $9 \times 10^{14}$  átomos/ $cm^2$  la densidad de máxima de iones de titanio será de

$$N_p = \frac{0,4 \times 9 \times 10^{14} \left( \frac{\text{atoms}}{\text{cm}^2} \right)}{62 \times 10^{-8} \text{cm}} = 5,81 \times 10^{20} \left( \frac{\text{atoms}}{\text{cm}^3} \right).$$

Para conocer la concentración atómica resultante de este número máximo de iones implantados se requiere conocer  $N$ , la densidad atómica del sustrato. La relación general para la concentración de las especies implantadas en el pico de la distribución está dada por:

$$C_p = \frac{N_p}{N_p + N}. \quad (\text{E.8})$$

Por lo tanto en el caso del silicio con densidad atómica  $5 \times 10^{22}$   $\text{\AA}^3$ átomos/ $cm^3$  se obtiene la concentración de titanio como

$$C_p = \frac{5,81 \times 10^{20}}{5,81 \times 10^{20} + 5 \times 10^{22}} = 0,011486526 \quad (\text{E.9})$$

es decir aproximadamente 1,1 % atómico.

## E.2 Cálculos analíticos y numéricos (SRIM-TRIM)

A continuación se presenta el cálculo de las cantidades de rango, rango proyectado y stragglng del rango proyectado. La distribución del rango puede asumirse como la representación que describe la desaceleración de los iones al entrar en el sustrato y su cálculo se puede desarrollar de forma analítica mediante el método establecido por Lindhard, Schaff y Schiott en 1963 denominado comunmente como la teoría *LSS*, sin embargo la precisión por este método presenta una diferencia del 20 % pero es bastante aceptable para la mayoría de los propósitos prácticos. Por otra parte también se puede emplear métodos numéricos por simulación mediante el uso de softwares libres o comerciales.

El software libre SRIM-TRIM incluye un algoritmo realizado por Biersack (1981) y Ziegler et al. (1985) denominado *PRAL* que permite estimar el rango proyectado de los iones en el sustrato con mayor precisión que el ofrecido por la teoría *LSS*.

### E.2.1. Aproximaciones del rango

Es posible hacer una estimación del rango usando la ecuación (E.11) (ley de potencial de frenado nuclear, importante a bajas energías en colisiones elásticas) suponiendo que predomine el frenado nuclear e ignorando la contribución posible por frenado por parte del electron.

$$R = \int_{E_0}^0 \frac{dE}{NS_n(E)}. \quad (\text{E.10})$$

A partir de aquí y haciendo uso estimado de la sección transversal de frenado nuclear  $S_n(E)$  se puede obtener la expresión aproximada para  $R$  de la forma:

$$R(E_0) = \left( \frac{1-m}{m} \right) \frac{\gamma^{m-1}}{NC_m} E_0^{2m} \quad (\text{E.11})$$

donde  $m$  representa una variable que depende de la energía reducida  $\varepsilon$ ,  $C_m$  es una constante que depende de la longitud de apantallamiento de Thomas-Fermi  $a_{TF}$  y finalmente  $\gamma = \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2}$ . Una ecuación práctica bastante útil para predecir rangos de iones pesados ( $m = \frac{1}{2}$ ), generalmente con una precisión de 30 – 40 % viene dado por

$$R(nm) = \frac{13E(keV)}{\rho(gcm^{-3})} \frac{1 + \frac{M_2}{M_1}}{Z_1^{\frac{2}{3}}}. \quad (E.12)$$

De esta forma considerando el caso en el cual se implantan iones de titanio con energía  $E = 10keV$  en un sustrato de silicio con  $Z_1 = 22$ ,  $M_1 = 48$ ,  $M_2 = 28$  y  $\rho_{Si} = 2,33[g/cm^3]$  en la ecuación E.12 se obtiene  $R = 11,25 [nm]$ .

### E.2.2. El rango proyectado $R_p$

El rango  $R$  se conoce como la distancia total que recorre el ión antes de detenerse, sin embargo el parámetro de interés práctico en estudios de modificación de superficies por implantación iónica es el rango proyectado  $R_p$  que representa la longitud total de la trayectoria proyectada sobre el eje de incidencia del ión. En la figura E.2 se puede apreciar la diferencia entre el rango  $R$  y el rango proyectado  $R_p$ .

Haciendo uso de la teoría de Lindhard et al.(1963) se puede realizar una medida aproximada del rango proyectado de la forma:

$$\frac{R}{R_p} \approx 1 + B \frac{M_2}{M_1}, \quad (E.13)$$

donde  $B$  varía lentamente en función de los posibles valores que pueda tomar  $E$  y  $R$ , para este caso específico bajo las condiciones que domine el proceso de frenado nuclear y  $M_1 > M_2$  tenemos  $B = \frac{1}{3}$  de manera tal que de esta forma (bajo esta formulación empírica) se puede dar una aproximación razonable del rango proyectado

$$R_p \cong \frac{R}{1 + (M_2/3M_1)}, \quad (E.14)$$

de esta forma para una energía de implantación de 10 [keV] con iones de titanio sobre un sustrato de silicio se obtiene  $R_p = 11,25 [nm]$  que está dentro del 19% del valor calculado por SRIM 13,9 nm.

### E.2.3. Desviación del rango proyectado $\Delta R_p$

En los procesos de implantación iónica debido a las múltiples interacciones que pueden suceder entre el ión con el sustrato se pueden clasificar como procesos estocásticos (o aleatorios), razón por la cual el rango proyectado  $R_p$  representa la localización más probable en donde el ión puede detenerse. Es claro que este proceso presenta dispersión en la medida en que el ión penetra la superficie obteniéndose valores por encima y por debajo del rango proyectado con cierto grado de incertidumbre, esta fluctuación en el rango proyectado se denomina desviación del rango  $\Delta R_p$ .

La expresión de desviación del rango proyectado puede obtenerse a partir de la teoría de Lindhard Scharff y Schiott al. de la forma:

$$\Delta R_p \cong R_p/2,5 \quad (\text{E.15})$$

de esta forma se puede tener un cálculo aproximado de la dispersión del rango proyectado una vez se conozca  $R_p$ . Para los datos obtenidos por SRIM (ver figura E.2) donde  $R_p = 146$  [nm] y  $\Delta R_p = 62$  [nm] se tiene como resultado  $\frac{R_p}{\Delta R_p} = 2,35$  lo cual es razonable con el valor esperado por la ecuación E.15.

### E.2.4. Distribuciones de Rango por SRIM

El paquete del software SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) permite calcular diferentes parámetros en los procesos de transporte de iones en la materia, proporcionando tablas de datos de rangos y frenado de iones obtenidas mediante cálculos analíticos y numéricos (TRIM). A modo de ejemplo en la figura E.4 se presenta los resultados para el caso de implantación iónica con titanio en sustrato de silicio para energías entre 10 a 50 keV mostrando el rango proyectado y las desviaciones longitudinal y transversal.

En la figura E.5 se puede ver la trayectoria de tres iones de titanio con  $E = 10\text{keV}$  en silicio, la profundidad por ejes y la sección transversal. También es posible conocer el rango de iones al interior del sustrato, las cascadas de retroceso y zonas donde coexiste la mezcla de átomos. Los puntos rojos en la simulación son generación de vacantes por parte de los iones en el sustrato, los puntos verdes son la generación de vacantes causadas por el retroceso de los átomos del sustrato causando lo conocido como cascada de retroceso. Por supuesto durante este proceso el tiempo de consumo puede extenderse de segundos a algunos minutos por cada ión en su interacción con la superficie. Típicamente, un cálculo de 1000 iones dará una precisión superior al 10% sin embargo en este trabajo llevamos al límite el cálculo trabajando con un millón de iones para poder obtener la mejor precisión que nos ofreciera el Software SRIM-TRIM.

En la figura E.6 se presenta la distribución de iones calculada mediante el progra-

```

=====
SRIM version ----> SRIM-2013.00
Calc. date ----> December 12, 2020
=====

Disk File Name = SRIM Outputs\Titanium in Silicon.txt

Ion = Titanium [22] , Mass = 47.95 amu

Target Density = 2.3212E+00 g/cm3 = 4.9770E+22 atoms/cm3
=====
Target Composition =====
Atom  Atom  Atomic  Mass
Name  Numb  Percent  Percent
-----
Si    14    100.00  100.00
=====
Bragg Correction = 0.00%
Stopping Units = MeV / (mg/cm2)
See bottom of Table for other Stopping units

      Ion      dE/dx      dE/dx      Projected  Longitudinal  Lateral
      Energy   Elec.      Nuclear   Range      Stragglng     Stragglng
-----
10.00 keV  3.189E-01  2.895E+00  139 A      60 A          45 A
20.00 keV  4.511E-01  3.152E+00  235 A      95 A          71 A
30.00 keV  5.524E-01  3.210E+00  326 A     126 A         93 A
40.00 keV  6.379E-01  3.199E+00  415 A     156 A        115 A
50.00 keV  7.132E-01  3.160E+00  505 A     185 A        136 A
-----
Multiply Stopping by      for Stopping Units
-----
2.3211E+01                eV / Angstrom
2.3211E+02                keV / micron
2.3211E+02                MeV / mm
1.0000E+00                keV / (ug/cm2)
1.0000E+00                MeV / (mg/cm2)
1.0000E+03                keV / (mg/cm2)
4.6637E+01                eV / (1E15 atoms/cm2)
1.0488E-01                L.S.S. reduced units
=====
(C) 1984,1989,1992,1998,2008 by J.P. Biersack and J.F. Ziegler

```

Figura E.4: Resultados obtenidos por el software SRIM para iones de titanio implantados con energías entre 10-50 [keV] sobre sustrato de silicio

ma SRIM para  $1 \times 10^6$  iones de titanio, obteniéndose por el rango proyectado  $R_p = 244 \text{ \AA}$  y una desviación de  $\Delta R_p = 102$  lo cual está entre los valores permitidos en el reporte de la figura E.4. Es importante aclarar que el eje  $Y$  está en unidades de  $(\text{átomos}/\text{cm}^3)/(\text{iones}/\text{cm}^2)$  que representa la densidad atómica normalizada por dosis de implantación. En este caso en particular el número de iones en el punto de máxima concentración se calcular aproximadamente de la forma  $35 \times 10^4$   $(\text{átomos}/\text{cm}^3)/(\text{iones}/\text{cm}^2)$  por una dosis de  $1 \times 10^{14}$   $(\text{iones}/\text{cm}^2)$  conduciendo a

$$N_{Ti} = (38,8 \times 10^4) \times (1 \times 10^{14}) = 3,88 \times 10^{19} \frac{Ti}{\text{cm}^3}.$$

Usando la ecuación E.8 y  $N_{Si} = 5 \times 10^{22}$   $(\text{átomos}/\text{cm}^3)$ , el pico de concentración máximo de Ti en Si para una dosis de  $1 \times 10^{14}$   $(\text{iones Ti}/\text{cm}^2)$  es 0,08 % atómico.

### E.2.5. Resultados obtenidos

En las tablas E.3 y E.4 se presentan los resultados obtenidos para los parámetros  $R_p$ ,  $\Delta R_p$  y  $N_p$  con respecto a iones de titanio con energías de 10 y 20 keV, adicionalmente

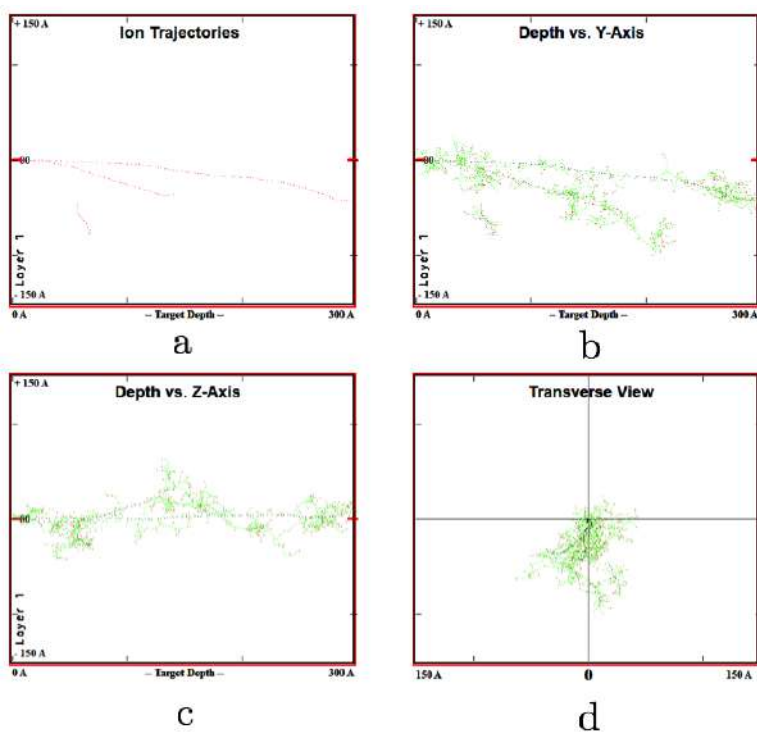


Figura E.5: Resultados SRIM-TRIM a) Trayectoria de tres iones, b) Profundidad vs eje Y, c) Profundidad vs eje Z y d) Vista transversal.

se agregan barreras de  $Ti_3B_4$  de diferente grosor (30, 60 y 90 nm) para dar una aproximación al desplazamiento del  $R_p$  teniendo en cuenta el efecto de deposición sobre el sustrato de silicio. La tabla E.3 muestra los valores obtenidos sin modificación del código SRIM-TRIM, la tabla E.4 presenta los resultados obtenidos modificando el archivo .DAT que permite incorporar el grado de ionización, energía y relación numérica que se determinó mediante la sonda multirejilla usada durante la descarga de arco eléctrico.

Simulación	Ti	Ti 10 keV	Ti 10 keV	Ti 10 keV	Ti
Parámetro	10 keV	+30[nm]	+60[nm]	+90[nm]	20 keV
SRIM-TRIM Rango $R_p$ [Å]	146	116	116	116	243
SRIM-TRIM $\Delta R_p$ [Å]	62	52	52	52	102
ORIGIN Rango $R_p$ [Å]	135	112	110	112	220
$\Delta R_p$ [Å] (teórico)	54	45	44	45	88
SRIM-TRIM Sputtering	1.44	1.63	1.64	1.64	1.59
$N_p$ [densidad atómica/ $\phi_i$ ]	677550	764200	771820	768990	388100

Tabla E.3: Archivo SRIM-TRIM normal para Titanio

Los datos obtenidos para el titanio en la tabla E.3 presentan una ligera variación porcen-

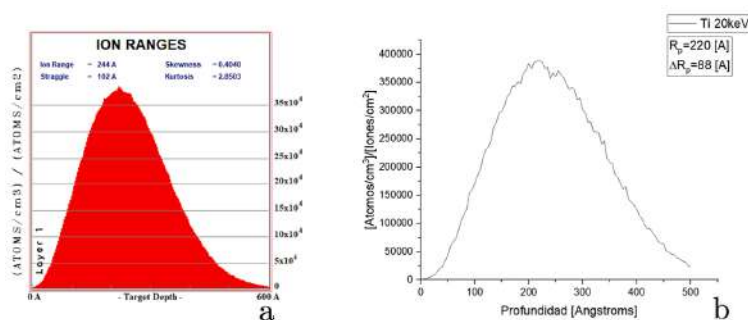


Figura E.6: a) Perfil de distribución de iones de titanio con energía de  $20\text{keV}$  en sustrato de silicio calculado mediante del software SRIM-TRIM, b) Perfil representado en ORIGIN, las unidades del eje  $Y$  son densidad atómica de Ti normalizada por dosis de iones de Ti

Simulación	Ti.DAT	Ti 10 keV	Ti 10 keV	Ti 10 keV
Parámetro	10 keV	+30[nm]	+60[nm]	+90[nm]
SRIM-TRIM Rango $R_p$ [Å]	144	115	115	115
SRIM-TRIM $\Delta R_p$ [Å]	89	76	74	74
ORIGIN Rango $R_p$ [Å]	80	65	64	70
$\Delta R_p$ [Å] (teórico)	32	26	30	30
SRIM-TRIM Sputtering	1.23	1.47	1.47	1.49
$N_p$ [densidad atómica/ $\phi_i$ ]	566880	681900	674870	666210

Tabla E.4: Archivo SRIM-TRIM.DAT de la descarga híbrida Titanio

tual entre los resultados del rango  $R_p$  impresos por SRIM-TRIM y sus datos numéricos (SRIM Outputs) exportados por el archivo range al software ORIGIN indicando una buena correlación (ver tabla E.5), adicionalmente se observa una reducción en la dispersión  $\Delta R_p$  que se mantienen constante ( $52\text{Å}$ ) para los casos con barrera al igual que el Sputtering (1.6). En el caso de la tabla E.4 el sputtering aumenta al colocar las barreras de  $Ti_3B_4$ , pero la dispersión del rango del profundidad  $\Delta R_p$  se reduce y adicionalmente se presenta una variación porcentual del parámetro  $R_p$  mucho más significativa como se indica en la tabla E.6.

Simulación	Ti	Ti 10 keV	Ti 10 keV	Ti 10 keV	Ti
Parámetro	10 keV	+30[nm]	+60[nm]	+90[nm]	20 keV
% Diferencial entre datos $R_p$	7.5 %	3.4 %	5 %	3.4 %	9.4 %

Tabla E.5: Porcentaje diferencial para los valores de  $R_p$  obtenidos por SRIM-TRIM para iones de titanio en su interfaz gráfica y sus datos numéricos (SRIM Outputs) exportados y graficados en ORIGIN

Simulación	Ti.DAT	Ti 10 keV	Ti 10 keV	Ti 10 keV
Parámetro	10 keV	+30[nm]	+60[nm]	+90[nm]
% Diferencial entre datos $R_p$	44 %	43 %	44 %	39 %

Tabla E.6: Porcentaje diferencial entre los datos obtenidos por SRIM-TRIM.DAT para iones de titanio en su interfaz gráfica y sus datos numéricos (SRIM Outputs) exportados y graficados en ORIGIN

Un análisis comparativo entre las tablas E.3 y E.4 muestra comportamientos a favor y en contra de los comunmente esperados, por ejemplo los resultados de la primera fila (SRIM-TRIM Rango  $R_p$ ) no presentan cambios significativos sin embargo si se observa un aumento en la dispersión del rango  $\Delta R_p$  en el archivo .DAT lo cual puede estar justificado en la introducción de los iones multicargados en el código fuente. Por otra parte, los resultados de la tercera fila (ORIGIN Rango  $R_p$ ) indican que el máximo de concentración para el archivo .DAT se obtiene a menores profundidades  $R_p$ .

A continuación las tablas E.7 y E.8 presentan los resultados obtenidos para los parámetros  $R_p$ ,  $\Delta R_p$  y  $N_p$  con respecto a los iones de boro con energías de 10 y 20 keV, con barreras de  $Ti_3B_4$  de diferente grosor (30, 60 y 90 nm). La tabla E.7 muestra los valores obtenidos sin modificación del código SRIM-TRIM, la tabla E.8 presenta los resultados obtenidos modificando el archivo .DAT.

Simulación	B	B 10 keV	B 10 keV	B 10 keV	B
Parámetro	10 keV	+30[nm]	+60[nm]	+90[nm]	20 keV
SRIM-TRIM Rango $R_p$ [Å]	421	358	341	340	794
SRIM-TRIM $\Delta R_p$ [Å]	192	172	155	154	318
ORIGIN Rango $R_p$ [Å]	408	300	352	336	832
$\Delta R_p$ [Å] (teórico)	163	118	141	134	333
SRIM-TRIM Sputtering	0.45	0.41	0.39	0.41	0.35
$N_p$ [densidad atómica/ $\phi_i$ ]	194630	227630	227462	231860	130040

Tabla E.7: Archivo SRIM-TRIM normal Boro

Los datos obtenidos para el boro en la tabla E.7 presentan una ligera variación porcentual entre los resultados del rango  $R_p$  impresos por SRIM-TRIM y sus datos numéricos (SRIM Outputs) exportados por el archivo range al software ORIGIN indicando una buena correlación (ver tabla E.9). En el caso de la tabla E.8 se presenta una variación porcentual mucho más significativa como se indica en la tabla E.10, el sputtering disminuye levemente al colocar las barreras de  $Ti_3B_4$  pero la dispersión del rango del profundidad  $\Delta R_p$  se reduce.

Un análisis comparativo entre las tablas E.7 y E.8 muestra que los resultados de la

Simulación	B.DAT	B 10 keV	B 10 keV	B 10 keV
Parámetro	10 keV	+30[nm]	+60[nm]	+90[nm]
SRIM-TRIM Rango $R_p$ [Å]	385	332	312	310
SRIM-TRIM $\Delta R_p$ [Å]	240	223	200	194
ORIGIN Rango $R_p$ [Å]	180	138	130	145
$\Delta R_p$ [Å] (teórico)	72	55	52	78
SRIM-TRIM Sputtering	0.39	0.35	0.36	0.36
$N_p$ [densidad atómica/ $\phi_i$ ]	174150	216680	215550	217310

Tabla E.8: Archivo SRIM-TRIM.DAT descarga híbrida Boro

Simulación	Ti	Ti 10 keV	Ti 10 keV	Ti 10 keV	Ti
Parámetro	10 keV	+30[nm]	+60[nm]	+90[nm]	20 keV
% Diferencial entre datos $R_p$	3 %	16 %	3 %	1 %	4 %

Tabla E.9: Porcentaje diferencial para los valores de  $R_p$  obtenidos por SRIM-TRIM para iones de boro en su interfaz gráfica y sus datos numéricos (SRIM Outputs) exportados y graficados en ORIGIN

Simulación	Ti.DAT	Ti 10 keV	Ti 10 keV	Ti 10 keV
Parámetro	10 keV	+30[nm]	+60[nm]	+90[nm]
% Diferencial entre datos $R_p$	53 %	58 %	58 %	53 %

Tabla E.10: Porcentaje diferencial entre los datos obtenidos por SRIM-TRIM.DAT para iones de boro en su interfaz gráfica y sus datos numéricos (SRIM Outputs) exportados y graficados en ORIGIN

primera fila (SRIM-TRIM Rango  $R_p$ ) no presentan cambios significativos (inferiores al 10 %), sin embargo si se observa un aumento  $\geq 25$  % en la dispersión del rango  $\Delta R_p$  en el archivo .DAT lo cual puede estar justificado por la influencia de los iones multicargados en el código fuente. Por otra parte, los resultados de la tercera fila (ORIGIN Rango  $R_p$ ) indican que el máximo de concentración para el archivo .DAT se obtiene a menores profundidades  $R_p$  con diferencias  $\geq 53$  %.

Finalmente en la tabla E.11 se presentan los archivos de configuración más representativos con sus valores para Rango  $R_p$ , desviación  $\Delta R_p$ , dosis de implantación por monocapa  $\phi_i$ , densidad atómica  $N_p$  en el punto de Rango y la concentración atómica  $C_p$  en ese punto.

Archivo de configuración	Rango $R_p$ [Å]	Desviación $\Delta R_p$ [Å]	Dosis $\phi_i$ [Atoms/cm <sup>2</sup> ]	$N_p$ [Atoms/cm <sup>3</sup> ]	$C_p$ % Atomic
Ti [10keV]	146	62	$9 \times 10^{14}$	$5,81 \times 10^{20}$	1.1
Ti [20keV]	243	102	$8,13 \times 10^{14}$	$3,19 \times 10^{20}$	0.6
Ti .DAT	144	89	$1,1 \times 10^{15}$	$4,94 \times 10^{20}$	1.0
Ti + 30nm [ $Ti_3B_4$ ] .DAT	115	76	$9,18 \times 10^{14}$	$4,83 \times 10^{20}$	1.0
Ti + 60nm [ $Ti_3B_4$ ] .DAT	115	74	$9,18 \times 10^{14}$	$4,96 \times 10^{20}$	1.0
Ti + 90nm [ $Ti_3B_4$ ] .DAT	115	75	$9,18 \times 10^{14}$	$4,96 \times 10^{20}$	1.0
B [10keV]	421	192	$2,81 \times 10^{15}$	$5,85 \times 10^{20}$	1.2
B [20keV]	794	318	$3,86 \times 10^{15}$	$4,85 \times 10^{20}$	1.0
B .DAT	385	240	$3,46 \times 10^{15}$	$5,77 \times 10^{20}$	1.1
B + 30nm [ $Ti_3B_4$ ] .DAT	332	223	$3,86 \times 10^{15}$	$6,92 \times 10^{20}$	1.4
B + 60nm [ $Ti_3B_4$ ] .DAT	312	200	$3,86 \times 10^{15}$	$7,72 \times 10^{20}$	1.5
B + 90nm [ $Ti_3B_4$ ] .DAT	310	194	$3,86 \times 10^{15}$	$7,96 \times 10^{20}$	1.6

Tabla E.11: Parámetros característicos del flujo de iones de Ti y B sobre sustrato de silicio compilados en SRIM-TRIM.

## E.3 Conclusión

1. Los resultados de las simulaciones SRIM-TRIM y SRIM-TRIM.DAT muestran coherencia para el cálculo de  $R_p$  para iones de titanio e iones de boro y se observa en el archivo .DAT un aumento en la dispersión  $\Delta R_p$  en el caso de la descarga híbrida lo cual puede estar relacionado con la presencia de iones multicargados.

## E.4 Simulación TRIM (TRansport of Ions in Mater)

TRIM es el programa más completo de un conjunto de programas dados por SRIM (Stopping and Range of Ions in Mater). A través de TRIM se puede calcular la distribución 3D final de los iones como también fenómenos cinéticos asociados con la pérdida de energía del ión: daño al objetivo, pulverización catódica, ionización entre otros.

Teniendo en cuenta los grados de ionización comentados en la sección 1.2, su relación numérica y sus respectivas energías se realiza una modificación al archivo *TRIM.dat* empleando una escala de energía iónica  $E_i = 122[keV]$  y 1.000.000 de iones para la simulación de la distribución iónica, sputtering y perfil de concentración de *Si* y *Zr* en función de la profundidad.

### E.4.1. Simulación del proceso de pulverización e implantación para 20, 40 y 60 capas monoatómicas

Las condiciones iniciales para la simulación de 20, 40 y 60 capas monoatómicas se hacen con un millón de iones de circonio con energía de  $122 \text{ keV}$  impactando el sustrato de silicio. Los perfiles de distribución por corte transversal y longitudinal se aprecian en la figura [E.7], en el caso de la formación de 20 capas monoatómicas se puede apreciar en las imágenes [E.7 (a y b)] la distribución de los iones de circonio al interior del sustrato, para el caso de las 40 capas monoatómicas en las figuras[E.7 (c y d)] se aprecia en función de la variación de colores y profundidad la formación de las primeras regiones con diferentes concentraciones de iones y de forma similar para las 60 capas monoatómicas en las figuras [E.7 (e y f)] se aprecia la formación de mas capas por debajo de la superficie del sustrato.

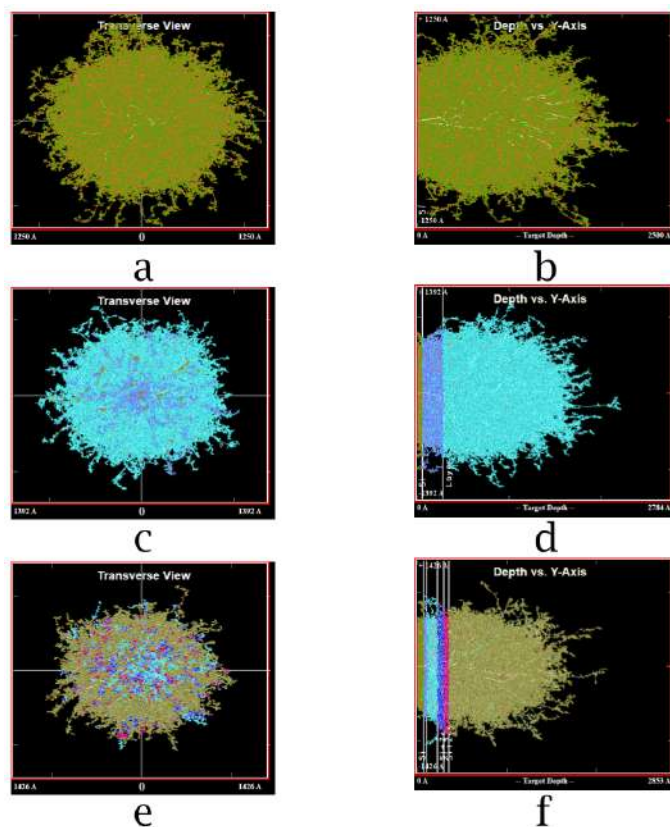


Figura E.7: a) Vista transversal 20 monocapas, b) Vista longitudinal 20 monocapas, c) Vista transversal 40 monocapas, d) Vista longitudinal 40 monocapas, e) Vista transversal 60 monocapas, f) Vista longitudinal 60 monocapas

### Profundidad de escalón pulverizado

Con base en el número de capas pulverizadas y el grosor por cada monocapa se puede determinar la profundidad del escalón pulverizado  $\Delta Y$  durante el proceso.

$$\Delta Y = \# \text{ de capas} \times \text{grosor de capa} \quad (\text{E.16})$$

$$\Delta Y = 20 \times 2,7 \times 10^{-8}[\text{cm}] = 54[\text{\AA}] \quad (\text{E.17})$$

A partir de la figura [E.8] se tiene que la máxima concentración de átomos de circonio ( $443040[\text{Atoms}/\text{cm}^3]$  figura E.8a) en el caso de 20 capas monoatómicas se presenta a  $225\text{\AA}$  de profundidad en el sustrato de silicio. Haciendo uso de una aproximación rectangular se procede a determinar la concentración volumétrica del  $Zr$  implantado (figura E.8b) y sus respectivos porcentajes obtenidos (figura E.8c).

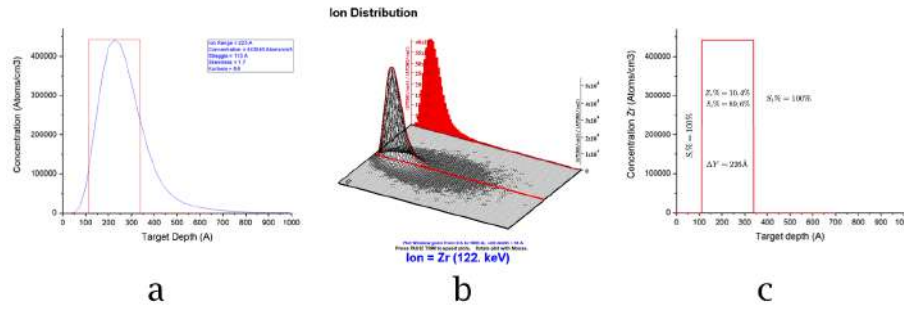


Figura E.8: a) Perfil de distribución iónica superpuesto con la aproximación rectangular, b) Perfil de distribución iónica 3D y c) porcentajes de distribución obtenidos

### Concentración volumétrica en 20 capas monoatómicas

Con base al cálculo de la dosis suministrada, el número de monocapas y el ancho obtenido por el método de aproximación rectangular se obtiene la concentración volumétrica en 20 capas  $N_{Zr}^{20}$

$$N_{Zr}^{20} = \frac{\text{Dosis 20 capas}}{\text{Ancho de aprox rectangular}} \quad (\text{E.18})$$

$$N_{Zr}^{20} = \frac{D_{Sput}^{20}}{\Delta Y'} = \frac{1,18 \times 10^{16}[\text{cm}^{-2}]}{2,26 \times 10^{-6}[\text{cm}]} = 5,22 \times 10^{21}[\text{cm}^{-3}] \quad (\text{E.19})$$

y recordando la concentración de átomos de silicio

$$N_{Si} = 5 \times 10^{22} [cm^{-3}] \quad (E.20)$$

de manera que el porcentaje de concentración para átomos de  $Z_r$  y  $S_i$  en una región rectangular como se indica en la figura [E.8c] para una profundidad  $x = 240 \text{ \AA}$  es

$$Z_r \% = 10,4 \% \quad (E.21)$$

$$S_i \% = 89,6 \% \quad (E.22)$$

Al realizar la integral del perfil de la curva obtenido para 1.000.000 de iones de circonio sobre el sustrato de silicio por el código TRIM.DAT y la aproximación rectangular se llegó a la relación  $\frac{100,047,710}{100,570,080} = 0,99$

### Pulverización e implantación para 40 capas monoatómicas

Este proceso de pulverización e implantación para 40 capas monoatómicas puede interpretarse como un segundo proceso de implantación de 20 capas monoatómicas sobre los resultados de las primeras 20 capas. De esta forma en la tabla [E.12] se presentan las condiciones iniciales para la simulación bajo el código TRIM.

Distribución	Composición	Ancho
Rectángulo 1	Si 100 %	58 Å
Rectángulo 2	Si 89,6 %, Zr 10,4 %	226 Å
Rectángulo 3	Si 100 %	1800 Å

Tabla E.12: Parámetros iniciales para la simulación de 1000000 de iones de circonio con energía inicial de 122keV en código TRIM

En los perfiles obtenidos de la simulación para 40 capas monoatómicas (figura E.9a) se observa que la máxima concentración de átomos de circonio ( $439060 [Atoms/cm^3]$ ) se presenta a  $227 \text{ \AA}$  de profundidad en el sustrato de silicio, una imagen del perfil de implantación en tres dimensiones se presenta en la figura [E.9b].

Debido a que el cálculo de las concentraciones de circonio se realiza en términos del perfil de distribución iónico a continuación se realiza una aproximación rectangular con 4 componentes ( $A_1 = 15 \% A_{total}$ ,  $A_2 = 50 \% A_{total}$ ,  $A_3 = 25 \% A_{total}$  y  $A_4 = 10 \% A_{total}$ , siendo  $A_{total}$  = concentración total) como se indica en la figura [E.10a]. Las concentraciones ( $h_1$  y  $h_3$ ) de los rectángulos  $A_1$  y  $A_3$  se toman a partir del punto de corte

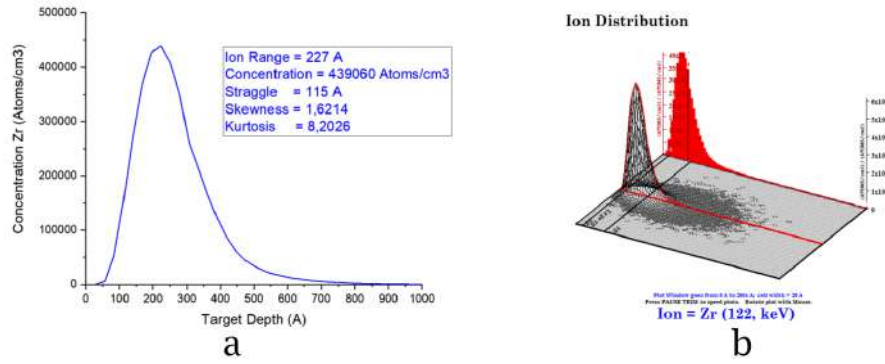


Figura E.9: a) Perfil de distribución iónica para 40 monocapas, b) Perfil de distribución iónica 3D para 40 monocapas

entre el rectángulo  $A_2$  y la curva de distribución iónica, la concentración  $h_4$  de  $A_4$  es definida de igual manera pero en términos de  $A_3$ , y la concentración  $h_2$  de  $A_2$  es la mayor concentración de iones en el perfil y su ancho se define de manera que ocupe el 50 % de la concentración total.

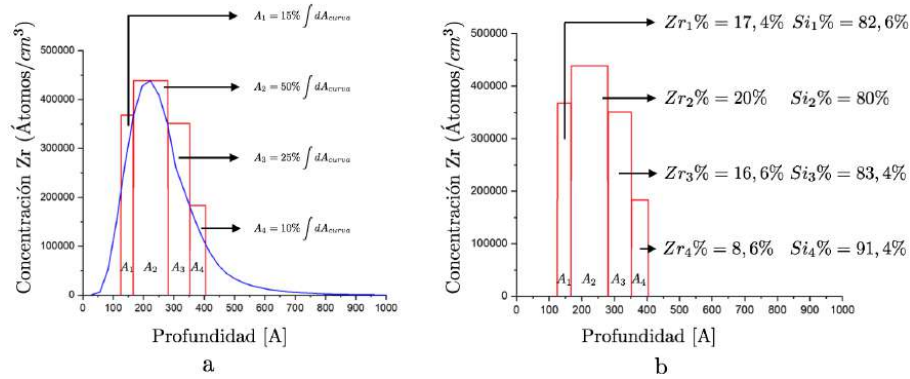


Figura E.10: a. Superposición entre el perfil de distribución iónica 2D y la distribución rectangular para el cálculo de porcentajes de concentración, b. Porcentajes de concentración obtenidos en la aproximación rectangular

A partir de aquí se procede a determinar la nueva concentración de iones, para lo cual tendríamos:

$$N_{Zr(A_1)}^{40\text{monocapas}} = h_1 \times D_{Sput}^{(40)} = 340000 \times 2,36 \times 10^{16} = 8,02 \times 10^{21} [\text{atom.cm}^{-3}] \quad (\text{E.23})$$

$$N_{Zr(A_2)}^{40\text{monocapas}} = h_2 \times D_{Sput}^{(40)} = 457230 \times 2,36 \times 10^{16} = 1,08 \times 10^{22} [\text{atom.cm}^{-3}] \quad (\text{E.24})$$

$$N_{Zr(A_3)}^{40monocapas} = h_3 \times D_{Sput}^{(40)} = 380000 \times 2,36 \times 10^{16} = 8,97 \times 10^{21} [atom.cm^{-3}] \quad (E.25)$$

$$N_{Zr(A_4)}^{40monocapas} = h_4 \times D_{Sput}^{(40)} = 210000 \times 2,36 \times 10^{16} = 4,96 \times 10^{21} [atom.cm^{-3}] \quad (E.26)$$

luego, recordando que  $N_{Si} = 5 \times 10^{22}$  [átomos/ $cm^3$ ], la concentración de átomos de  $Zr$  y  $Si$  como se indica en la figura [E.10b] para 40 capas monoatómicas es

$$Zr_1 \% = 17,4 \%, Si_1 \% = 82,6 \% \quad (E.27)$$

$$Zr_2 \% = 20 \%, Si_2 \% = 80 \% \quad (E.28)$$

$$Zr_3 \% = 16,6 \%, Si_3 \% = 83,4 \% \quad (E.29)$$

$$Zr_4 \% = 8,6 \%, Si_4 \% = 91,4 \% \quad (E.30)$$

Al realizar la integral del perfil de la curva obtenido por el código TRIM.DAT y la aproximación rectangular se llegó a la relación  $\frac{99967964}{99953834} = 1,0001$ .

#### E.4.2. Análisis de resultados bajo el código TRIM

La superposición de los perfiles de distribución iónica realizados teniendo en cuenta la pulverización en el proceso con paso de 20 en 20 monocapas atómicas como se indica en la figura [E.11] muestra un punto de profundidad estable en donde se encontrará la máxima concentración de iones implantados. En el caso de los iones de circonio implantado en sustrato de silicio el punto de equilibrio se obtiene a partir de la pulverización de 160 capas monoatómicas con una profundidad de penetración de 121Å aproximadamente.

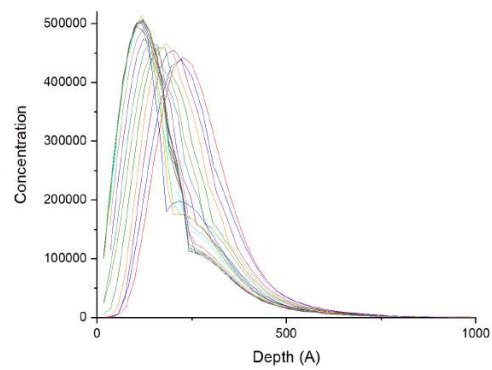


Figura E.11: Superposición de los perfiles de implantación para los iones de circonio desde 20 hasta 400 capas monoatómicas

# APÉNDICE F

---

---

## Manual de instrucción de limpieza del substrato con plasma

---

---

### F.1 Panel de control del instrumento

El instrumento se opera a través del panel de control ubicado en el panel frontal del limpiador.

El teclado consta de teclas numéricas (< 0 > a < 9 >) y de función (< *Set* >, < *Clr* >, < *pump* >, < *Vent* >). Se utilizan una serie de flechas y LED rojos para ilustrar la secuencia de funcionamiento.

### F.2 Limpieza automática por plasma

- Asegúrese de que esté disponible el suministro de gas especificado, es decir, abra la válvula del cilindro con la mezcla de oxígeno y argón.
- Cambie el interruptor de alimentación principal ubicado en la parte posterior (lado derecho) del Modelo 1020 a la posición de ENCENDIDO. La válvula de ventilación de gas de proceso se abrirá automáticamente y la cámara se ventilará a la presión ambiental durante *sim*3,5 minutos. Una vez que la cámara está completamente ventilada, el LED de atmósfera se ilumina.
- Desatornille el anillo de retención negro y retire el tapón ciego de metal existente.

- Inspeccione la junta tórica en la parte delantera de la carcasa principal en busca de daños o escombros.
- Monte un talón con una muestra en un soporte especial (ubicado en el cuadro amarillo en el escritorio), apriete un tornillo de fijación en el costado de la varilla.
- Inserte el portamuestras en la cámara hasta que selle con la junta tórica de la cámara.
- Enrosque el anillo de retención negro en la carcasa principal hasta que esté seguro.
- Seleccione un tiempo entre 0 y 99 min con la tecla numérica ( $< 0 >$  a  $< 9 >$ ). Un minuto a cinco minutos es tiempo suficiente para la mayoría de las muestras TEM y SEM.
- Presione el botón  $< Set >$  para iniciar el sistema de vacío. Cuando el sistema está bombeando, el LED (Bombeo) se ilumina y parpadea.
- Cuando se alcanza el nivel de vacío requerido, el LED de vacío alto se enciende y comienza la limpieza con plasma.
- Cuando la pantalla de tiempo indica (0) finaliza la limpieza con plasma.
- Elija la opción  $< Vent >$ . Espere *sim*3,5 minutos hasta que se ilumine el LED atmosférico y retire suavemente el soporte.

## F.3 Sistema de apagado

- Inserte el tapón ciego de metal.
- Elija la opción  $< Pump >$ . El sistema de vacío bombeará la cámara a la presión base y el LED de alto vacío se iluminará.
- Coloque el interruptor de encendido en la parte posterior del Modelo 1020 en la posición de APAGADO.
- Cierre el cilindro de gas .
- Coloque con cuidado el portamuestras en la caja amarilla.
- Regístrese en el diario del operador.

## F.4 Procedimiento operativo estándar



Figura F.1: Abra la válvula reguladora.



Figura F.2: El manómetro izquierdo debe mostrar 15 PSI.

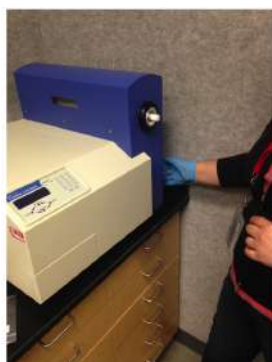


Figura F.3: Encienda el interruptor ubicado en la parte posterior de la máquina en el lado inferior derecho junto al cable de alimentación.



Figura F.4: Cuando esté activa, la atmósfera, la luz indicadora LED se encenderá.



Figura F.5: Use los guantes y retire el porta-muestra.

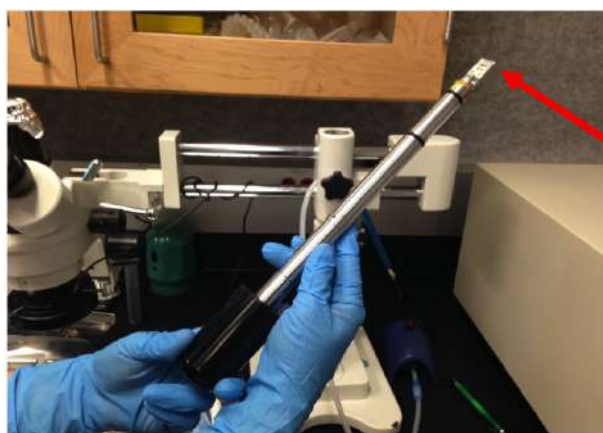


Figura F.6: Monte la muestra TEM en el soporte. Si la muestra es orgánica o puede dañarse con el limpiador de plasma, consulte al personal



Figura F.7: Cargue la muestra de TEM en el limpiador de plasma.

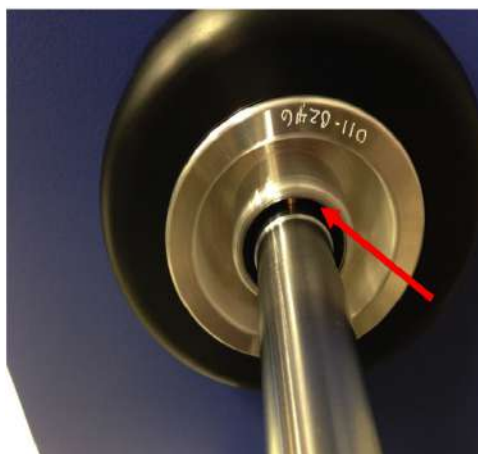


Figura F.8: Asegúrese de insertar la varilla con el pasador de cobre alineado con el espacio en la abertura.



Figura F.9: Empuja la varilla hasta que se detenga.

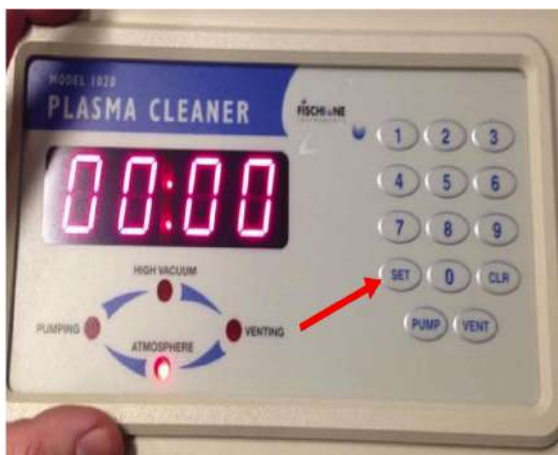


Figura F.10: Presione set.

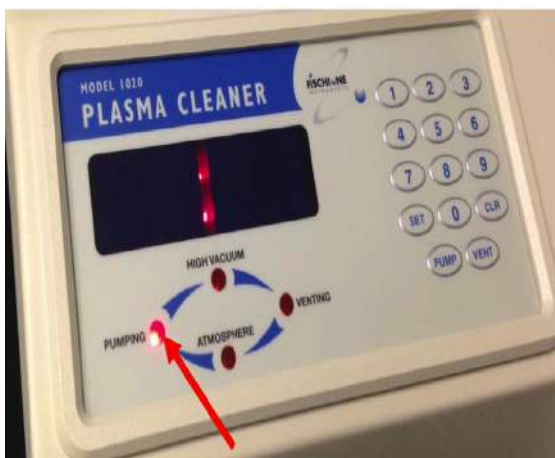


Figura F.11: Se encenderá la luz indicadora LED de bombeo.



Figura F.12: Cuando el limpiador de plasma termine de bombear, se encenderá la luz indicadora LED de ALTO VACÍO y se encenderá una luz de plasma violeta en la ventana.

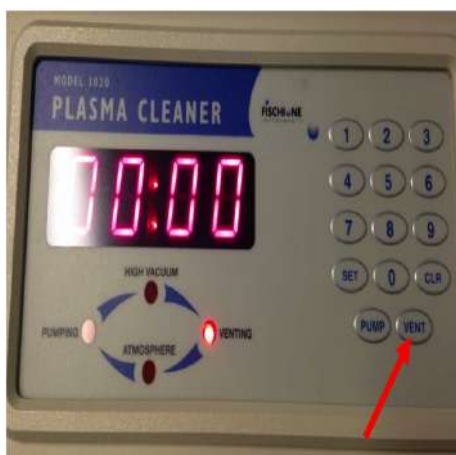


Figura F.13: La luz de plasma violeta se apagará cuando se complete la limpieza con plasma, una vez que esto suceda, presione vent. Se encenderá la luz indicadora LED VENTING.

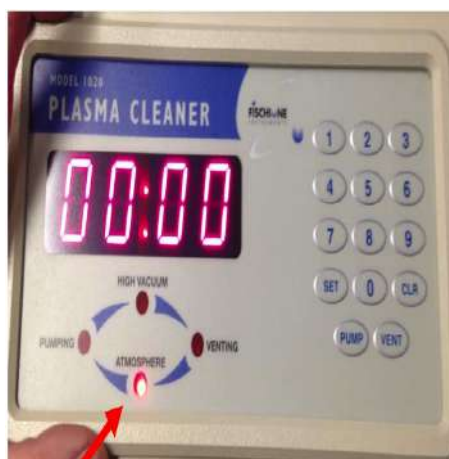


Figura F.14: Espere  $\sim 3,5$  minutos para que la máquina ventile completamente. La máquina está completamente ventilada cuando el indicador LED ATMOSPHERE está encendido, entonces es seguro quitar la muestra.



Figura F.15: Introduzca nuevamente el porta-muestra.

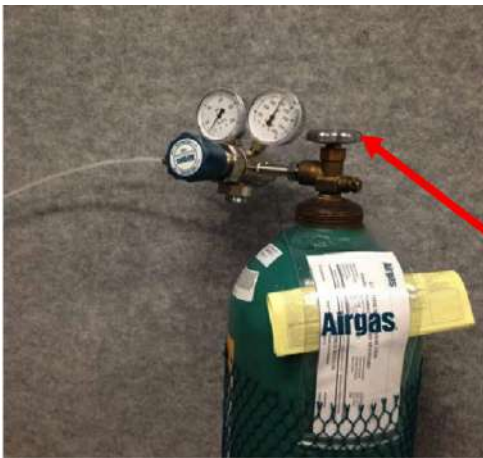


Figura F.16: Cierre la válvula reguladora.



Figura F.17: Se apaga el limpiador con plasma.

# APÉNDICE G

---

---

## Informe Pasantía de investigación

---

---

### G.1 Introducción

El uso de la focalización de un haz de iones (FIB) para la extracción de secciones laminares y posterior estudio en microscopía electrónica por transmisión se viene realizando desde hace tres décadas. La implementación del FIB permite seleccionar áreas en el plano del espécimen con gran precisión para la posterior extracción de láminas perpendiculares a la superficie, el transporte y montaje del fragmento extraído se logra mediante el uso del micromanipulador. Esta habilidad para remover material con alta precisión en lugares específicos también lo hace una herramienta ideal empleada en otras técnicas en microscopía incluyendo la microscopía por transmisión electrónica (TEM). Actualmente la implementación de un doble cañón de haz focalizado (uno para iones y otro para electrones) en un mismo microscopio (DB-FIB) ha permitido mayor flexibilidad en la preparación de muestras TEM las cuales a su vez han conducido al desarrollo de otras técnicas de preparación y la obtención de imágenes de calidad superior a las obtenidas mediante la microscopía de barrido electrónico (SEM).

En este trabajo se presenta el tratamiento bajo microscopía electrónica (Helios G4 UX Dual Beam FIB y Titan TEM, ver figura [G.1] ) para observar el perfil de implantación en una lámina de silicio que fue sometida a una descarga de 20 kv con iones de boro y titanio. La extracción de la muestra fue realizada con mucho cuidado de no producir daños en su estructura para lo cual se realizó la deposición de algunas películas protectoras sobre el área de interés. Se esperaba verificar la presencia de iones de titanio a  $235\text{Å}$  e iones de boro a  $771\text{Å}$  de profundidad sugeridas en simulaciones realizadas con el software SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter).

## G.2 Procedimiento

### G.2.1. Modos principales

Se realiza un procedimiento basado en el fresado por haz de iones enfocado sobre la muestra de silicio en el microscopio electrónico de transmisión. Con base en la conocida técnica de extracción in situ estándar FIB, se ha adaptado el procedimiento siguiendo tres modos principales: fresado de bajo kV, capas de protección gruesas y fresado previo en cuña para lograr láminas altamente paralelas en el espesor final. Normalmente se presenta un adelgazamiento en la parte superior de la lámina fresada el cual es debido a las colas en el perfil del haz de iones.

Para lograr un mínimo de daños en la superficie se trabaja en una configuración de fresado de bajo voltaje (5kV) que permite una tasa de pulverización estable durante el procedimiento con tres patrones de trabajo: (1) el patrón de escaneo de rectángulo el cual escanea repetidamente el haz sobre la matriz rectangular de deposiciones, (2) el patrón de escaneo de sección transversal regular (RCS) que moldea un patrón en forma de escalera hacia un lado del área rectangular y (3) el patrón de escaneo de sección transversal de limpieza (CCS).

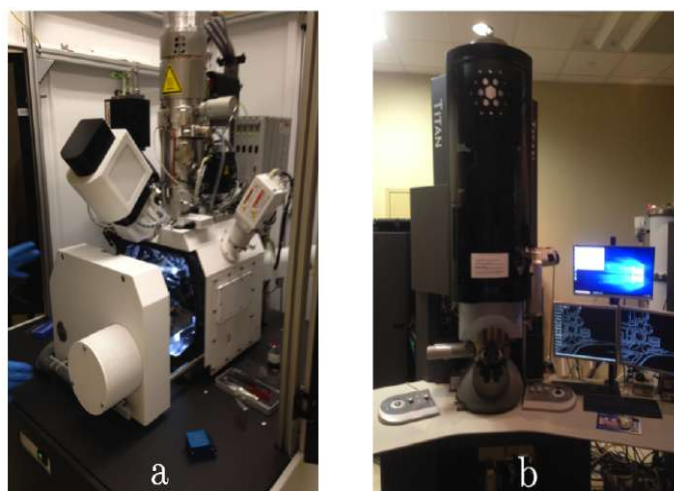


Figura G.1: Laboratorio de microscopía electrónica avanzada de la Universidad de Notre Dame a) Equipo Helios G4 UX Dual Beam FIB (FEI) y b) Equipo Titan 80-300 (FEI).

### G.2.2. Extracción de la muestra

1. Pretratamiento en la muestra: Es bien sabido que las superficies planas, homogéneas y limpias reducen el uso de pulido preferencial (el llamado efecto de

corte) [3]. A continuación, la muestra se recubre con carbono por evaporación térmica con una capa de alta calidad de 25 a 35 *nm*. Esta capa proporciona cierta protección inicial de la superficie y hace que la muestra sea conductora.

2. Capas de protección: La capa de protección inicial se deposita por haz de electrones que es preferible a una capa depositada por haz de iones ya que las partículas metálicas que se forman en la capa son más pequeñas, lo que da como resultado condiciones de pulido más suaves. Sin embargo, debido a limitaciones de tiempo, la capa de protección se puede terminar con deposición por haz de iones una vez que se ha depositado la capa inicial.
3. Extracción y traslado: La extracción in situ se realiza mediante el procedimiento estándar y se muestra en la Figura [G.2]: Se utilizan dos patrones RCS para fresar zanjas a cada lado de la lámina. Esas cavidades se perforan lo suficientemente profundo debajo del área de interés de tal manera que el daño del haz de iones de los próximos pasos de fresado no afecte la región de interés. Un corte en forma de U con tres patrones de rectángulo separa la lámina del sustrato original, la aguja del micromanipulador se une con la deposición de material, y la lámina se corta con otro patrón de rectángulo. La lámina se transfiere a una rejilla TEM, se adhiere a ella por deposición de material y se corta de la aguja.
4. Modo de corte: Los parámetros exactos de fresado, incluidos los valores de grosor para los cuales se debe cambiar el voltaje de aceleración y la inclinación de la muestra utilizada durante el fresado, dependen del tipo de material del sustrato. Un procedimiento estándar es realizar adelgazamiento áspero a 30 *kV* hasta un espesor de aproximadamente  $\sim 1000$  *nm*, seguido de 16 *kV* de fresado hasta  $\sim 500$  *nm*, 8 *kV* de fresado hasta  $\sim 200$  *nm* y 5 *kV* de fresado hasta  $\sim 100$  *nm*. Cada uno de estos pasos se realizó utilizando el patrón CCS y múltiples iteraciones, durante las cuales la corriente del haz se varió de mayor a menor.
5. Finalización y almacenamiento: Una vez que la lámina ha sido preparada hasta el grosor deseado, el haz de electrones se apaga y el fresado con iones en ambos lados se repite brevemente con el último conjunto de parámetros. Dependiendo del material de la muestra y el grosor de la lámina, la muestra puede necesitar un almacenamiento bajo una atmósfera protectora o al vacío, ya que las capas de reacción de la superficie como los óxidos nativos pueden desempeñar un papel cada vez más fuerte.

## G.3 Resultados

La muestra de silicio se preparó para estudiar la formación de la interfaz y el perfil de implantación de los iones de boro y titanio obtenidos para descargas de 20 *kV*.

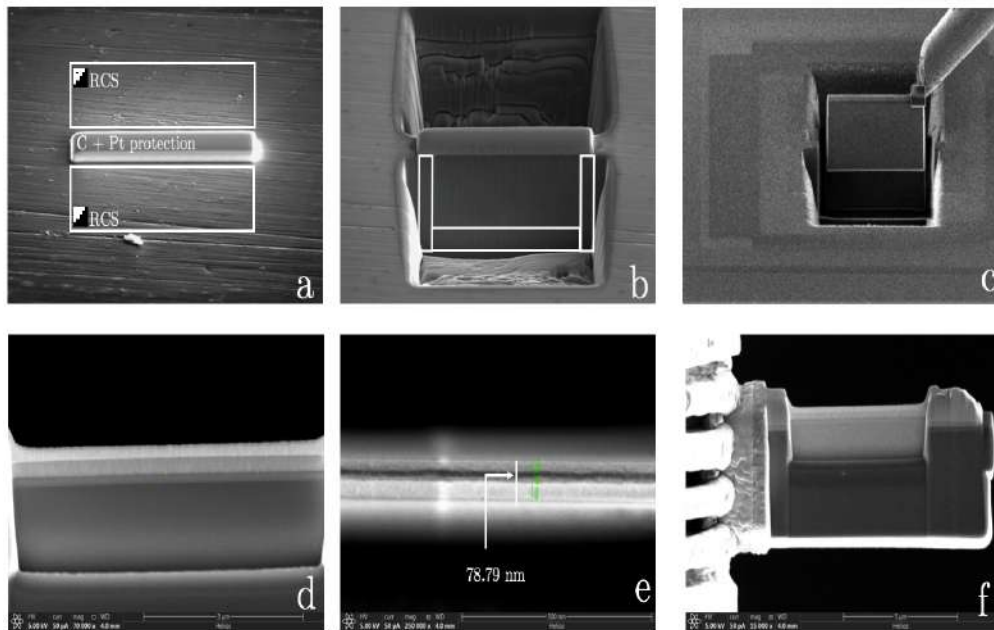


Figura G.2: Técnica de extracción por FIB. a) Deposición de la capa de protección de  $C + Pt$  en la superficie y posición de los patrones de fresado de zanjas. b) Separación de láminas de masa con un patrón de fresado en forma de U. c) Fijación de la punta del micromanipulador. d) Vista frontal de la lámina. e) Vista superior de la lámina con grosor de 78,79 nm. f) Lámina incrustada en la rejilla para análisis TEM.

A continuación se presentarán las imágenes obtenidas bajo diferentes escalas a nivel nanométrico donde es posible observar la formación de capas y se puede determinar el grosor de las mismas. En la figura [G.3] se presenta la lámina en posición vertical (es decir: es comparación con la figura [2d] la lámina ha sido rotada  $90^\circ$  en sentido manecillas del reloj) con una resolución de  $0,5\mu m$  y una segunda magnificación a  $200nm$  permite observar la formación de capas, si se toma de referencia la zona central en dirección a la izquierda se habla de la zona interior del sustrato y en el caso de la zona central en dirección a la derecha se presenta la formación de varias capas. En la figura [G.4] se presenta un segundo acercamiento con resolución de  $20nm$  en donde se puede apreciar la formación de 4 capas.

En las figuras [G.5 y G.6] se presenta un tercer acercamiento a partir de la figura [G.4] con resolución  $20nm$ , la zona de recubrimientos es presentada en la figura [G.5] y la zona de implantación en la figura [G.6].

La figura [G.6] con resolución de  $10nm$  muestra una topografía más detallada de la interfaz entre el sustrato (silicio) y la formación de la primera capa debido a la deposición de algunos elementos (titanio y boro son los más probables de encontrar en esta región). La figura [G.7] con escala de  $5nm$  permite apreciar mejor la distribución de átomos en

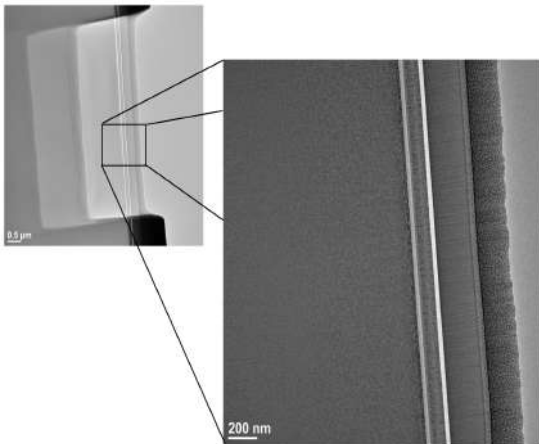


Figura G.3: Sección transversal del sustarto obtenida mediante el equipo Helios G4 UX Dual Beam FIB y su posterior magnificación a través del equipo Titan TEM

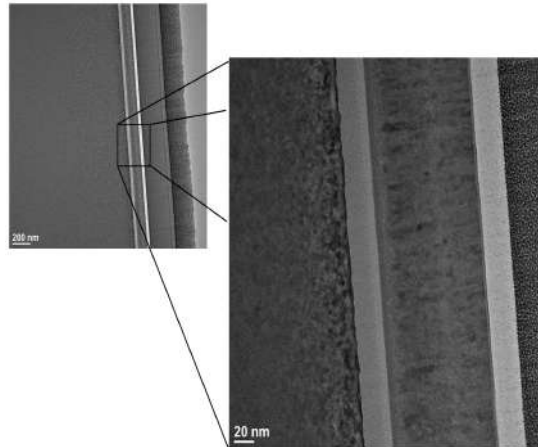


Figura G.4: Magnificación a 20 nm con el equipo Titan TEM

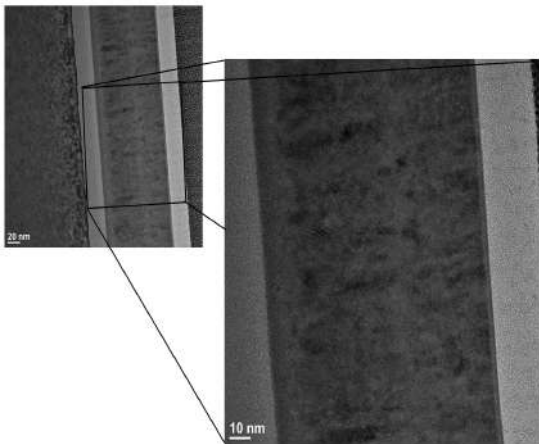


Figura G.5: Magnificación a 10 nm con el equipo Titan TEM en la zona de formación de capas.

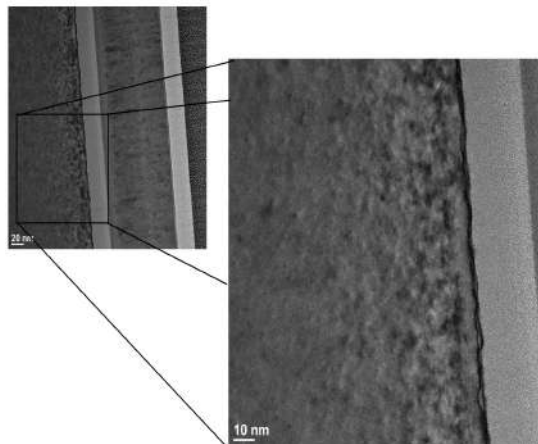


Figura G.6: Magnificación a 10 nm con el equipo Titan TEM en la zona de implantación iónica.

la interfaz.

A partir de la obtención de la figura [G.7] se puede pensar en realizar un estudio sobre la distribución espacial de los átomos con el apoyo del patron de difracción, para esto se hace necesario obtener imagenes HAADF (High-angle annular dark-field imaging de sus siglas en inglés imagenes de campo oscuro anular de ángulo alto). La obtención de estas imágenes se presentan en la figura [G.8] en la cual se pueden definir el ancho de cada capa encontrada y se realiza un barrido de forma que: en la figura [G.8a] se presentan todas las capas, en la [G.8b] se realiza un acercamiento a la zona central en donde la

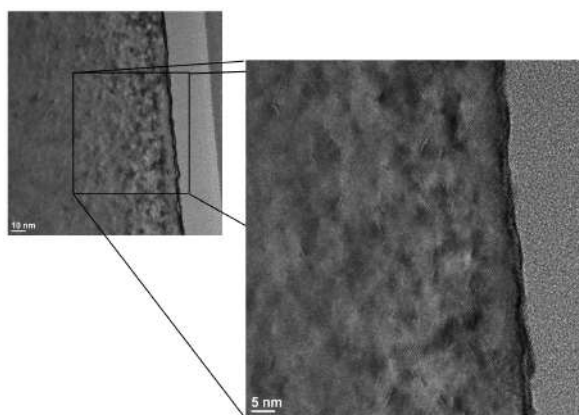


Figura G.7: Obtención de la interface entre la lámina de silicio y el recubrimiento de titanio con boro a escala de  $5\text{nm}$ .

parte izquierda corresponde a la parte interna de sustrato y región de implantación mientras que la parte derecha presenta la formación de capas depositadas, finalmente la figura [G.8c] se la tomada como base para caracterizar la composición de la interfaz y determinar un rango de proyección de los iones implantados.

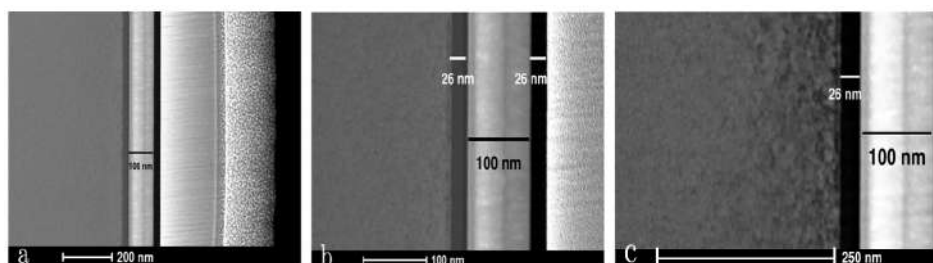


Figura G.8: Imágenes obtenidas mediante la técnica HAADF

La figura [G.9] muestra la presencia del sustrato base (silicio), las contribuciones de boro y titanio sin embargo se evidencia la presencia de oxígeno, manganeso y carbono.

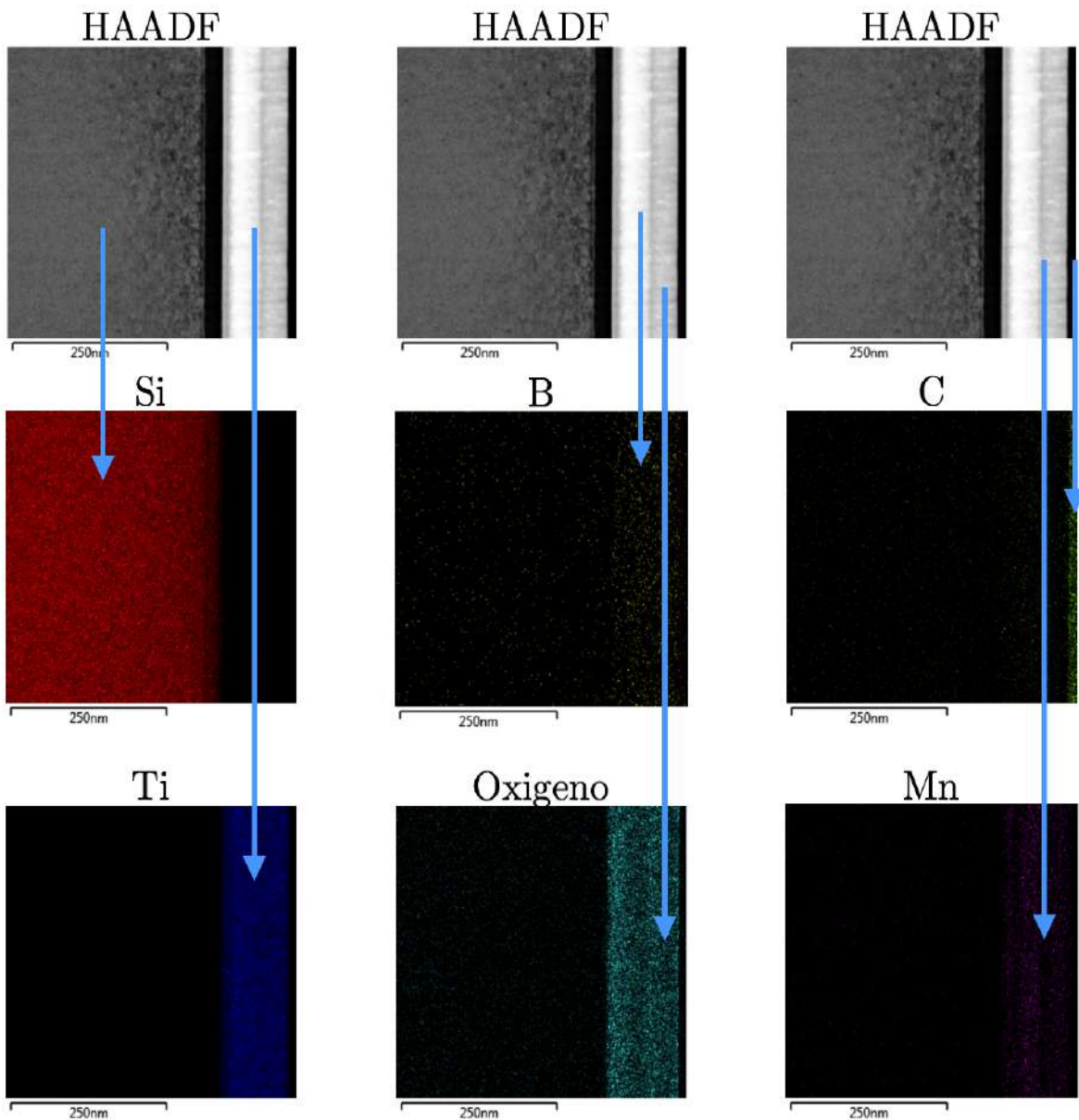


Figura G.9: Identificación de elementos presentes mediante la técnica HAADF.

A partir de la información dada en la figura [G.9] se puede complementar la figura [G.2d] determinando las regiones con los elementos presentes, la cual se muestra en la figura [G.10] y de igual manera con la figura [G.3] obteniéndose la figura [G.11]. Se evidencia una amplia región de silicio cristalino, una capa de silicio amorfo de  $26\text{nm}$  de grosor, una capa que contiene boro, titanio, oxígeno y manganeso de  $100\text{nm}$  de grosor, una capa de carbono de  $25\text{nm}$  de grosor, una capa de platino cristalino y finalmente una capa de platino amorfo (ver figura [G.8]). La formación de capas de carbono, platino cristalino y platino amorfo hace parte del proceso de extracción de la lámina mediante la técnica FIB. Es probable que en la capa de silicio amorfo se encuentren átomos de

boro y titanio sin embargo en el momento no es posible confirmar su concentración o grado de penetración (ver figura [G.7]).

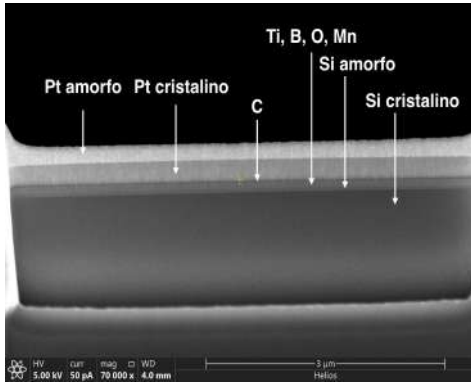


Figura G.10: Identificación con respecto a la figura 3

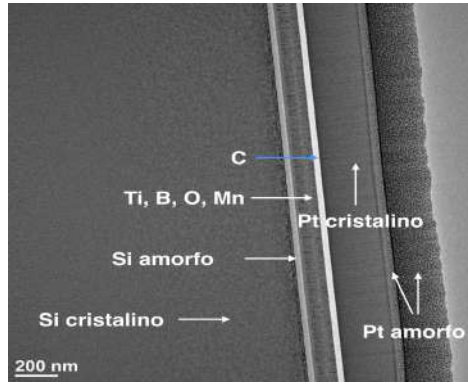


Figura G.11: Identificación respecto a la figura 2d.

Un registro del patrón de difracción en la zona interna de la lámina (figura[G.12]) permite verificar la estructura cristalina del silicio (figura[G.13]), una distribución de los átomos de silicio se puede apreciar en la figura [G.14] y una exploración en la capa de  $100\text{nm}$  permite reconocer estructuras similares al  $TiO_3$  presentes en la figura[G.15]

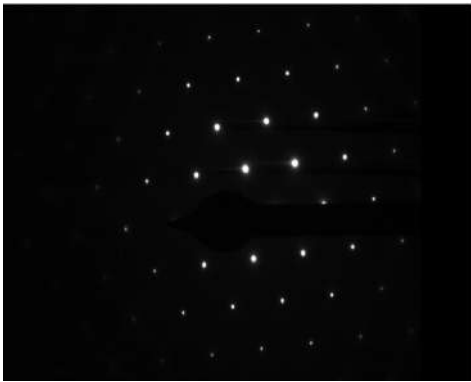


Figura G.12: Obtención del patrón de difracción de la muestra de silicio mediante el microscopio Titan

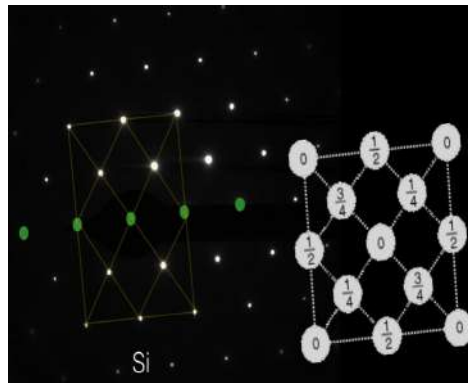


Figura G.13: Interpretación del patrón de difracción en estudio

Resultados de la simulación mediante el Software TRIM (TRansport of Ions in Matter)

Los resultados que arroja la simulación indican que la profundidad de penetración con descargas de  $20\text{keV}$  para iones de boro sobre el sustrato de silicio es de  $77,1\text{nm}$  y en el caso de iones de titanio la profundidad promedio es  $23,5\text{nm}$  por otro lado, recordando los resultados obtenidos en microscopía electrónica (figuras [G.7] y [G.9]) estos no nos permiten confirmar en este momento los resultados de la simulación, sin embargo se evidencia una zona con topografía irregular con escala similar a la profundidad de

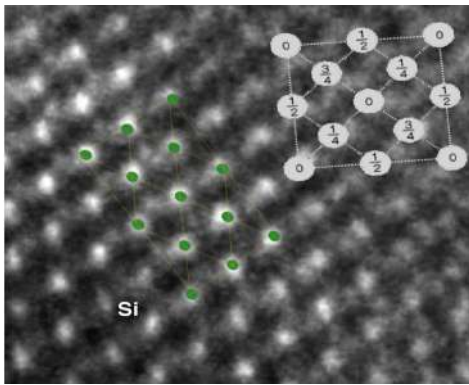


Figura G.14: Posible identificación de la estructura de Si

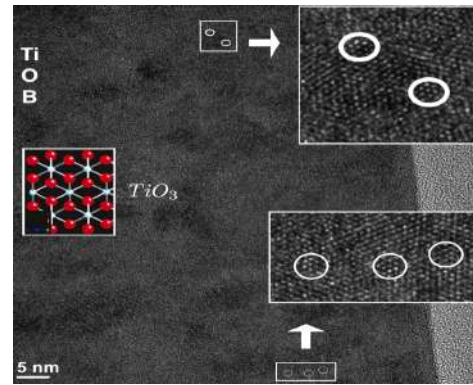


Figura G.15: Posible identificación de la estructura de  $TiO_3$

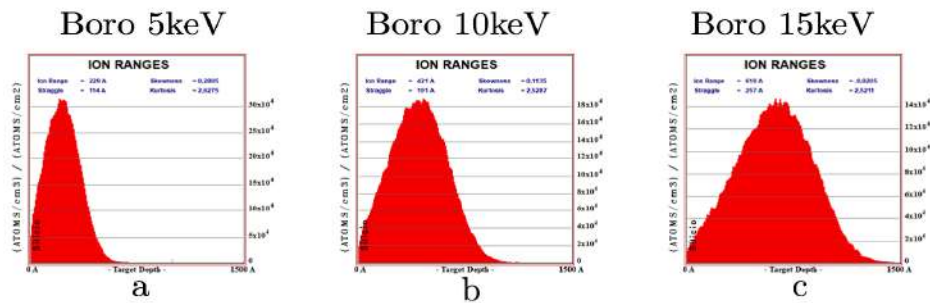


Figura G.16: Perfiles de profundidad para iones de boro en sustrato de silicio obtenidos mediante el software TRIM a) Boro a 5keV, b) Boro a 10keV y c) Boro a 15keV

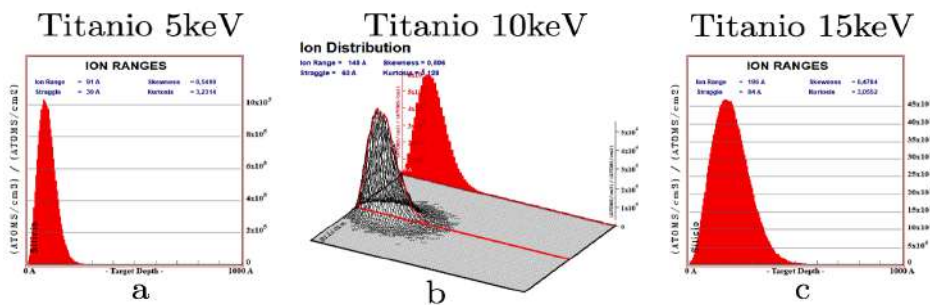


Figura G.17: Perfiles de profundidad para iones de titanio en sustrato de silicio obtenidos mediante el software TRIM a) Titanio a 5keV, b) Titanio a 10keV y c) Titanio a 15keV

penetración para los iones de boro, es probable que una causa de esta interfaz sea debida al bombardeo iónico a 20keV.

En la figura [G.20] se puede apreciar una interfaz que puede ser tipo compuesta, esta se caracteriza por una capa o estructura multicapa de muchas dimensiones atómicas

Disk File Name = SRIM Outputs\Boron in Silicon.txt  
 Ion = Boron [5] , Mass = 11,009 amu  
 Target Density = 2,3212E+00 g/cm3 = 4,9770E+22 atoms/cm3  
 ===== Target Composition =====  
 Atom Atom Atomic Mass  
 Name Numb Percent Percent  
 -----  
 Si 14 100,00 100,00  
 =====  
 Bragg Correction = 0,00%  
 Stopping Units = MeV / (mg/cm2)  
 See bottom of Table for other Stopping units

Ion Energy	dE/dx Elec.	dE/dx Nuclear	Projected Range	Longitudinal Straggling	Lateral Straggling
10,00 keV	3,912E-01	3,418E-01	400 A	231 A	173 A
11,00 keV	4,103E-01	3,346E-01	437 A	248 A	187 A
12,00 keV	4,285E-01	3,277E-01	475 A	264 A	200 A
13,00 keV	4,460E-01	3,210E-01	512 A	280 A	212 A
14,00 keV	4,628E-01	3,145E-01	549 A	295 A	225 A
15,00 keV	4,791E-01	3,083E-01	587 A	310 A	237 A
16,00 keV	4,948E-01	3,024E-01	624 A	324 A	249 A
17,00 keV	5,100E-01	2,967E-01	661 A	338 A	261 A
18,00 keV	5,248E-01	2,912E-01	698 A	352 A	272 A
20,00 keV	5,532E-01	2,809E-01	771 A	379 A	295 A
22,50 keV	5,910E-01	2,691E-01	863 A	410 A	323 A

Figura G.18: Tabla de resultados que relacionan la profundidad promedio en función de la energía de la descarga para iones de boro.

Disk File Name = SRIM Outputs\Titanium in Silicon.txt  
 Ion = Titanium [22] , Mass = 47,95 amu  
 Target Density = 2,3212E+00 g/cm3 = 4,9770E+22 atoms/cm3  
 ===== Target Composition =====  
 Atom Atom Atomic Mass  
 Name Numb Percent Percent  
 -----  
 Si 14 100,00 100,00  
 =====  
 Bragg Correction = 0,00%  
 Stopping Units = MeV / (mg/cm2)  
 See bottom of Table for other Stopping units

Ion Energy	dE/dx Elec.	dE/dx Nuclear	Projected Range	Longitudinal Straggling	Lateral Straggling
10,00 keV	3,189E-01	2,895E+00	139 A	60 A	45 A
11,00 keV	3,345E-01	2,940E+00	149 A	64 A	48 A
12,00 keV	3,494E-01	2,979E+00	159 A	68 A	50 A
13,00 keV	3,637E-01	3,012E+00	169 A	71 A	53 A
14,00 keV	3,774E-01	3,041E+00	178 A	75 A	56 A
15,00 keV	3,906E-01	3,066E+00	188 A	78 A	58 A
16,00 keV	4,034E-01	3,088E+00	197 A	81 A	61 A
17,00 keV	4,159E-01	3,108E+00	207 A	85 A	63 A
18,00 keV	4,279E-01	3,124E+00	216 A	88 A	66 A
20,00 keV	4,511E-01	3,152E+00	235 A	95 A	71 A
22,50 keV	4,764E-01	3,177E+00	258 A	103 A	76 A

Figura G.19: Tabla de resultados que relacionan la profundidad promedio en función de la energía de la descarga para iones de titanio.

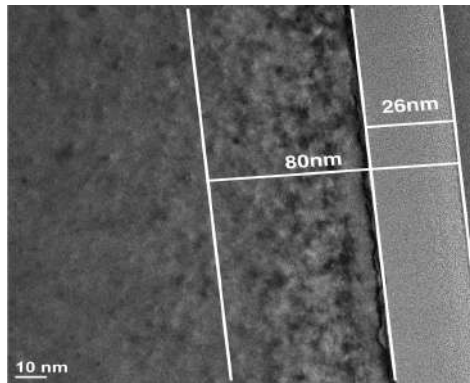


Figura G.20: Se identifican la región de 26nm de ancho la cual contiene silicio policristalino y se identifica una región de topografía irregular a 80nm de profundidad

de espesor que se crea por reacción química y difusión entre la película y los átomos del sustrato. Debido a las altas tensiones generadas por los cambios volumétricos que acompañan a la reacción, los compuestos formados son frecuentemente frágiles. Dichas interfaces surgen en películas metálicas activas con oxígeno en sustratos de óxido o entre compuestos intermetálicos y metales. La adhesión es generalmente buena si la capa interfacial es delgada, pero peor si se forman capas más gruesas.

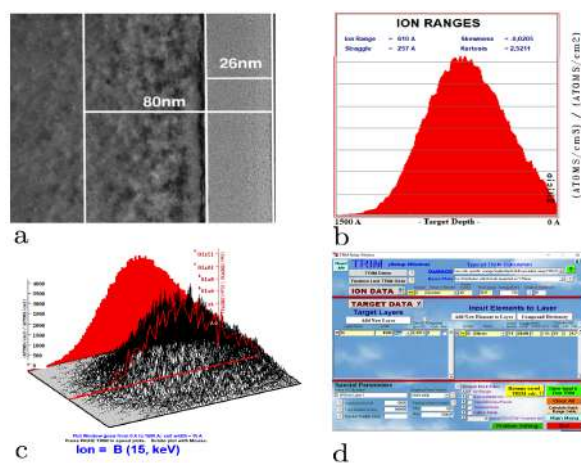


Figura G.21: a. Imagen orientada (fig 20), b. Perfil de distribución de iones de boro para energías de  $15\text{keV}$ , c. Perfil de distribución iónica 3D y d. Interfaz gráfica software TRIM

# APÉNDICE H

---

---

## Sonda con potencial de frenado/repulsión

---

---

La medición de los parámetros del plasma con electrodos bajo potencial eléctrico es uno de los métodos en los cuales se requieren sondas con diseños especiales. Las ideas de Langmuir de interpretar al plasma para su diagnóstico como una haz que contiene iones en movimiento permiten una buena aproximación. Bajo estas condiciones, además de la concentración de partículas cargadas, el parámetro importante que describe un medio de plasma es el vector de velocidad del haz de iones o la energía de los iones la cual se presenta con una dispersión de energía y una distribución espacial del vector de velocidad.

Es importante señalar que, debido a razones tecnológicas, se utilizan haces de iones neutralizados o cerca de la neutralización, es decir, los haces presentan una componente sustancial de electrones. En este caso la sonda de Langmuir es la única que permite estimar no solo la concentración de iones, sino que también proporciona información sobre la energía de los iones en dicho plasma. Sin embargo, teniendo en cuenta alguna anisotropía posible en el haz de plasma, se recomienda utilizar electrodos de medición especialmente diseñados que, para fines prácticos, se pueden realizar en forma de un disco con área  $S$  ubicados de forma perpendicular al flujo de iones. De modo que si se conecta a tierra este electrodo, en el circuito eléctrico habrá un flujo de corriente eléctrica que estará determinado por un equilibrio entre las corrientes de un haz de plasma y los procesos en la superficie del electrodo de diagnóstico el cual se ha llamado y diseñado como colector:

$$I_{col} = j_{col} \bullet S = I^+ + I^- + I_{sup} \quad (\text{H.1})$$

Donde  $j_{col}$  es la densidad de corriente del haz de iones en la superficie del colector,

$I^+$  es la componente asociada a la corriente de los iones;  $I^-$  es la componente asociada a la corriente de los electrones,  $I_{sup}$  es la corriente de emisión en la superficie del colector.

El flujo de iones que bombardea la superficie provoca una emisión electrónica llamada emisión de electrones secundarios. Y, si para los iones que tienen una energía de decenas a centenas de electronvoltios la emisión es principalmente potencial, entonces para el caso de energías de 500 eV y mayores, la porción de electrones de esta emisión secundaria no se puede despreciar y su corriente emitida en la superficie está determinada por la función de trabajo del material.

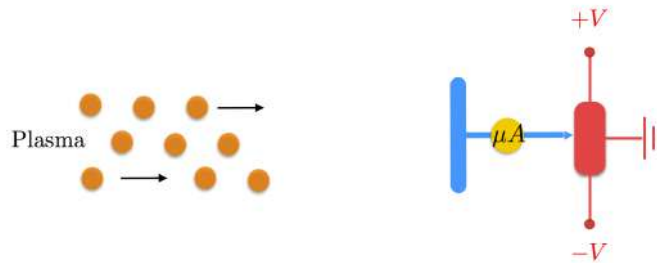


Figura H.1: Sonda para la medición de corriente de un haz de iones

Para estimar la porción del componente iónico que llega al colector, es necesario aplicarle un potencial negativo que evite la llegada de los electrones, lo cual es un procedimiento similar a la medición de la corriente iónica con la sonda Langmuir. Por lo general, los electrones de un haz se termalizan [es decir, las partículas térmicas tienen de 2 a 3 colisiones y sus temperaturas se igualan] con temperaturas de varios electron-voltios,  $T_e \sim 2 - 5eV$ . El potencial negativo de 20-25 V aplicado al colector (figura H.1) corta efectivamente la componente asociada de estos electrones. Este método tan sencillo ofrece la posibilidad de estimar la densidad de corriente iónica en el haz. Sin embargo, el potencial que refleja los electrones del haz de plasma al mismo tiempo acelera los electrones emitidos desde la superficie del colector, por lo tanto con un potencial aplicado al colector superior (en valor absoluto) a 25 V, los procesos de ionización de átomos debido a los electrones de emisión secundaria en una atmósfera residual, o de las especies neutras por intercambio de carga cerca del colector se vuelven lo suficientemente significativas para introducir un error sustancial en la medición de la corriente del haz de iones causada por la llegada de nuevas partículas ionizadas.

En analogía con la sonda de un electrodo, un potencial positivo regulado aplicado al colector evita la llegada de los iones al circuito de medición. La barrera electrostática será superada únicamente por los iones, cuya energía sea superior al potencial aplicado al colector ( $E^+ > eU_{ret}$ ) llamado potencial de retardo. En este caso el límite para la estimación de los parámetros de energía del haz de iones con un solo electrodo es evidente, porque el colector con un potencial positivo recoge una corriente de electrones del espacio circundante.

El mejor método para las mediciones (superando incluso a la sonda de un electrodo) consiste en la implementación de un electrodo adicional colocado frente al colector. Este electrodo constituye una barrera electrostática para los electrones de baja energía en el plasma (neutralizándolos de forma parcial o total) sin impedir la penetración de los iones en el colector. Por lo general, para estos fines se utiliza un electrodo tipo rejilla o ranurado. El esquema de dicha sonda se presenta en la Figura H.2.

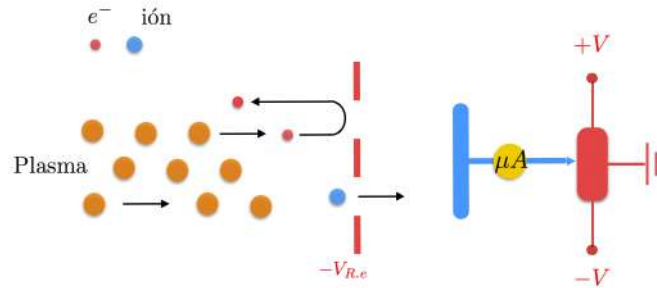


Figura H.2: Sonda con una rejilla de repulsión para electrones

Para una reflexión confiable del componente electrónico, es suficiente con aplicar al electrodo adicional un potencial eléctrico  $U_c \sim (3 - 10)kTe/e$ . El diseño del electrodo debe proporcionar una distribución espacial uniforme de una carga positiva. Este requisito lo proporciona la condición fundamental para la dimensión de un orificio (hendidura) en un electrodo repelente: el tamaño del orificio debe ser inferior a dos longitudes Debye  $L < 2\lambda_D$ . La presencia de un electrodo reticulado adicional cerca de un colector conduce a la distorsión del campo electrostático de un colector, lo que produce influencia en las trayectorias de un movimiento de haz de iones con energías de aproximadamente un potencial retardador en el área entre un colector y un electrodo, y esta influencia puede conducir a deflexión del vector de velocidad de los iones hasta completar el escape de estos iones al electrodo repelente. Por esta razón, el coeficiente de transparencia (viñeteado) de la rejilla está determinado no solo por la geometría y la posición del electrodo, sino, en general, debido al hecho de que la transparencia se reduce con una disminución de la energía iónica.

El electrodo repelente que está bajo un potencial eléctrico negativo en relación con un colector, suprime eficazmente una emisión de electrones de la superficie de un colector, pero simultáneamente es bombardeado por iones de haz de iones que provocan una emisión de electrones. Los electrones de emisión son acelerados por un campo eléctrico de rejilla repelente hacia un haz; estos electrones ionizan las partículas neutras que se encuentran cerca de la rejilla; las partículas ionizadas se aceleran con una energía que no excede de varias decenas de electronvoltios y llegan al colector distorsionando significativamente la distribución de energía del haz de iones en la región de bajas energías.

Al colocar frente a la rejilla repelente de electrones una rejilla de protección adicional

(figura H.3) con un potencial igual al del plasma, es posible eliminar la probabilidad de propagación de perturbaciones en el plasma. Este esquema se denomina sonda de tres electrodos y se utiliza ampliamente para mediciones de haces de iones. En diseños reales, la rejilla de entrada se utiliza bajo un potencial a tierra suponiendo que el potencial de haz de plasma sea cercano a cero.

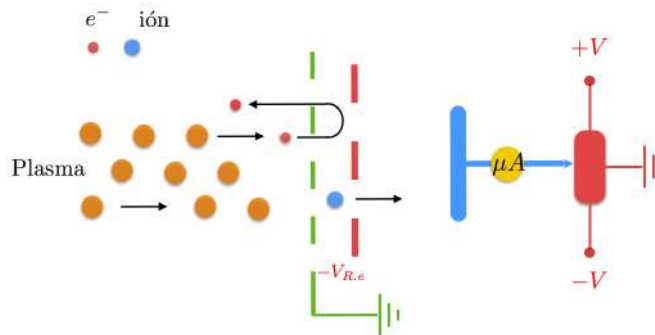


Figura H.3: Sonda con sistema de apantallamiento.

El registro de pequeñas corrientes de iones que llegan al colector de la sonda de acuerdo con el esquema de la figura H.3 no es muy preciso, dado que al colector se le aplica también un potencial de análisis desde una fuente de alimentación externa, la cual es un dispositivo de alto voltaje para proporcionar la reflexión del flujo de iones. En este caso la energía de la fuente puede ser de hasta varios kiloelectronvoltios, con una resistencia interna comparativamente grande que conduce a un alto nivel de ruido inducido y perturbaciones en la lectura del colector.

En los diseños de sonda mejorados más recientemente, existe una separación en el registro de la corriente de haz de iones y su energía por un potencial de retardo. Para ello se utiliza un electrodo reticulado colocado frente a otro conectado a tierra a través del colector de circuito de medida de corriente, sobre el cual se aplica un potencial de análisis y, en caso del análisis de un componente iónico, uno positivo. Sin embargo, para eliminar la emisión de iones y electrones de la superficie de un colector, es necesario utilizar una rejilla supresora. El esquema de dicha sonda se muestra en la Fig. H.4. Aquí, una rejilla de entrada sirve para la detección de plasma de las perturbaciones desarrolladas por una sonda. Una rejilla repelente proporciona una interrupción del plasma y se aplica un potencial de análisis a la tercera rejilla. El colector registra un flujo de iones que penetra en una barrera electrostática de la tercera rejilla. Una rejilla supresora que elimina la corriente de electrones en un circuito de medición se coloca frente al colector.

Con el fin de proporcionar una alta resistencia y estabilidad de las sondas de potencial retardador bajo el impacto de un flujo de iones intensivo en su diseño, se utilizan materiales cerámicos y de acero inoxidable. En ocasiones, el carbono se selecciona para la fabricación de rejillas y colectores, porque el carbono no desarrolla óxidos en la superficie y tiene un pequeño coeficiente de pulverización catódica para una incidencia

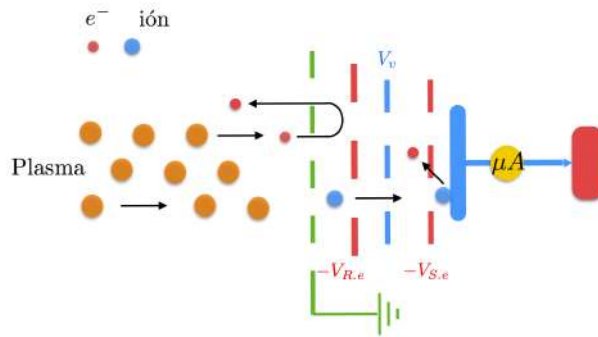


Figura H.4: Sonda con rejillas blindadas, repelentes, analizadoras y supresoras

de flujo de iones normal. Sin embargo, en ángulos pequeños, su pulverización aumenta bruscamente y este efecto puede cambiar los parámetros geométricos de la cuadrícula.

La dependencia actual de  $I_{col}$  del colector en función de la aplicación a una cuadrícula de análisis o al potencial de un colector se denomina características de potencial retardador:

$$I_{col}(V) = f(V) \quad (\text{H.2})$$

Normalizando para uno y traduciendo el potencial de retardo en unidades de energía, podemos obtener la expresión de las características de retardo normalizadas del haz de iones:

$$I_0(E) = \frac{I_{col}(V)}{I_{col \cdot max}} \quad (\text{H.3})$$

Teniendo en cuenta los principios de reflexión del flujo de plasma por un potencial de que esta barrera de energía será superada solo por partículas, cuya energía es más alta que un potencial reflectante (retardador), no es difícil entender que la función integral de la distribución de energía iónica será determinada como:

$$F(E) = 1 - I_0(E) \quad (\text{H.4})$$

Y la función diferencial de distribución de energía iónica que con frecuencia se denomina función de distribución de energía iónica (FDEI) se escribirá como:

$$f(E) = \frac{F(E)}{dE} = \frac{-I_0(E)}{dE} \quad (\text{H.5})$$

El significado físico de esta dependencia determina una porción de iones con una energía seleccionada en un flujo total de haz de iones. El espectro de energía de los haces de iones de las fuentes de iones tecnológicas industriales varía desde prácticamente monoenergético hasta ampliamente distribuido en energías bajas y altas.

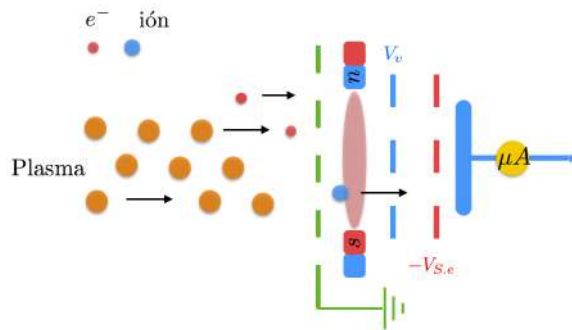


Figura H.5: Sonda con rejillas y trampa magnética

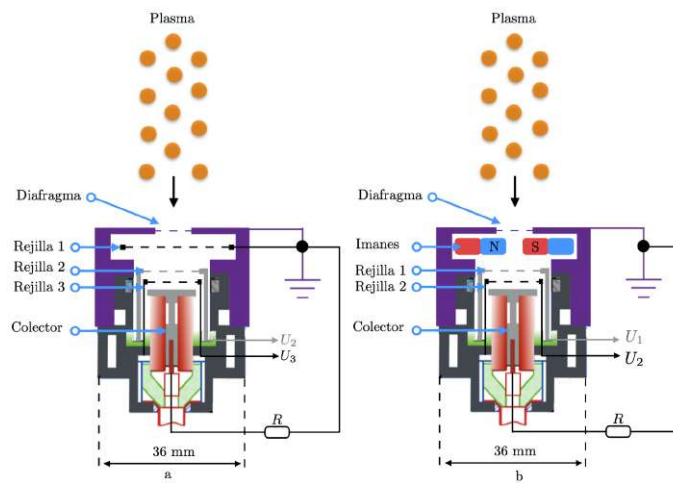


Figura H.6: Sonda con sistema de apantallamiento.

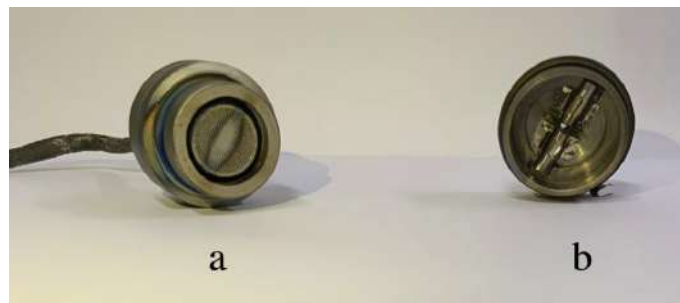


Figura H.7: Vista interna de la sonda modificada: a) Se observa la rejilla utilizada para emplear el potencial de retardo y en b) se observa la configuración de imanes para producir la trampa magnética en electrones.

# APÉNDICE I

---

---

## Técnicas de microscopía electrónica

---

---

Mediante las técnicas de microscopía electrónica se puede realizar la observación de la microestructura de cualquier clase de muestra con un poder de resolución que supera ampliamente a la realizada por un sistema óptico. Estas técnicas son conocidas como: microscopía electrónica por transmisión (TEM: Transmission Electron Microscopy) y microscopía electrónica de barrido (SEM: Scanning Electron Microscopy) con las cuales se logra llegar a resoluciones de  $3\text{\AA}$  aproximadamente.

Las técnicas de microanálisis permiten la determinación de la composición de toda clase de muestra en regiones de  $1\ \mu\text{m}^3$ , analizando directamente la energía de los rayos X característicos emitidos como resultado de la interacción con un haz de electrones de alta energía. El microanálisis dispersivo en energía es normalmente conocido por sus siglas en inglés EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).

Los electrones pueden considerarse como un tipo de radiación ionizante, que es el término general dado a la radiación que es capaz de eliminar los electrones de la capa interna estrechamente unidos del campo de atracción del núcleo transfiriendo parte de su energía a los átomos individuales en la muestra.

Una de las ventajas de utilizar la radiación ionizante es que produce una amplia gama de señales secundarias a partir de la muestra y algunas de ellas se presentan en la figura 4.11. Muchas de estas señales se utilizan en microscopía electrónica analítica (MAE), brindándonos información química y muchos otros detalles sobre las muestras bajo análisis. AEM utiliza espectrometría de dispersión de energía de rayos X (XEDS) y espectrometría de pérdida de energía de electrones (EELS).

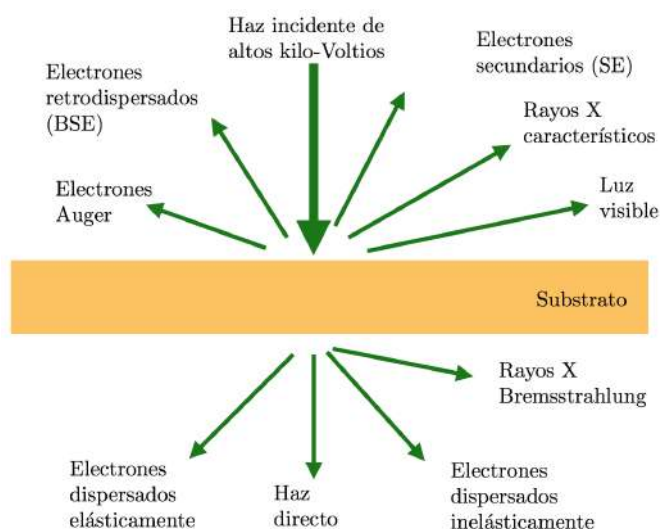


Figura I.1: Señales generadas cuando un haz de electrones de alta energía interactúa con una muestra delgada. La mayoría de estas señales se pueden detectar en diferentes tipos de TEM. Las direcciones mostradas para cada señal no siempre representan la dirección física de la señal, pero indican, de manera relativa, dónde la señal es más fuerte o dónde se detecta.

## I.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

A partir de las experiencias de Davisson y Germer se logró comprobar el postulado formulado por De Broglie en 1924, según el cual un haz de partículas aceleradas posee también un comportamiento ondulatorio bajo ciertas condiciones, siendo  $\lambda$  la longitud de onda asociada a cada partícula e inversamente proporcional a su energía de la forma:

$$\lambda = \frac{\hbar}{mv} \quad (\text{I.1})$$

donde  $\hbar$  es la constante de Planck,  $m$  la masa y  $v$  la velocidad de la partícula. De esta manera, un haz de electrones acelerado por un potencial de 100 [kV] es equivalente a una radiación con longitud de onda  $\lambda = 0,037\text{\AA}$  lo cual permite llegar a resoluciones de

$$\Delta r = 10\text{\AA} \quad (\text{I.2})$$

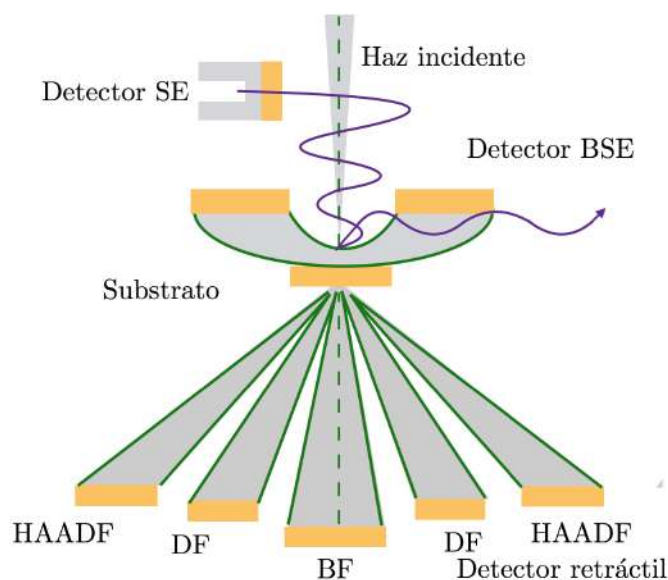


Figura I.2: Tipos de detectores de electrones en un microscopio STEM. Los detectores centelleadores-PM se utilizan invariablemente para los detectores SE y para detectores de semiconductores BSE. Los detectores de campo oscuro (DF) en eje y anulares de dispersión frontal y de ángulo alto (HAADF) pueden ser de cualquier tipo, dependiendo del microscopio.

## I.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope SEM) es un instrumento que permite la observación y el análisis de cualquier clase de superficie. Las imágenes se obtienen mediante un sistema óptico electrónico constituido por los siguientes módulos: Una columna (óptico-electrónica) generadora de una haz de electrones finamente colimados que inciden sobre la superficie de la muestra a evaluar, un sistema de doble deflexión del haz electrónico, un sistema de detección de las señales originadas en la superficie de la muestra, un sistema eléctrico para la amplificación de estas señales y un tubo de rayos catódicos para lograr la visualización final de la imagen.

En la figura I.1 se detallan las señales que se originan cuando un haz de electrones de alta energía (20-30 [kV]) incide sobre la superficie de un sustrato. Cada una de estas señales puede ser detectada separadamente y visualizada sobre la pantalla de observación. En la tabla I.1 se detallan los distintos modos en los cuales puede operar un microscopio electrónico de barrido, la información estructural que proporciona cada tipo de imagen, así como la resolución máxima de cada uno de ellos.

La facilidad en la interpretación de las imágenes, particularmente en el modo emisor, ha sido uno de los factores de la rápida extensión de la microscopía electrónica de barrido al estudio de toda clase de superficies, tanto lisas como irregulares, correspon-

dientes a muestras biológicas o materiales de todo tipo. A demás de la gran mejora en la resolución espacial, unos  $100\text{\AA}$  en el modo emisor, otra de las características favorables de un instrumento de barrido es la facilidad de preparación de las muestras o substratos, que normalmente se reduce a una metalización de la superficie con oro.

Modo	Señal	Información	Resolución
<b>Emisor</b>	Electrones secundarios	Topografía	$100\text{\AA}$
		Voltaje	$1000\text{\AA}$
		C. eléctrico	1mm
		C. magnetico	1mm
<b>Reflexivo</b>	Electrones retrodispersados	Composición Topografía	$1000\text{\AA}$
<b>Absorción</b>	Corriente absorbida	Topografía	1 mm
<b>Conductivo</b>	Corriente inducida	Conductividad inducida	$1000\text{\AA}$
<b>Rayos X</b>	Rayos X Caracter	Composición	1mm
<b>Transmisión</b>	Electrones transmitidos	Cristalogr. del substrato	$10\text{\AA}$
<b>Auger</b>	Electrones	Composición	1mm

Tabla I.1: Modos de operación del microscopio electrónico de barrido (SEM).

### I.3 Espectroscopía de dispersión de energía (EDS)

Mediante la técnica (Energy Dispersive Spectroscopy EDS) se mide directamente la energía de los rayos X emitidos como resultado de la interacción del substrato con un haz de electrones de alta energía. La identificación de los elementos presentes en el substrato se centra entonces en la determinación de la energía de los fotones X emitidos. Cuando un haz de electrones de alta energía (10-50 keV) incide sobre la superficie de un substrato, da origen a una serie de señales como se indica en la figura I.1.

Son dos los procesos de interacción entre el substrato y el haz de electrones que dan origen a la emisión de rayos X. Por un lado, los electrones del haz son frenados al aproximarse a la nube electrónica negativa de los átomos del substrato. Parte de su energía es emitida como radiación electromagnética de longitud de onda muy corta ( $0.1$  a  $20\text{\AA}$ ) en el rango correspondiente a los rayos X. El espectro total de la energía de los rayos X originados de esta manera se le conoce como radiación blanca o radiación Bremsstrahlung.

La energía de los electrones del haz puede ser transferida parcialmente a los átomos de

la muestra arrancando los electrones de las distintas órbitas. Las vacancias electrónicas así creadas son llenadas por algún electron de las órbitas superiores, y la diferencia de energía es radiada en forma de fotones X. La energía de estas radiaciones es igual a la diferencia de energías entre ambos niveles, y es por lo tanto característica del átomo considerado, por lo cual, el análisis de la energía de esta radiación permite identificar los elementos presentes en el sustrato.

## I.4 Microscopio de fuerza atómica (AFM)

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) es una herramienta para visualizar y caracterizar estructuras y propiedades de superficies a nivel nanométrico. Este dispositivo opera mediante el principio de interacción de fuerzas entre una punta extremadamente fina y la superficie del sustrato, permitiendo una exploración precisa de la topografía y propiedades mecánicas y eléctricas a escalas atómicas.

**Principio de Operación** El funcionamiento del AFM se basa en el seguimiento de la posición de una punta microscópica (generalmente de silicio o metal) suspendida en un soporte flexible (cantilever) mientras se acerca o se retira de la superficie del sustrato. Cuando la punta se acerca al sustrato, las fuerzas de repulsión atómica entre los átomos de la punta y la superficie de la muestra generan una flexión en el cantilever. Esta flexión se mide mediante un detector sensible, lo que permite crear un mapa de la topografía de la superficie con una resolución nanométrica.



Figura I.3: Microscopio de fuerza atómica de la Universidad Industrial de Santander, Parque Tecnológico Guatiguará, Laboratorio de óptica y tratamiento de señales.

# APÉNDICE J

---

---

## Actividades de divulgación científica

---

---

### J.1 Artículos publicados

1. **F. F. Parada-Becerra**, V. Dugar-Zhabon and P A Tsygankov, Temperature estimation using Boltzmann plot method of titanium emission lines produced on electric arc discharge. Journal of Physics: Conference Series 2046 (2021) 012006. <https://doi:10.1088/1742-6596/2046/1/012006>
2. P A Tsygankov, **F F Parada-Becerra**, Y H Camacho, C J Paez, E A Orozco, A D Martinez and V Dugar-Zhabon, Experimental diagnostic and choice of technological parameters of ion nitriding process. Journal of Physics: Conference Series 2046 (2021) 012071. <https://doi:10.1088/1742-6596/2046/1/012071>
3. **F. F. Parada-Becerra**, V. D. Dugar-Zhabón, Hernán Garnica and Petr Tsygankov, A study of zirconium plasma flow generated by a vacuum arc evaporator. Journal of Physics: Conference Series 1386 (2019) 012017. <https://doi:10.1088/1742-6596/1386/1/012017>
4. Laura Lara, **F. F. Parada Becerra**, E. D. Niño, P. A. Tsygankov, V. D. Dugar-Zhabón and Arturo Plata, Temperature behaviour on deposition of the titanium nitride thin films on the H13 steel by the electric arc discharge in vacuum. Revista Respuestas Series Vol 22 No 2 (2017) ISSN 0122-820X . <https://doi.org/10.22463/0122820X.1167>
5. P. A. Tsygankov, **F. F. Parada Becerra**, V. D. Dugar-Zhabón, A. Plata and E. D. Niño, Artificially modulated hard coatings produced with a vacuum arc

evaporator. Journal of Physics: Conference Series 687 (2016) 012005.  
<https://doi:10.1088/1742-6596/687/1/012005>

## J.2 Ponencias Internacionales

1. **4th International Meeting for Researchers in Materials & Plasma Technology 4IMRMPT**  
Oral presentation: Measurement of the energy characteristics of the titanium ion flux from a vacuum arc evaporator.  
23 to 26 May 2017 Colombia.
2. **5th International Meeting for Researchers in Materials & Plasma Technology 5IMRMPT**  
Oral presentation: The study of plasma flows generated by a vacuum-arc evaporator with a sectioned titanium-zirconium cathode.  
28 to 31 May 2019 Colombia.
3. **5th + 1 International Meeting for Researchers in Materials & Plasma Technology 5+1 IMRMPT**  
Oral presentation: Optical diagnosis of the temperature of multi-charged titanium ions in an electric arc discharge..  
04 to 06 June 2021 Colombia.

## J.3 Pasantía de investigación

1. **Course EE 80603 Transmission Electron Microscopy**  
Advisor: Alexander Mukasyan, University of Notre Dame.  
June 24, 2020 USA.
2. **Training Course: Operation of the Transmission Electron Microscope Titan 80-300 (ThermoFisher Scientific)**  
Advisor: Alexander Mukasyan, University of Notre Dame.  
June 24, 2020 USA.

## J.4 Cursos y talleres

1. **Recubrimiento en equipos de alto vacío**  
Intercovamex & Vortex company.

24 y 25 de Julio del 2017 Colombia.

**2. Refinamiento estructural usando datos de DRX**

Universidad Industrial de Santander  
11 y 12 de octubre del 2017 Colombia.

**3. Curso teórico práctico de XPS**

Universidad Industrial de Santander y el Laboratorio Central de Ciencia de Superficies (SurfLab)  
14, 15 y 16 de noviembre del 2018 Colombia.

## Morphologic evaluation of silicon surface modified with titanium and titanium+nitrogen

F. F. Parada-Becerra<sup>a,\*</sup>, P. Tsygankov<sup>a</sup>, V. Dugar-Zhabon<sup>a</sup>, D. Y. Peña, J. Coronado<sup>b</sup>, J. González<sup>b</sup>, E. D. V-Niño<sup>c,d</sup>

<sup>a</sup>Laboratorio de Física y Tecnología del Plasma y Corrosión, Universidad Industrial de Santander, Colombia.

<sup>b</sup>Grupo de Investigación en Corrosión, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Santander, Colombia

<sup>c</sup>Materials Science and Technology Research Group, Foundation of Researchers in Science and Technology of Materials, Bucaramanga, Colombia

<sup>d</sup>BCMaterials, Basque Center on Materials, Applications and Nanostructures, UPV/EHU Science Park, Leioa, Spain.

\*Corresponding author, E-mail: freddy.parada@correo.uis.edu.co, foristom@gmail.com, phone: 57+7 3045718407

### ABSTRACT

The surface modification of silicon sheets with titanium and titanium+nitrogen is presented by means of a hybrid high voltage pulsed discharge and electric arc in a vacuum. The spectral diagnostic shows an approximate value of the temperature of the titanium cathode in the hybrid discharges of  $7127 \pm 200$  K and in the arc discharges of  $8888 \pm 767$  K. The morphology of the surfaces was obtained and analyzed using scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray techniques. It is evidenced that surfaces modified with titanium+nitrogen present greater homogeneity compared to surfaces modified with titanium due to the lower distribution of microdroplets formed, validating the influence of hybrid discharges as a possible coating manufacturing method in various applications on science, engineering, and technology of materials.

**Keywords:** Hybrid discharge, Discharge of arc electric, Ionic implantation, Coatings, Microdroplets, Temperature.

### Evaluación morfológica de la superficie de silicio modificada con titanio y titanio+nitrógeno

#### RESUMEN

Se presenta la modificación superficial de laminas de silicio con titanio y titanio+nitrógeno mediante una descarga híbrida pulsada de alto voltaje y de arco eléctrico en vacío. El diagnóstico espectral muestra un valor aproximado de la temperatura del cátodo de titanio en las descargas híbridas de  $7127 \pm 200$  K y en las descargas de arco de  $8888 \pm 767$  K. La morfología de las superficies fue obtenida y analizada mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido y energía dispersiva de rayos X. Se evidencia que las superficies modificadas con titanio+nitrógeno presentan una mayor homogeneidad en comparación con las superficies modificadas con titanio debido a la menor distribución de microgotas formadas, validando la influencia de las descargas híbridas como un posible método de fabricación de recubrimientos en varias aplicaciones de ciencia, ingeniería y tecnología de materiales.

**Palabras claves:** Descarga híbrida, Descarga de arco eléctrico, Implantación iónica, Recubrimientos, Microgotas, Temperatura.

#### INTRODUCCIÓN

Los métodos de fabricación de recubrimientos y de películas delgadas son importantes para adquirir diferentes desempeños de las estructuras dependiendo del objetivo funcional [1-6]. La tecnología de implantación iónica consiste en modificar las capas subsuperficiales de los materiales, mediante la influencia de iones de alta energía en la superficie, sin alterar las dimensiones geométricas ni las propiedades internas [7-13]. Las técnicas de deposición

física en fase vapor (en inglés, physical vapor deposition-PVD), deposición química en fase a vapor (en inglés, chemical vapor deposition-CVD), entre otras, permiten la modificación de la superficie mediante la generación de sistemas de recubrimientos, monocapa, bicapa o multicapa, con características enfocadas a la optimización del desempeño funcional de la superficie [1-6]; por lo que, en la deposición por descarga de arco eléctrico en vacío un factor importante es la reducción del tamaño de las

# Artificially modulated hard coatings produced with a vacuum arc evaporator

P A Tsygankov<sup>1</sup>, F F Parada Becerra<sup>2</sup>, V D Dugar-Zhabon<sup>2</sup>, A Plata<sup>2</sup> and E D V-Niño<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia.

<sup>2</sup> Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

<sup>3</sup> Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España.

E-mail: tsyg@bmstu.ru , deydannv@gmail.com

**Abstract.** The experimental set for artificially modulated structures production through an advanced vacuum arc evaporator with a magnetically-driven cathode spots on the cathode surface is described. The main features of vacuum arc as a vapor source with time-modulated compositions are discussed. The characteristics of the obtained multilayer coatings with artificially modulated Ti/TiB structures are presented.

## 1. Introduction

Modern advanced coatings for wide area applications represent the multilayer periodic structures with a bilayer thickness of 15-50nm and the total thickness of up to 10 $\mu$ m. A comprehensive guide to a microstructural design of hard coating is presented in [1]. The multilayers can be manufactured as a structure consisting of different materials, such as TiCN/AlN bilayers, or can be artificially modulated. The latter compositions consist of the layers, each possessing individual distribution of the same chemical element, i.e. the concentration of one or more chemical components is varied periodically, for example, titanium in Ti/TiN structure. Certain multilayer coatings are characterized by a good combination of high hardness and shock-stress resistance, crack and heat resistance properties; that is why these coating are now widely applied in industry. As a rule, the composites of sintered powder materials are widely used in PVD technologies to fabricate the targets. The sintered composite targets based on titanium carbonitride, boride, silicide and aluminide compounds [2-4] are assumed as promising materials for production of the super hard and multifunctional coatings.

One of the most productive sources of metal vapour is a vacuum arc evaporator with an integrally cold cathode [5]. However, a specific property of this type of discharge consists in significant thermal stress in the cathode spots [6] which restricts the use of sintered powder cathodes. The paper presents the experimental results on the artificially modulated Ti-B and Ti-B-N systems through the advanced vacuum arc evaporator with magnetically-driven arc spots.

## 2. Experimental

The schematic view of the experimental set is shown in Figure 1. A stainless vacuum chamber is pumped out up to the residual pressure of 0.1mPa by 1500l/s turbomolecular pump. The vacuum arc evaporator, which works with the disk-type cathode of 178mm in diameter, is mounted on the chamber top wall opposite the substrates on the bottom flange of the chamber. The arc current can be varied in the range of 100-300A at the voltage of 20-30V [7-9]. The cathode is water cooled to



## Temperature behaviour on deposition of the titanium nitride thin films on H13 steel by the electric arc discharge in vacuum

Comportamiento de la temperatura en la deposición de películas delgadas de nitruro de titanio sobre acero H13 mediante la descarga de arco eléctrico en vacío

Comportamento da temperatura na deposição dos filmes delgados de nitreto de titânio sobre el acero H13 mediante la descarga de arco eléctrico no vácuo

Laura Lara-Ortiz<sup>1</sup>, Fredy Fabián Parada-Becerra<sup>2</sup>, Ely Dannier Valbuena-Niño<sup>3</sup>, Piotr A Tsygankov<sup>4</sup>, Valeriy Dugar-Zhabon<sup>5</sup> and Arturo Plata-Gómez<sup>6</sup>

**Forma de citar:** L. Lara-Ortiz, F.F. Parada-Becerra, E.D. Valbuena-Niño, Piotr A Tsygankov, V. Dugar-Zhabon, A. Plata-Gómez “Temperature behaviour on deposition of the titanium nitride thin films on the H13 steel by the electric arc discharge in vacuum”, *Respuestas*, vol. 22, no. 2, pp. 14-22, 2017.

Recibido:  
Enero 28 de 2017

Aceptado:  
Junio 6 de 2017

14

<sup>1</sup>Magister en Física. laura\_lara\_ortiz@hotmail.com. Orcid: 0000-0002-7177-9053. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

<sup>2</sup>Magister en Física. confredyfabian@gmail.com. Orcid: 0000-0003-3380-3566. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

<sup>3</sup>Magister en Física. deydannv@gmail.com. Orcid: 0000-0003-4154-7179. Foundation of Researches in Science and Technology of Materials, Colombia

<sup>4</sup>Doctor en Ciencias. tsyg@bmsu.ru. Orcid: 0000-0002-1221-9988. Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

<sup>5</sup>Doctor en Física. vdugar@uis.edu.co. Orcid: 0000-0003-0854-2894. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

<sup>6</sup>Doctor en Ciencias del Ingeniero. aplatag@yahoo.com. Orcid: 0000-0003-2552-5076. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

### Abstract

**Objective:** This research studies the behaviour of temperature of the substrate manufactured in AISI H13 steel, in the range of and , during of surface deposition of titanium nitride (TiN) thin films by the technique of cathodic arc in vacuum. **Results:** The physical properties of the TiN films were obtained and analysed by the techniques of micro-indentation, Atomic Force Microscopy (AFM) and X-Ray Diffraction (XRD). **Conclusion:** It was determined that the increase in the temperature of the substrate during the deposition of TiN films improves the mechanical properties of the surface of the steel of type AISI H13, where the highest hardness was present in the coating deposited at a temperature of , which has a preferential orientation in the plane determined by the XRD patterns.

**Keyword:** Metal substrates, Coatings, Substrate temperature

### Resumen

**Objetivo:** En el presente trabajo de investigación se estudia el comportamiento de la temperatura del sustrato, fabricado en acero de tipo AISI H13, en el rango de y , durante la deposición superficial de películas delgadas de nitruro de titanio (TiN) por la técnica de arco catódico en vacío. **Resultados:** Las propiedades físicas de las películas de TiN fueron obtenidas y analizadas mediante las técnicas la micro-indentación, microscopía de fuerza atómica (AFM) y la difracción de rayos x (DRX). **Conclusión:** Se determinó que el incremento en la temperatura del sustrato durante la deposición de las películas de TiN, mejora las propiedades mecánicas de la superficie del acero de tipo AISI H13, donde la mayor dureza se presentó en el recubrimiento depositado a una temperatura de , el cual tiene una orientación preferencial en el plano determinada por los patrones de DRX.

**Palabra Clave:** Sustratos metálicos, Revestimientos, Temperatura del sustrato

### Resumo

**Objetivo:** No presente pesquisa é estudado o comportamento da temperatura do sustrato, feito de aço de tipo AISI H13, no intervalo de e , durante a deposição superfície das películas finas de nitreto de titânio (TiN) por meio da técnica de arco catíco em vácuo. **Resultados:** As propriedades físicas dos filmes de TiN foram obtidos e analisados pelas



# A study of zirconium plasma flow generated by a vacuum arc evaporator

F F Parada-Becerra<sup>1</sup>, V D Dugar-Zhabon<sup>1</sup>, H Garnica<sup>2</sup>, and P A Tsygankov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

<sup>2</sup> Corporación para la Investigación de la Corrosión, Piedecuesta, Colombia

E-mail: freddy.parada@correo.uis.edu.co

**Abstract.** In the industry of hard coatings, the vacuum arc evaporator is one of the commonly used devices due to its high productivity, reliability and ability to operate in a non-gaseous medium. Apart from this, the imposition of an external magnetic field allows to control the localization of the arc spots both on the simple and sectioned (i.e. made from different materials) cathode surfaces. Another important feature of the vacuum arc evaporators is their capability to generate multi-charged ions. Applying a high voltage negative bias to the substrate, there can be formed the coatings with high adhesion due to the implantation effect. This paper presents some results of the study of the plasma flows generated by an industrial vacuum arc evaporator with a sectioned disk cathode composed of a zirconium in its central part with a titanium ring surrounding it. The mode of evaporator functioning is such that the arc spot motion gets limited by the zirconium disk, which results in producing the zirconium plasma flow. The quantitative characteristics and the energy distribution function of ions have been measured by a multigrid probe with a retarding potential. It has been proved that the multiply charged ions make up a significant part of the flow. The relations between the detected ion components are found as 87.4%  $Zr^+$ , 10.6%  $Zr^{2+}$ , 1.5%  $Zr^{3+}$  and 0.3%  $Zr^{4+}$ . The presence of multi-charged ions is also confirmed by optical spectrometry measurements.

## 1. Introduction

In a cold-cathode vacuum arc evaporator, the discharge arises in cathode spots that spontaneously move along the cathode surface. The spot current density runs into a very high value of  $10^{12}$  A/m<sup>2</sup> at an average discharge current in the range of 50 A to 500 A and a relatively low discharge voltage of 16 V to 40 V [1,2]. It is important to note that the growth of the discharge current leads to an increase in the number of cathode spots, without affecting the processes occurring in each individual spot [3,4]. The power released in the spot of more than  $10^{12}$  W/m<sup>2</sup> is enough to start the evaporation process in an explosive mode which produces a sufficient amount of cathode material vapor to burn the arc discharge in the self-sustained regime. The explosive production of a vapor plasma flow in a high ionization state provides very high film growth rates on the substrate. The presence of the ion component in the flow makes it possible to control the structure formation of the growing film by applying a controlled negative potential to the substrate [5,6]. In addition, on the stage of the initial film formation the ions are implanted into the substrate, providing a high adhesion of the growing film [7,8]. In the latter case, multiply charged ions are of the greatest interest, since their mean projective range is enough to create an interface zone of hundreds of atomic layers [9].

Such materials as titanium, aluminum, zirconium, hafnium, chromium are the basis for modern industrial coatings due to the attractive properties of their nitride compounds which can be obtained in



Content from this work may be used under the terms of the [Creative Commons Attribution 3.0 licence](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/). Any further distribution of this work must maintain attribution to the author(s) and the title of the work, journal citation and DOI.

# Temperature estimation using Boltzmann plot method of titanium emission lines produced on electric arc discharge

F F Parada-Becerra<sup>1</sup>, V Dugar-Zhabon<sup>1</sup>, and P A Tsygankov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

E-mail: [freddy.parada@correo.uis.edu.co](mailto:freddy.parada@correo.uis.edu.co)

**Abstract.** Temperature is an important characteristic in electric arc discharge processes for physical vapor deposition treatments. In this work, a titanium cathode was used and, by identifying the spectral emission lines in the range  $300\text{ nm}–550\text{ nm}$ , it was possible to determine by means of the Boltzmann graphical method the temperature of the plasma generated in specific areas of the cathode surface during the discharge process of Arc. As a result, the estimated temperature has close values for the different emission lines ( $Ti^+$ ,  $Ti^{++}$ , and  $Ti^{+++}$ ) with uncertainties lower than 10%.

## 1. Introduction

Plasmas represent a unique state of matter that allows, under special conditions, to perform surface treatments on materials such as sputtering, implantation, deposition, surface activation, necessary in the development of technological devices with applications in various areas such as microelectronics, metalworking and biomedical among many others. One of the successful industrial applications of plasma materials processing is electric arc discharge. This work presents a diagnosis of the temperature of the plasma generated during the arc discharge using the Boltzmann plot method.

The identification of the active species in the processing of materials assisted by plasma is a fundamental factor to carry out the implantation with ions of multiple energies with respect to the applied potential [1–3]. However, some instability of the source used to feed the electric arc system, together with the unavoidable noise in data acquisition, represent certain difficulties or limitations in the use of electric probes for the identification of multi-charged metal ions [4, 5]. A convenient alternative method is to use optical spectroscopy techniques to identify the degree of ionization and temperature of these species with acceptable precision [6, 7].

The results obtained indicate that the temperature in the arc discharge process for the titanium cathode is in the range of approximately  $8800\text{ K}$ , with the presence of multi-charged titanium ions ( $Ti^+$ ,  $Ti^{++}$ , and  $Ti^{+++}$ ). The identification of these species allows modifications to be made on the surface of the substrate with different degrees of depth, which is beneficial for the formation of the interface with better adherence.



# Experimental diagnostic and choice of technological parameters of ion nitriding process

P A Tsygankov<sup>1</sup>, F F Parada-Becerra<sup>1</sup>, Y H Camacho<sup>1</sup>, C J Páez<sup>1</sup>,  
E A Orozco<sup>1</sup>, A D Martínez<sup>2</sup>, and V Dugar-Zhabon<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

<sup>2</sup> Universidad de Santander, Bucaramanga, Colombia

E-mail: [freddy.parada@correo.uis.edu.co](mailto:freddy.parada@correo.uis.edu.co)

**Abstract.** Modern hardening coatings, known as duplex coatings, are a combination of two types of surface treatment: preliminary ion nitriding of the substrate and subsequent deposition of a thin hardening film based on ceramic coatings. Nitriding is a process of diffusion saturation of the metal surface with a doping element (nitrogen from the gas phase). The key process parameters are the operating pressure and the temperature of the substrate, which determine the intensity of diffusion fluxes and the efficiency of processing. In this paper, we present a research of the influence of the pressure range ( $p_1 = 1000 Pa$ ,  $p_2 = 400 Pa$ , and  $p_3 = 200 Pa$ ) in the nitriding process of high-speed steel substrates and the development of a temperature measurement system with ceramic insert made of aluminum nitride that enabled us to control the temperature during the process in the range  $470\text{ }^\circ\text{C} - 570\text{ }^\circ\text{C}$ . The results show that pressure should not exceed  $200 Pa$ .

## 1. Introduction

All types of gas nitriding processes (gaseous or glow discharge plasma) involve heating the product to high temperatures to increase the diffusion coefficients. Typical nitriding temperature is in the range of  $470\text{ }^\circ\text{C} - 570\text{ }^\circ\text{C}$ . Operation at higher temperatures is inadmissible, as the recrystallization temperature for most steels is in the range of  $600\text{ }^\circ\text{C} - 700\text{ }^\circ\text{C}$ . In terms of pressure, there is a technological optimum that provides sufficient surface hardening and corresponds to the volt-ampere characteristic of the glow discharge used for ion nitriding [1–4].

Nitrogen surface content depends strongly on the nitriding time. Hannula, *et al.* measured up to 42% nitrogen content on the ion nitrided surface of 304 stainless steel treated during 24 hours, with a significant reduction a few microns in depth from the surface. Moreover, when the processing time is just 15 minutes, the nitrogen content on the surface is reduced to about 21% and the resulting layer is much thinner ( $< 1\text{ }\mu\text{m}$ ) [5]. Jindal demonstrated that the layer thickness satisfies a parabolic dependence law on time, and the nitriding rate is faster in plasma than the neutral gas atmosphere [6].

Experimental data show that microstructure, residual stresses and the surface state before the processing also affect the surface nitrogen concentration and the layer thickness when a nitriding process is applied [7,8]. In particular, the before nitriding treatments as sand-blasting, polishing, annealing and tempering, strongly influence the resulting nitrided layer properties [9,10]. In



---

---

## REFERENCIAS

---

---

- [1] Elsevier. (2023). Scopus. Recuperado el 10 de enero, 2023, de <https://www.scopus.com/>
- [2] Sigmund, P. (2012). *Recollections of fifty years with sputtering*. Thin Solid Films, 520, 6031-6049. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.06.003>
- [3] Ohring, M. (1991). *Materials Science of Thin Films*. Stevens Institute of Technology Department of Materials Science and Engineering Hoboken, New Jersey.
- [4] Neugebauer, R., Goschel, A., Rautenstrauch, A., Meza-Garcia, E. (2011). Influence of the steel alloy composition on phase transitions and its applicability hot forming process. Proceedings of the Steel Research International-Special Edition of the 10th International Conference on Technology of Plasticity ICTP 2011, Aachen, pp. 429-434.
- [5] Lüth, H. (1993). *Surfaces and interfaces of solids*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH.
- [6] Nino, E., Moreno, H. J., Tsygankov, P., Dugar-Zhabon, V., & **Parada Becerra, F. F.** (2011). *Estudio de los haces electrónicos en la descarga eléctrica de alto voltaje a bajas presiones*. Puente Revista Científica, 5, 21-26
- [7] Juntter B (1979) *Beitr. Plasmaphys* 19 25
- [8] SRIM Software. (n.d.). Stopping and Range of Ions in Matter. <http://www.srim.org/SRIM/SRIMLEGL.htm>
- [9] Anders, A. (2008). *Cathodic arcs*. New York: Springer.
- [10] Ibach, H. (2006). *Physics of surfaces and interfaces*. Berlin: Springer-Verlag.
- [11] Dulce Moreno, H. J. (2002). *Implantación Iónica Tridimensional Mediante Descargas de Alto Voltaje a Bajas Presiones del Dispositivo JUPITER* [Doctoral dissertation, Universidad Industrial de Santander]. Repositorio Institucional UIS.
- [12] Alizadeh, M., & Arabi, H. (2008). *Influence of grain size on hardness of metallic materials*. Journal of Materials Science and Technology, 24(4), 427-430.

- [13] Estrin, Y., & Vinogradov, A. (2013). *Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science*. Acta Materialia, 61(3), 782-817.
- [14] Lu, Y., Lu, Z., & Lu, K. (2006). *Nanocrystalline materials: Preparation, properties, and performance*. Journal of Materials Science, 41(3), 763-777.
- [15] Rickman, J. M., & Kellerman, A. M. (2016). *Hall-Petch strengthening in nanocrystalline metals: A review*. Materials Science and Engineering A, 658, 384-399.
- [16] Schaller, R., & Goken, M. (2009). *Hall-Petch strengthening in ultrafine-grained metals and alloys*. Materials Science and Engineering A, 500(1-2), 128-137.
- [17] Mattox, D. M. (1998). *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Noyes Publishing.
- [18] Johnson, P. C. (1991). *Plasma sputtering*. In Thin Film Processes II (pp. 43-143). Academic Press.
- [19] Dyke W and Trolan J (1953) *Phys. Rev.* 89 799
- [20] Juntter B 1979 *Beitr. Plasmaphys* 19 25
- [21] Raizer Y P (1991). *Gas discharge physics*. Berlin: Springer-Verlag
- [22] Fridman A and Kennedy A (2011). *Plasma physics and engineering*. USA: CRC Press - Taylor & Francis Group.
- [23] Anders, A. (2008). *Cathodic arcs*. Springer.
- [24] Mattox, D. (1982). *Ion plating technology deposition technologies for films and coatings*. In R. F. Bunshah et al. (Eds.), Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (pp. 361-402). Noyes Publications.
- [25] Mattox D (1990) *Ion plating handbook of plasma processing technology* (New Jersey: Noyes Publications)
- [26] Harper J and Cuomo J (1982) *J. Vac. Sci. Technol.* 21(3) 737
- [27] Jacobson S and Jonsson B (1983) *Thin solid Films* 107 89
- [28] Ibach H (2006) *Physics of surfaces and interfaces* (Berlin: Springer-Verlag)
- [29] Mayrhofer, P. H., Mitterer, C., Hultman, L., & Clemens, H. (2006). *Progress in Material Science*, 51, 1032.
- [30] Raizer, Y., & Bazelyan, E. (1997). *Spark Discharge*. CRC Press.
- [31] **Parada-Becerra, F. F.**, Dugar-Zhabon, V. D., Garnica, H., & Tsygankov, P. A. (2019). *A study of zirconium plasma flow generated by a vacuum arc evaporator*. Journal of Physics: Conference Series, 1386(1), 012017. doi:10.1088/1742-6596/1386/1/012017

- [32] Nechita, I., & Sofronia, A. (2011). *Nanostructured Metals and Alloys: Processing, Microstructure, Mechanical Properties and Applications*, Volume A. Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering.
- [33] Tsygankov, P.A. (2009) *New BaumVile Ion Probe Set*, Bauman Technical University, Moscow, Russia.
- [34] Zhurin, V. (2011). *Operation of Industrial Ion Sources with Reactive Gases*. 10.1002/9783527635726.ch9.
- [35] Zhurin, V. (2012). *Industrial ion sources*. Berlin: Wiley-VCH Verlag.
- [36] Tsygankov, P. A., Skryabin, A. S., Krikorov, A. A., Chelmodeev, R. I., Vesnin, V. R., & **Parada-Becerra, F. F.** (2019). *Formation of a combined bioceramics layer on titanium implants*. Journal of Physics: Conference Series, 1386(1), 012011. doi:10.1088/1742-6596/1386/1/012011
- [37] Anders, S., Anders, A. and Brown, I. G. (1995) *Proc. of XVIIth Int. Symp. Discharges Elect. Insul. Vacuum*, Berkeley.
- [38] Anders, A., Anders, S., Dickinson, M. R., MacGill, R. A. and Brown, I. G. (1996) *Plasma Sources Sci. & Technol.*, 1-12.
- [39] National Institute of Standards and Technology. (n.d.). Atomic Spectra Database Lines Form. Retrieved from <https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines-form.html>
- [40] **Parada-Becerra, F. F.**, Dugar-Zhabon, V., & Tsygankov, P. A. (2021). *Temperature estimation using Boltzmann plot method of titanium emission lines produced on electric arc discharge*. Journal of Physics: Conference Series, 2046(1), 012006. doi:10.1088/1742-6596/2046/1/012006
- [41] **Parada-Becerra, F.**, Cabanzo, R., Dugar-Zhabon, V., Tsygankov, P., Mejia-Ospino, E., & Nino, E. D. V. (2012). *Plasma temperature measurement in a hybrid discharge by using optical diagnostics*. Journal of Physics: Conference Series, 370(1), 012054. doi:10.1088/1742-6596/370/1/012054
- [42] Eckstein W. (1991). *Computer simulation of ion-solid interactions*. Springer, Berlin.
- [43] Ziegler, J. F., & Biersack, J. P. (2010). *SRIM - The stopping and range of ions in matter*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 268(7-8), 1818-1823.
- [44] Grais, K. I., Shaltout, A. A., Ali, S. S., Boutros, R. M., El-behery, K. M., & El-Sayed, Z. A. (2010). *A new formula for sputtering yield as function of ion energies at normal incidence*. Physica B: Condensed Matter, 405(8), 1775-1781.
- [45] Sigmund, P. (2012). *Recollections of fifty years with sputtering*. Thin Solid Films, 520(18), 6031-6049.

- [46] Leyvi, A. Y., Cherenda, N. N., Uglov, V. V., & Yalovets, A. P. (2017). *The impact of a shock-compressed layer on the mass transfer of target material during processing compression plasma flows*. Resource-Efficient Technologies, 3, 222-225.
- [47] Movchan, B. A., Dem'chishin, A. V., & Thornton, J. A. (1974). *Stress and Deformation of Crystal Lattices during Ion-Beam Sputtering*. Surface and Interface Analysis, 1(1), 18-23.
- [48] Guether, K. H. (1990). *Revisiting structure zone models for thin film growth*. Center for Research in Electro-Optics and Lasers, University of Central Florida, Orlando, FL 32826.
- [49] Dougar-Jabon, V. D., Dulce Moreno, J., & Tsygankov, P. (2002). *High voltage pulse discharge for ion treatment of metals*. Review of Scientific Instruments, 73, 828-830.
- [50] Anders, A., Anders, S., Brown, I. G., & Yu, K. M. (1996). In-situ deposition of sacrificial layers during ion implantation: concept and simulation. In J. S. Williams, R. G. Elliman, & M. C. Ridgway (Eds.), *Ion Beam Modification of Materials* (pp. 1089-1092). Elsevier. ISBN: 9780444823342.
- [51] Anders, A. (2010). Unfiltered and Filtered Cathodic Arc Deposition. In P. M. Martin (Ed.), *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings* (Third Edition) (pp. 466-531). William Andrew Publishing. ISBN: 9780815520313.
- [52] Ehiasarian, A. P., Wen, J., & Petrov, I. (2007). Interface microstructure engineering by high power impulse magnetron sputtering for the enhancement of adhesion. *Journal of Applied Physics*, 101.
- [53] Altman, I. (2020) *On energy accommodation coefficient of gas molecules on metal surface at high temperatures* Surface Science. 121609
- [54] James, D. *A history and state-of-the-art of accommodation coefficients*. Atmospheric Research. (2006) Pages 561-578.
- [55] Ziegler, J. F. (1992) *Ion Implantation Technology* North-Holland.
- [56] Schmidt, B., & Wetzig, K. (2013) *Ion Beams in Materials Processing and Analysis* Springer.
- [57] Natasi, M., & Mayer J. (2006) *Ion Implantation and Synthesis of Materials* Springer.
- [58] Tsygankov, P. A., **Parada-Becerra, F. F.**, Camacho, Y. H., Paez, C. J., Orozco, E. A., Martinez, A. D., & Dugar-Zhabon, V. (2021). *Experimental diagnostic and choice of technological parameters of ion nitriding process*. *Journal of Physics: Conference Series*, 2046(1), 012071. doi:10.1088/1742-6596/2046/1/012071
- [59] Bruhl, S. (2007). *Procesamiento de materiales por plasma*. Capítulo 4 Recubrimientos por plasmas PVD. Buenos Aires-Argentina.

- [60] N. Brenning, C. Lundin, M. A. Raadu, C. Vitelaru, G. D. Stancu, T. Miinea, & U. Helmersson. (2011). *Understanding deposition rate loss in high power impulse magnetron sputtering*. Plasma Sources Sci. Technol. 20, 024005. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/20/2/024005>
- [61] Boeuf, J. P. (2017). *Tutorial: Physics and modeling of Hall thrusters*. J. Appl. Phys. 121, 011101. <https://doi.org/10.1063/1.4977906>
- [62] Warren O. Groves and Michael Hoch and Herrick L. Johnston (1954). *Vapor-Solid Equilibria in the Titanium-Oxygen System* Contribution from the Cryogenic Laboratory and the Department of Chemistry, The Ohio State University. Columbus, Ohio.
- [63] Wilson, R. G. (1995). *Relative sensitivity factors for secondary ion mass spectrometry*. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 143(1-3), 43-58.
- [64] <https://www.eifeler.com/northamerica/es/tipos-de-recubrimientos-pvd/guia-seleccion-de-recubrimiento/>
- [65] Oliver, W., Pharr, G. (2004). *Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology*. J. Mater. Res. 19(1), 3-20.
- [66] Esteban B. (2017). *Indentation Hardness Measurements at Macro-, Micro-, and Nanoscale: A Critical Overview*, Tribol Lett (2017)
- [67] Gerd K. (2018). *Basic physics disproves the obligatory ISO-14577 standards: A dilemma for all indentation mechanics* Nano Res Appl, Volume 4.
- [68] Buckle H. (1959). *Progress in micro-indentation hardness testing*. Metall. Rev. 4, 49-100.
- [69] Korsunsky A. M., McGurkm M. R., Bull S. J. (1998). *On the hardness of coated systems*. Surf. Coat. Technol. 99(1-2), 171-183.
- [70] Chen J., Bull S. *On the factors affecting the critical indenter penetration for measurement of coating hardness*. Vacuum 83, 911-920.
- [71] Hirvonen J. K. (2016) *Treatise on Materials Science and Technology*. Academic Press, ISBN978-1483204826.
- [72] John R. C. *Method and apparatus for plasma source ion implantation*. USA Patent, US4764394A
- [73] ASTM Designation: E92 - 17 *Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials*.

- [74] Muhl, S., & Pérez, A. (2015). The use of hollow cathodes in deposition processes: A critical review. *Thin Solid Films*, 579, 174-198.
- [75] Basile, D. P., Boylan, R., Baker, B., Hayes, K., & Soza, D. (1992). *Fibxtem - Focused Ion Beam Milling for TEM Sample Preparation*. MRS Proceedings, 254, 23-41. doi: 10.1557/PROC-254-23.
- [76] Giannuzi, L. A., & Stevie, F. A. (1999). *A review of focused ion beam milling techniques for TEM specimen preparation*. *Micron*, 30, 197-204.
- [77] Langford, R. M., & Petford-Long, A. K. (2000). *Preparation of transmission electron microscopy cross-section specimens using focused ion beam milling*. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 19, 2186-2193.
- [78] Ozasa, K., Aoyagi, Y., Iwaki, M., Hara, M., & Maeda, M. (2004). *Nanofabrication of cylindrical STEM specimen of InGaAs/GaAs quantum dots for 3D-STEM observation*. *Ultramicroscopy*, 101, 55-61.
- [79] Miller, M. K., Russell, K. F., Thompson, G. B., Alvis, R., & Larson, D. J. (2007). *Review of Atom Probe FIB-based specimen preparation methods*. *Microscopy and Microanalysis*, 13, 428-436.
- [80] Schaffer, M., & Wagner, J. (2007). *Block lift-out sample preparation for 3D experiments in a dual beam focused ion beam microscope*. *Microchimica Acta*, 161, 421-425.
- [81] Langford, R. M., Huang, Y. Z., Lozano-Perez, S., Titchmarsh, J. M., & Petford-Long, A. K. (2001). *Preparation of site-specific transmission electron microscopy plan-view specimens using a focused ion beam system*. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 19, 755-758.
- [82] Floresca, H. C., Jeon, J., Wang, J. G., & Kim, M. J. (2009). *The focused ion beam fold-out: sample preparation method for transmission electron microscopy*. *Microscopy and Microanalysis*, 15, 558-563.
- [83] Shindo, D., & Oikawa, T. (2006). *Analytical Electron Microscopy for Materials Science*. Springer Tokyo.
- [84] Fultz, B., & Howe, J. M. (2008). *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials (3rd ed.)*. Berlin: Springer-Verlag.
- [85] B. Basu, G. B. Raju & A. K. Suri (2006) *Processing and properties of monolithic TiB<sub>2</sub> based materials*, *International Materials Reviews*, 51:6, 352-374.
- [86] D. Vallauri, I. C. Atias Adrian & A. Chrysanthou (2008) *TiC-TiB<sub>2</sub> composites: A review of phase relationships, processing and properties*. *Journal of the European Ceramic Society* 28, 1697-1713.

- [87] Kiryukhantsev-Korneev, P.V.; Sytchenko, A.D.; Vorotilo, S.A.; Klechkovskaya, V.V.; Lopatin, V.Y.; Levashov, E.A. (2020) *Structure, Oxidation Resistance, Mechanical, and Tribological Properties of N- and C-Doped Ta-Zr-Si-B Hard Protective Coatings Obtained by Reactive D.C. Magnetron Sputtering of TaZrSiB Ceramic Cathode*. Coatings 2020, 10, 946.
- [88] Kiryukhantsev-Korneev, P.; Sytchenko, A.; Pogozhev, Y.; Vorotilo, S.; Orekhov, A.; Loginov, P.; Levashov, E. (2021) *Structure and Properties of Zr-Mo-Si-B-(N) Hard Coatings Obtained by D.C. Magnetron Sputtering of ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> Target*. Materials 2021, 14.
- [89] Sytchenko, A.D.; Vakhrushev, R.A.; Kiryukhantsev-Korneev, P.V. (2023) *Investigation of the Tribological Characteristics of Ta-Zr-Si-B-C-N Coatings*. Powder Metall. Funct. Coat. 2023, 17, 62-70.
- [90] JVAT Vacuum Valves. (n.d.). *Vacuum Control Valves. VAT Vacuum Valves..* <https://www.vatvalve.com/category/vacuum-control-valves>
- [91] Skriabin, A. S., Telekh, V. D., Pavlov, A. V., Turyanskiy, A. G., Senkov, V. M., Tsygankov, P. A., & Parada-Becerra, F. F. (2022). *Interaction of powerful plasma jets with Mo/Si multilayers*. Journal of Physics: Conference Series, 2270, 012062. doi:10.1088/1742-6596/2270/1/012062
- [92] Telekh, V. D., Pavlov, A. V., Kirillov, D. V., Vorobev, E. V., Turyanskiy, A. G., Senkov, V. M., Tsygankov, P. A., **Parada-Becerra, F. F.**, Vesnin, V. R., & Skriabin, A. S. (2022). *Experimental Study of Irradiation of Thin Oxide and Mo/Si Multilayers by High Brightness Broadband VUV/UV Radiation and Their Degradation*. Coatings, 12, 290. <https://doi.org/10.3390/coatings12020290>
- [93] Schalk, N., Tkadletz, M., & Mitterer, C. (2022). Hard coatings for cutting applications: Physical vs. chemical vapor deposition and future challenges for the coatings community. Surface & Coatings Technology, 429, 127949.
- [94] Bohler. (n.d). Homepage. Retrieved from <https://www.bohler-edelstahl.com/en/>
- [95] Hao, S., Delley, B., & Stampfl, C. (2006). Role of oxygen in TiN(111)/SixNy/TiN(111) interfaces: Implications for superhard nanocrystalline nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites. Physical Review B, 74(3), 035424.
- [96] Hao, S., Delley, B., Veprek, S., & Stampfl, C. (2006). Superhard Nitride-Based Nanocomposites: Role of Interfaces and Effect of Impurities. Physical Review Letters, 97(8), 086102
- [97] Zhang, Sam & Zhang, Xiaomin. (2012). Toughness evaluation of hard coatings and thin films: A critical review. Thin Solid Films. 520.
- [98] International Organization for Standardization. Metallic materials - Vickers hardness test - Part 1: Test method. ISO 6507-1:2018. Geneva: ISO, 2018

- 
- [99] Whang, S. H. (2012). *Nanostructured Metals and Alloys*. In Encyclopedia of Nanotechnology (pp. 1641-1646). Springer.