

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIA
Departamento de física



Indentación de películas ultradelgadas

Sergio Alexis Manzano Cordero

Profesor Guía:

Enrique Cerda Villablanca

Tesis para optar al Título Profesional de
Ingeniero Físico

Santiago - Chile
2019

© Sergio Alexis Manzano Cordero, 2019.

Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial Chile 3.0

"Indentación de películas ultradelgadas"

Sergio Alexis Manzano Cordero

Este trabajo de Graduación fue elaborado bajo la supervisión del profesor guía Dr. Enrique Cerda del Departamento de Física, y ha sido aprobado por los miembros de la Comisión Calificadora del candidato, Dr. Luis Eugenio Hamm, Jorge Ferrer y Dr. Claudio Falcón Beas.

.....
Dr. Luis Eugenio Hamm

.....
Jorge Ferrer Meli

.....
Dr. Claudio Falcón Beas

.....
Profesor Guía: Dr. Enrique Cerda V.

.....
DIRECTOR(A)

Resumen

En el presente trabajo de investigación, estudiamos la indentación de una delgada película elástica flotando sobre la superficie de un líquido, mediante la aplicación de una fuerza puntual y perpendicular al plano de la muestra. Dicho fenómeno ocurre a escalas metrológicas dentro de la naturaleza, que van desde una rana sentada en una hoja de lirio hasta un volcán soportado por las placas tectónicas, donde la carga es soportada por una combinación de tensiones dentro de la película y la presión hidrostática en el líquido. Nuestro interés se centra en el instante que surgen arrugas radiales a una profundidad de indentación umbral. Para lo cual fabricamos y caracterizamos películas de poliestireno con un valor de espesor que fluctuó entre $75 \text{ (nm)} \leq t \leq 250 \text{ (nm)}$. Análogamente, desarrollamos y validamos un método que permitió observar, adquirir y sincronizar los patrones de arrugas con los valores de fuerza y desplazamiento medidos. Los resultados obtenidos nos permitieron considerar la indentación como un proceso reversible, donde la fuerza aplicada realmente es puntual y no existen efectos viscoelásticos por parte del material. Además, de corroborar experimentalmente que el sistema alcanza rápidamente el régimen lejos del umbral, en donde las arrugas conducen a la relajación de la compresión.

En cuanto al caso en que nos encontramos cerca del umbral, los resultados obtenidos se aproximan a la curva teórica, tanto en orden de magnitud como en la tendencia. Lo cual permite demostrar que el tamaño de la película influye directamente en el surgimiento de las arrugas, ya que tanto al reducir como aumentar su tamaño, la inestabilidad se adelanta o atrasa, respectivamente.

Palabras clave: indentación, arrugas, películas ultradelgadas, spin coating.

*A mis amados padres
por guiarme y acompañarme
en este largo viaje.*

Nada de lo que ocurre se olvida jamás, aunque no se pueda recordar.

El viaje de Chihiro

La esperanza es algo bueno, quizás sea lo mejor. Y lo bueno nunca muere.

The Shawshank redemption

Here We Stand.

House Mormont

Agradecimientos

Tabla de Contenido

Introducción	1
1. Marco teórico	6
2. Desarrollo experimental I: Fabricación y caracterización de películas	13
2.1. Fabricación películas ultradelgadas	13
2.1.1. Preparación de disolución	13
2.1.2. Limpieza y pintado del sustrato	16
2.1.3. Spin coating	19
2.1.4. Vacío	25
2.2. Caracterización	26
2.2.1. Medida del espesor	26
2.2.2. Variación del espesor con la velocidad de rotación	30
2.2.3. Topografía de una película ultradelgada	34
2.2.4. Medida del modulo de Young	35
2.3. Comportamiento mecánico	40
2.3.1. Reversibilidad	40
2.3.2. Fuerza puntual	41
2.3.3. Velocidad de indentación	43
3. Desarrollo experimental II: Sistema experimental	45
3.1. Iluminación	45
3.1.1. Resultados actuales	46

3.1.2.	Iluminación lateral	47
3.1.3.	Proyección y Retro-Proyección	51
3.1.3.1.	Vidrio esmerilado	54
3.1.3.2.	Película de Retro-Proyección	57
3.1.4.	Fuente de iluminación	60
3.1.4.1.	Altura e inclinación	60
3.1.5.	Nivel óptimo de agua	62
3.2.	Metodología experimental	66
3.2.1.	Corte y flotación de la película	66
3.2.2.	Tensión superficial	68
3.2.2.1.	Agentes contaminantes	70
3.2.3.	Identificación del punto de contacto indentador-película	72
3.2.4.	Centrado del indentador respecto a la película	75
3.2.5.	Montaje experimental	84
3.2.5.1.	Celda de carga	87
3.2.5.2.	Nanoposicionador	87
3.2.5.3.	Cámara y lente	87
4.	Resultados y análisis	88
4.1.	Evolución de la forma del patrón de arrugas	88
4.2.	Criterio para identificar el umbral δ_c	91
4.3.	Surgimiento de arrugas (Umbral)	93
4.4.	Efecto del radio de la película	96
	Conclusión y perspectivas	101
A.	Riesgos y medidas de seguridad al trabajar con Tolueno	104
	Referencias bibliográficas	108

Indice de Tablas

2.1. Valores de espesor para diferentes películas 32

Índice de Ilustraciones

1.1. Arrugas en diferentes escalas de longitud	7
1.2. Etapas de indentación	8
1.3. Diagrama de fuerzas	9
1.4. Comportamiento teórico	12
2.1. Especificaciones polimero	14
2.2. Sistema de reflujo	15
2.3. Aplicación de First Contact en astronomía	18
2.4. Spin coating	20
2.5. Defectos superficiales en una película de PS	22
2.6. Spin coater	23
2.7. Vacío	26
2.8. Reflectancia espectral	27
2.9. Medición de espesor por medio de un equipo Filmetrics	28
2.10. Distribución espacial de medidas	30
2.11. Variación del espesor con la velocidad de rotación	31
2.12. Variación de la desviación estandar respecto a la velocidad de rotación	33
2.13. Topografía de una película ultradelgada	35
2.14. Compresión uniaxial	36
2.15. Método de las arrugas	38
2.16. Longitud de onda en función del espesor	39
2.17. Reversibilidad en la medida	41

2.18. Fuerza puntual	42
2.19. Velocidad de desplazamiento	44
3.1. Resultados actuales	46
3.2. Iluminación lateral	48
3.3. Resultados al utilizar iluminación lateral	50
3.4. Desviación de los haces de luz producto de un cambio en la superficie del fluido	52
3.5. Diagrama Retro-Proyección	54
3.6. Montaje vidrio esmerilado	55
3.7. Vidrios esmerilados	56
3.8. Esquema película de retro-proyección	58
3.9. Estados de indentación retro-proyección	59
3.10. Altura e inclinación de la fuente de iluminación	61
3.11. Nivel óptimo de agua	63
3.12. Delta crítico según el nivel de agua	65
3.13. Flotación de película	67
3.14. Energía de adhesión	67
3.15. Medición de la tensión superficial de un fluido	69
3.16. Variación de la tensión superficial	71
3.17. Identificación del punto de contacto	74
3.18. Centrado del indentador respecto a la película	76
3.19. Herramienta para centrar la película respecto al indentador	77
3.20. Alteración de la proyección debido a un cambio de nivel	78
3.21. Efectos en el patrón de arrugas en estados iniciales, al indentar diferentes sectores de una película	79
3.22. Efectos en el patrón de arrugas en estados desarrollados al indentar en diferentes sectores de una película	81
3.23. Efectos en el patrón de arrugas al indentar en diferentes sectores a lo largo de la línea central en una película	83

3.24. Esquema del montaje experimental utilizado	85
3.25. Montaje experimental	86
4.1. Evolución del patron de arrugas	89
4.2. Patron de arrugas en el umbral	92
4.3. Diferentes criterios para identificar el umbral	93
4.4. Valor de δ_c	95
4.5. Comportamiento de la fuerza en función del radio de la película	96
4.6. Efectos en la determinación del umbral producto del tamaño de la película	97
4.7. Influencia al seleccionar diferentes criterios en el valor umbral	99

Introducción

El actual auge por la miniaturización tecnológica, ha generado que diversas áreas de la física e ingeniería se centren en resolver las problemáticas que surgen al caracterizar y manipular materiales en escalas de longitud cada vez más pequeñas; debido a que las propiedades mecánicas de un material cambian drásticamente al reducir su tamaño, lo cual viene determinado por el aumento en la relación superficie/volumen. Para el caso de películas ultradelgadas, en las que su espesor es mucho menor que sus otras dos dimensiones [1], al funcionar como superficies el origen de este cambio se encuentra principalmente en el hecho que los efectos geométricos llegan a ser más importantes. Esta cualidad permite que sean empleadas en varias finalidades: entre ellas la de optimizar una o más propiedades del sustrato que recubren o inclusive dotarlo de nuevas propiedades, siendo en muchas aplicaciones, necesario tan solo una pequeña cantidad de masa contenida en el recubrimiento para determinar las propiedades de todo el “composite” [2]. Además, de aplicaciones en la fabricación de dispositivos con propiedades fisicoquímicas específicas y singulares, que guardan poca o ninguna relación con las propiedades iniciales del sustrato, que se comporta tan solo como un soporte físico [3].

En el estudio de la flexibilidad, rigidez o estado de tensión de un sistema, uno de los métodos ampliamente utilizado es el de indentación, debido a que ofrece un conjunto de ventajas respecto a las técnicas convencionales, tales como: es una técnica no destructiva, requiere muy poco material de ensayo, y permite hacer múltiples ensayos en

diferentes lugares del material en estudio. Este tipo de mediciones es ideal para estudiar sistemas blandos y/o flexibles que se encuentran en películas, cáscaras, membranas o recubrimientos que, al ser muy frágiles, no pueden ser manipulados para hacer un ensayo tradicional de tracción o un ensayo de flexión a 3 puntos.

En los últimos 30 años el estudio de la mecánica de películas delgadas tanto en las técnicas de deposición como caracterización y análisis, ha permitido y enriquecido su conocimiento y ha abierto las puertas a un mercado en constante crecimiento, que de acuerdo a un informe publicado por BCC Research, el mercado mundial de materiales de películas delgadas alcanzó cerca de US \$9,9 mil millones y US \$9,8 mil millones en 2014 y 2015, respectivamente. Proyectando que alcance una cifra de US\$ 11,3 mil millones para el 2021, aumentando a una tasa de crecimiento anual compuesta del 3% [4]. Todo esto distribuido en un amplio abanico de campos tecnológicos y sectores industriales donde se hace un uso extensivo de películas delgadas como lo son: la electrónica, optoelectrónica, sensores e instrumentación, mecánica, química, energía, recubrimientos ópticos y en sectores de recubrimientos en general.

Al mismo tiempo, día a día surgen mayores exigencias en los dispositivos electrónicos, cada vez más estrictas en lo que se refiere a sus características de funcionamiento (velocidad de respuesta, sensibilidad, tamaño, estabilidad, etc.), lo que ha obligado la obtención de capas delgadas con mejores prestaciones en cuanto a sus propiedades fisico-químicas, lo que trae consigo a su vez perfeccionar o desarrollar nuevos métodos de caracterización, para cumplir con los requerimientos técnicos solicitados. Ante esto surge nuestra investigación, la cual consiste en desarrollar métodos experimentales para estudiar la mecánica de superficies ultradelgadas y con ello estudiar un sistema específico: el análisis de los diferentes estados de tensión por los que pasa una película de espesor nanométrico, al ser indentada mediante la aplicación de una fuerza puntual y perpendicular a la muestra. El interés de estudio se debe a que cada uno de estos estados de tensión, pueden entregar información sobre las propiedades materiales de la película o del estado de esfuerzos presente en ella. Especialmente cuando la

indentación es suficientemente grande para alterar el estado total de esfuerzos del sistema, produciendo compresión y por tanto plegamiento de la superficie. En tal situación, se debiera poner en evidencia propiedades materiales tales como la flexibilidad y la rigidez de la película, por medio de la longitud de onda observada y la fuerza requerida al indentar, respectivamente. Ampliando de esta manera las capacidades de medición sobre sistemas pequeños y/o muy blandos, que cada vez abundan más en ingeniería.

Para ello, se fabricaron películas ultradelgadas de poliestireno por medio de la técnica de spin coating. Las que fueron caracterizadas mediante el método óptico de reflectancia espectral para la medida del espesor, y la técnica de las arrugas para la medida del módulo de Young. Luego de lo cual, fueron cortadas en círculos y depositadas en un fluido de densidad ρ para su flotación y posterior indentación. Esto último se realizó mediante el uso de una aguja muy delgada de acupuntura, que permitió actuar como fuerza puntual sobre la película. Los valores de fuerza y desplazamiento fueron registrados mediante un sensor de carga y un nanoposicionador, respectivamente. Mientras la adquisición del patrón de arrugas correspondiente a cada instante se llevó a cabo por medio de una cámara, lo cual permitió obtener la curva completa que describe el comportamiento de la fuerza en función del desplazamiento, además de apreciar los diferentes estados de tensión por los que se ve afecta la película al ser indentada, inclusive la compresión y por tanto el plegamiento de esta.

Este trabajo se encuentra estructurado de la siguiente forma: en el capítulo 1 se exponen los principales conceptos teóricos involucrados en la investigación, además del modelo matemático utilizado para describir el fenómeno en estudio. El proceso de fabricación y caracterización de películas delgadas, además de su comportamiento mecánico al ser sometidas a un ensayo de indentación es dado a conocer en el capítulo 2. Mientras en el capítulo 3 se presenta el desarrollo y evolución de un montaje para la óptima visualización del patrón de arrugas cerca del umbral. Los resultados obtenidos, su análisis y posterior comparación con las predicciones del modelo planteado son dados a

conocer en el capítulo 4. Culminando en la sección final con un resumen de los hallazgos obtenidos, conclusiones y sugerencias para trabajos futuros.

Hipótesis

Cuando la indentación es suficientemente grande para alterar el estado total de esfuerzos del sistema, produciendo compresión y por tanto plegamiento de la superficie, se debiera poner en evidencia propiedades materiales tales como la flexibilidad y la rigidez de la película, suponiendo que la respuesta puede ser explicada sólo por deformaciones elásticas de la película.

Objetivos

Desarrollar un sistema experimental y procedimiento para estudiar la deformación y los estados de tensión por lo que pasa una delgada película elástica al ser indentada mediante la aplicación de una fuerza puntual y perpendicular a la muestra. Centrándose especialmente en el umbral, momento en el cual se produce la compresión del sistema y su arrugamiento, para conocer las propiedades materiales que dominan en la respuesta del sistema.

Objetivos específicos

- Fabricar y caracterizar películas de espesor nanométrico.
- Estudiar el comportamiento mecánico de la película al ser sometida a una fuerza puntual.

- Desarrollar y validar un método de observación, adquisición y análisis de los patrones de arrugas que surgen cerca del umbral.

Capítulo 1

Marco teórico

Presionar con nuestro dedo la superficie de un objeto, es una manera natural de probar las propiedades materiales del objeto en cuestión, tanto en la vida cotidiana, al comprobar la presión de un balón de fútbol o simplemente para indicar si un material es más duro o blando que otro, como a nivel de laboratorio, realizando mediciones con AFM sobre grafeno [5, 6] y células biológicas, en la medida del módulo elástico de membranas delgadas [7] y en medidas de la presión interna de cápsulas poliméricas [8] y biológicas [9]. En muchas situaciones el objeto en estudio se trata de un “bulk” y en otras un “composite”, compuesto de un sustrato y un recubrimiento. En tales escenarios presionar o mejor dicho indentar, puede proveer información acerca sólo del recubrimiento o una combinación de ambos.

Existen situaciones en que la aplicación de una fuerza externa sobre un material, puede provocar su doblamiento o el surgimiento de arrugas en su superficie. Este fenómeno se aprecia a diario en la naturaleza, con dimensiones (como periodicidad y amplitud) que abarcan escalas de longitud desde nanómetros hasta kilómetros, como se ilustra en la figura 1.1.

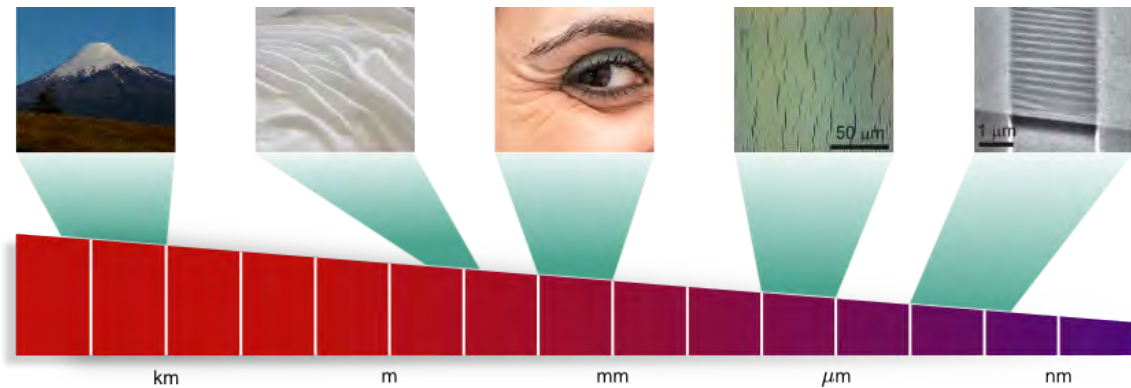


Figura 1.1: Observación del fenómeno de arrugas en la naturaleza. Las dimensiones (periodicidad y amplitud) de las arrugas se extienden desde kilómetros a nanómetros. Por ejemplo: de izquierda a derecha, el volcán Osorno, una sábana arrugada, piel humana, película delgada de Al_2O_3 sobre un sustrato de PDMS y láminas de grafeno estiradas.

En la primera imagen (de izquierda a derecha) se ilustra como ejemplo de la orogénesis el volcán Osorno, en la escala de los kilómetros. Mediante este proceso geológico, la corteza terrestre se deforma y pliega en un área alargada producto de un empuje lateral, surgiendo montañas y cordilleras. En la segunda imagen, se aprecia el patrón de arrugas en una sábana, encontrándose estas en el orden de los decímetros. En la tercera, se encuentran las no gratas y temidas arrugas de expresión que surgen alrededor del ojo, las cuales se van acentuando con el pasar del tiempo debido a la ralentización en la producción de elastina y colágeno. En la cuarta imagen, una delgada película de óxido de aluminio (Al_2O_3) depositada en un sustrato de polidimetilsiloxano (PDMS) muestra un patrón regular de arrugas en el orden de las micras después de enfriarse. Por último, en la imagen de la derecha se muestra una película de grafeno arrugada mediante tratamiento térmico controlado [10].

El problema base para comprender los roles relativos de recubrimientos y sustratos, corresponde al de una película delgada unida a un sustrato. Donde quizás la respuesta más simple de este último es la de proporcionar una fuerza de restauración lineal en la deflexión vertical [11]. Físicamente esto corresponde a un objeto flotando en

la superficie de un fluido: donde la presión hidrostática dentro del fluido proporciona una fuerza restauradora lineal en la dirección vertical. Esta deflexión vertical producto de la aplicación de una fuerza puntual tira material radialmente hacia dentro y al hacerlo genera un esfuerzo azimuthal de compresión en la película que finalmente resulta en el surgimiento de un patrón radial de arrugas, como se ilustra en la figura 1.2. Este fenómeno ocurre debido a que las películas delgadas se doblan fácilmente bajo compresión aplicada, permitiendo que se pandeen fuera del plano en arrugas [12].

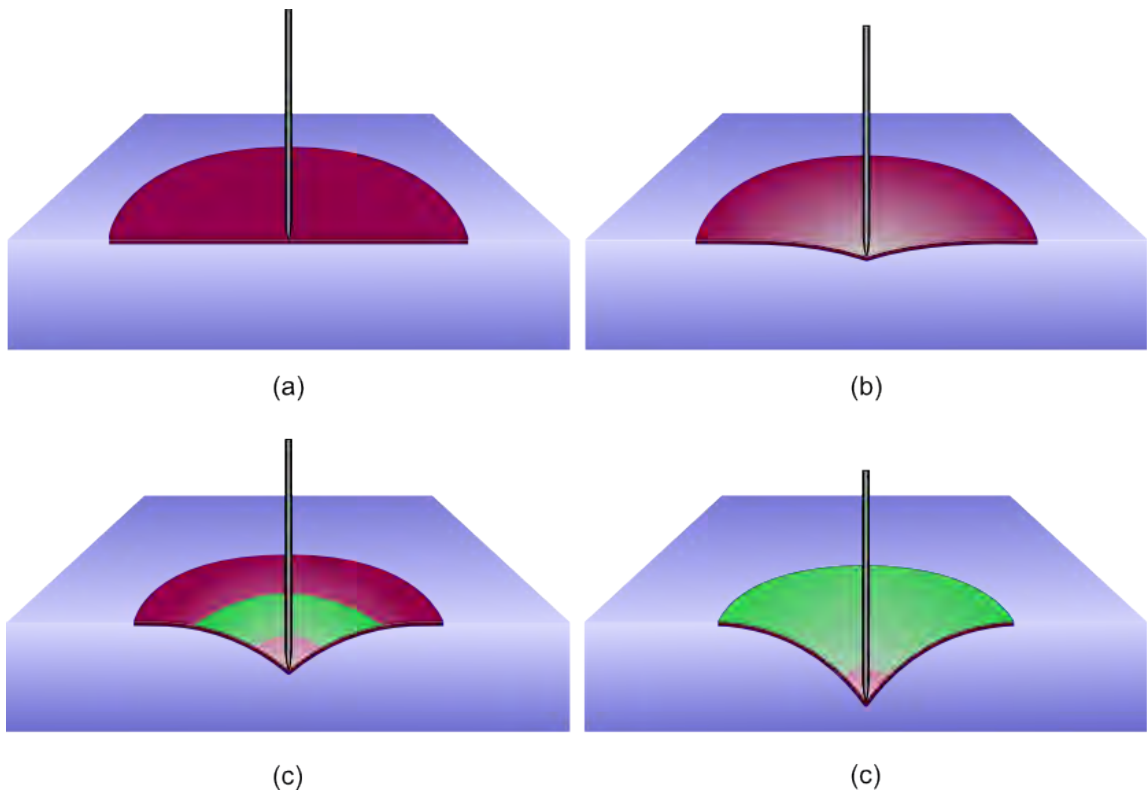


Figura 1.2: Ilustración esquemática que presenta la evolución de una película delgada flotando en agua a medida que es indentada. En (a) el indentador toma contacto con la película. En (b) al seguir desplazándose el indentador, la fuerza aplicada provoca la deflexión central de la película. Alcanzado el instante en que se produce la inestabilidad (c), surge un anillo compuesto de arrugas radiales (representadas por el sector de color verde), con un radio interno y externo bien definido. Si el indentador sigue avanzando como se aprecia en (d), el anillo sigue creciendo hasta alcanzar el borde de la película.

Nuestro estudio teórico considera una película elástica de espesor t , radio R , módulo de estiramiento $Y = Et$, módulo de doblamiento $B = Et^3/12(1 - \nu^2)$ y coeficiente de Poisson ν , flotando en un fluido de densidad ρ y sostenida por la tensión superficial del fluido γ_{lv} , que tira radialmente de los bordes de la película en todo momento, ver figura 1.3. Notar que todos los efectos elásticos en una superficie son caracterizados por B e Y , uno caracterizando su rigidez de doblamiento y el otro su rigidez de estiramiento, los cuales son los únicos modos de deformación posible. La película se encuentra bajo la aplicación de una fuerza puntual F en su centro, originando un desplazamiento vertical δ en $R = 0$. Siempre y cuando las deformaciones sean mucho mayores en comparación a su espesor, se puede modelar la deformación elástica resultante mediante el uso de un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales no lineales, conocidas como ecuaciones de Föppl-von Kármán.

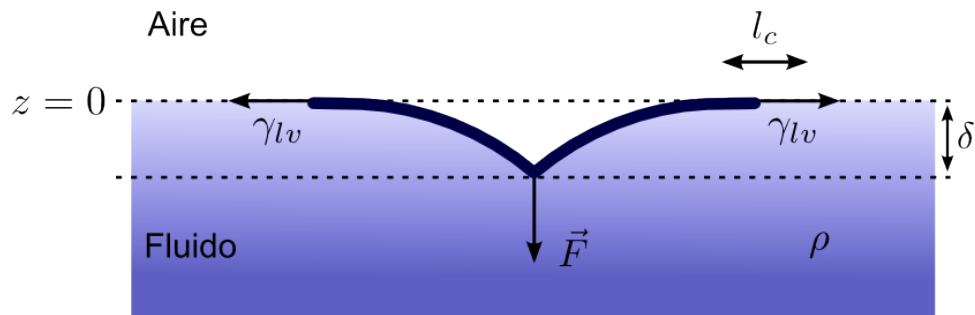


Figura 1.3: Diagrama de fuerzas a las cuales se encuentra sometida una película al ser indentada.

La respuesta de la película para un muy pequeño valor de δ , es similar a su estado de preindentación, es decir, la tensión es homogénea en toda la extensión de la película $\sigma_{rr} \approx \sigma_{\theta\theta} \approx \gamma_{lv}$. Sin embargo, al incrementar δ , la indentación induce deformación, alterando el campo de tensiones y conduciendo a la pérdida de homogeneidad de éste. Lo cual para un valor δ_c se traduce en la formación de un anillo de arrugas radiales, en donde la tensión se vuelve compresiva $\sigma_{\theta\theta} < 0$. Este valor de desplazamiento δ_c , es conocido como valor crítico o umbral, y es el indicador del momento preciso en que se originan las arrugas.

Nuestro interés de estudio es conocer la forma de δ_c , para lo cual utilizamos análisis dimensional, herramienta que permite simplificar el estudio de cualquier fenómeno en el que estén involucradas muchas magnitudes físicas en forma de variables independientes. Al observar el problema en cuestión, suponemos que la variable δ_c debe depender de los parámetros $\{B, Y, R, \rho g, \gamma_{lv}\}$ y la relación a determinar puede ser escrita como

$$\delta_c = \delta_c(B, Y, R, \rho g, \gamma_{lv}) \quad (1.1)$$

En la cual, podemos reemplazar 2 de los parámetros en términos de escalas de longitud, como lo son el espesor de la película t y el largo capilar l_c . Éste último corresponde a la longitud característica de un sistema no elástico, que solo tiene tensión superficial y masa, que en nuestro caso al tratarse de un fluido, se refiere al menisco formado entre el borde de la película y el agua.

$$t = \left(\frac{B}{Y}\right)^{1/2}$$

$$l_c = \left(\frac{\gamma_{lv}}{\rho g}\right)^{1/2}$$

Obteniendo la siguiente expresión

$$\delta_c = \delta_c(t, l_c, R, Y, \gamma_{lv}) \quad (1.2)$$

De acuerdo a esto, se tiene que el grupo dimensionalmente independiente esta formado por los parámetros $\{l_c, Y\}$, con lo que la relación dimensional más general entre las variables puede ser escrita de la forma

$$\delta_c = l_c \Pi \left(\frac{t}{l_c}, \frac{R}{l_c}, \frac{\gamma_{lv}}{Y} \right) \quad (1.3)$$

Para el caso de películas ultradelgadas, se puede suponer el límite $t \rightarrow 0$, lo cual conlleva que el doblamiento pasa a ser despreciable $B = 0$ y el sistema se encuentra dominado completamente por estiramiento. Tomando esto en cuenta, la expresión 1.3 se reduce a

$$\delta_c = l_c \Pi \left(\frac{R}{l_c}, \frac{\gamma l_v}{Y} \right) \quad (1.4)$$

De acuerdo a observaciones experimentales, el desplazamiento crítico δ_c disminuye a medida que la tensión superficial, que mantiene la película estirada, se aproxima a cero. Esto significa que la expresión 1.4 puede ser escrita como una ley de escalamiento, cuya forma se ilustra a continuación.

$$\delta_c = l_c \Pi \left(\frac{R}{l_c} \right) \left(\frac{\gamma l_v}{Y} \right)^\alpha \quad (1.5)$$

Al considerar el caso de una película cuyo radio es infinito $R \rightarrow \infty$, trabajos teóricos [13] muestran que el exponente toma un valor $\alpha = 1/2$ y cálculos numéricos estiman el valor de la función $\Pi(R/l_c) \approx 11,75$. Teniendo en cuenta estos resultados, la representación gráfica de la expresión 1.5 tanto para el caso en que se considera el radio finito como infinito, es ilustrada en la figura 1.4.

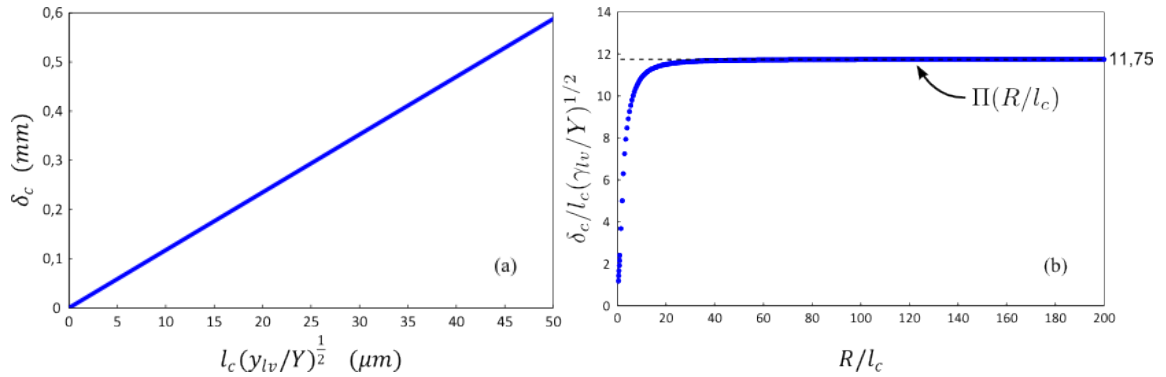


Figura 1.4: Comportamiento teórico del valor umbral al indentar una delgada película elástica. En (a) se ilustra la dependencia del valor umbral δ_c con las propiedades mecánicas de la película y la tensión superficial del fluido sobre el cual flota, para el caso en que $R \rightarrow \infty$. Mientras en (b) se ilustra el espectro completo, apreciando por lo tanto el comportamiento para el caso de un radio finito e infinito.

Los resultados teóricos muestran que los valores asintóticos ocurren para $R/l_c > 50$, donde $\Pi(R/l_c) \approx 11,75$, valor de radio límite para el cual si se aumenta su tamaño no existe cambio alguno en el surgimiento de las arrugas, a diferencia de lo que ocurre al reducir su valor, donde a medida que disminuye, el valor de δ_c decrece, es decir, se adelanta la inestabilidad y R pasa a ser un parámetro relevante en la determinación de δ_c .

Capítulo 2

Desarrollo experimental I: Fabricación y caracterización de películas

2.1. Fabricación películas ultradelgadas

El protocolo de fabricación consiste en forma global de 4 etapas, iniciándose con la preparación de disolución, limpieza del sustrato, continuando con la técnica de spin coating y finalizando con el sometimiento a vacío de las películas fabricadas.

2.1.1. Preparación de disolución

La preparación consistió en disolver polvo de poliestireno (Polystyrene Sample #P3915-S, Polymer Source Inc.) en un volumen determinado de Tolueno (Anhydrous

99,8%, Sigma-Aldrich Inc.). De acuerdo a la información proporcionada por el fabricante [14], el peso molecular promedio en peso y en número del poliestireno es de M_W : 118.000 y M_N : 112.000, respectivamente. Por lo que su índice de polidispersidad es de $M_W/M_N = 1,05$ [14], valor que indica una baja distribución de tamaños moleculares. Por otro lado, al tratarse de un polímero termoplástico, obtenido a partir de la polimerización del monómero estireno (figura 2.1.a), superar su temperatura de transición vitrea genera que pase de un estado rígido a uno más blando, volviéndose así deformable. Dicha temperatura debe alcanzar un valor cercano a 95°C , según un análisis térmico realizado mediante un calorímetro de barrido diferencial (DSC) [14] ilustrado en la figura 2.1.b.

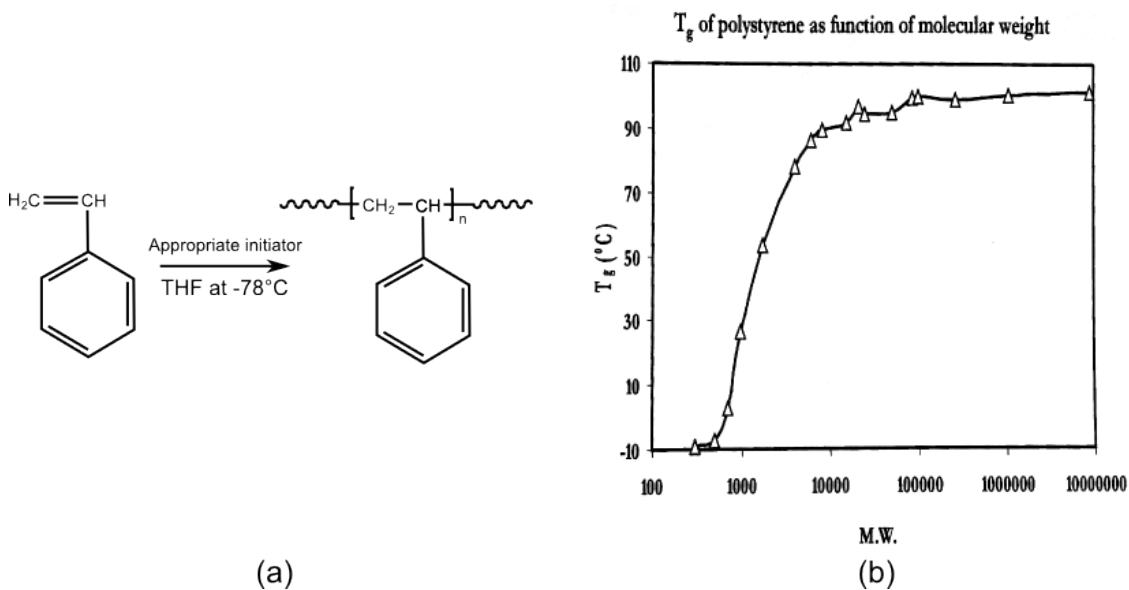


Figura 2.1: Poliestireno. (a) Polimerización del estireno. (b) Análisis térmico de la muestra mediante DSC. Figuras extraída de la hoja técnica del producto [14].

Para la disolución se escogió una concentración masa-volumen de 2,16% con el objetivo de continuar con las condiciones de fabricación establecidas en trabajos anteriores [15], con lo cual y de acuerdo a la expresión 2.1, se depositan 0,108 (g) de poliestireno y 5 (ml) de tolueno en un matraz de destilación, el cual se encuentra inmerso

en un baño de silicona dieléctrica a una temperatura comprendida entre 111-115°C.

$$\%m/v = \frac{\text{masa polimero}(g)}{\text{volumen solvente}(ml)} \cdot 100 \quad (2.1)$$

Una vez realizado esto, el matraz es conectado a un sistema de reflujo como se ilustra en la figura 2.2, el cual tiene como función la condensación de los vapores de solvente que ascienden por la columna, producto que la silicona se encuentra a una temperatura superior al punto de ebullición del tolueno, la cual es de 111°C. Dicha condensación se realiza por la acción del agua fría que circula por el exterior del tubo refrigerante, permitiendo de esta forma obtener una disolución homogénea y conservando el volumen de la reacción, evitando así pérdidas de solvente por evaporación.

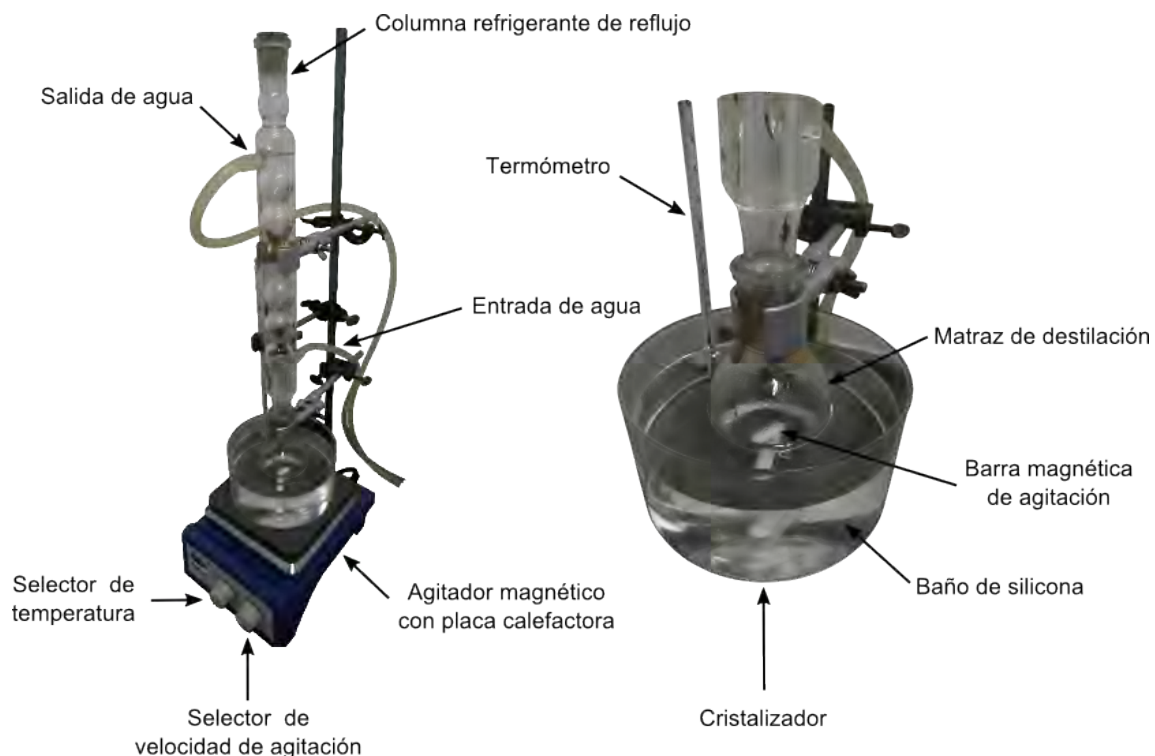


Figura 2.2: Matraz de destilación inmerso en un baño de silicona dieléctrica, conectado a un sistema de reflujo, utilizado para preparar la disolución.

Se escogió la silicona dieléctrica como medio para calentar la disolución, debido a que tiene gran resistencia a todo tipo de uso, especialmente a temperaturas extremas superiores a 200°C, permitiendo de esta forma alcanzar la temperatura de ebullición del solvente sin problemas, evitando su deterioro tras largas y numerosas exposiciones a altas temperaturas.

La silicona contenida en el cristalizador, se encuentra sobre una placa calefactora, que aparte de dotar el calor necesario para calentar la disolución, funciona como agitador magnético, permitiendo de esta forma la agitación continua de la mezcla, para lo cual previamente es depositada una barra magnética de agitación en el interior tanto del matraz como del cristalizador. La disolución se debe mantener durante 30 minutos a la temperatura ya indicada para asegurar su homogeneidad, una vez alcanzado dicho tiempo se procede a apagar la placa calefactora, dejando sólo en funcionamiento el agitador magnético, hasta el momento en que se desee utilizar para la fabricación de películas.

Debido al elevado riesgo para la salud que conlleva manipular y trabajar con solventes volátiles como el Tolueno, se recomienda leer y comprender la información entregada en el Anexo A, donde se detallan los riesgos, recomendaciones y medidas de seguridad para trabajar con este producto químico.

2.1.2. Limpieza y pintado del sustrato

Una de las etapas cruciales para obtener “películas homogéneas”, es decir, un valor de espesor homogéneo en la mayor extensión de la superficie, corresponde a la limpieza del sustrato. Debido a que si no se cuenta con las condiciones óptimas previas al momento de depositar la disolución, pueden surgir alteraciones superficiales en la película, denominados “defectos”, los cuales pueden afectar los resultados desde tan solo una alteración visual en la imagen adquirida, provocar cambios significativos en el

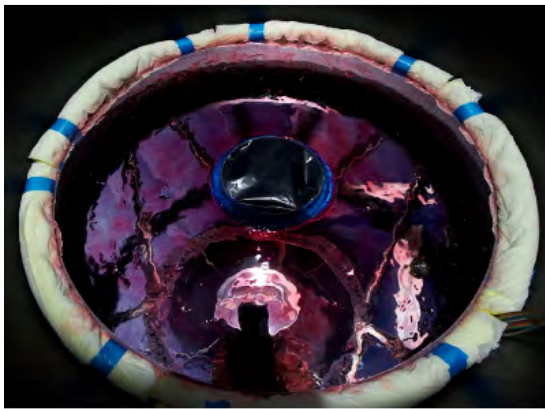
espesor alrededor de ellos, hasta ser un precursor en el origen y desarrollo de pliegues.

Se escogió utilizar portaobjetos de vidrio CORNING® como sustrato, cuyas dimensiones son de 75x50x1 (mm). Los cuales son sometidos a un proceso de limpieza ultrasónica, debido a que la transferencia de ondas ultrasónicas en un fluido causan estados de baja y alta presión, formando millones de pequeñas burbujas (cavitación) que implosionan entregando una gran cantidad de energía [16], que por su pequeño tamaño permite la eliminación de suciedad y contaminantes en todas las direcciones y en los lugares más recónditos de la superficie. Para ello se utiliza una cubeta ultrasónica BK-9030 (BAKU) y alcohol isopropílico como solución limpiadora, los portaobjetos son sumergidos en este baño durante 10 minutos, luego de lo cual son secados y limpiados con papel especial para la limpieza de lentes, Lens Paper (VWR Scientific Products). Esto se realiza hasta no observar ningún halo o mancha sobre ambas superficies, sin embargo, si el vidrio se encuentra rayado o presenta otro tipo de defecto físico, es descartado. Una vez limpio, sobre una de sus superficies se deposita, por medio de una pipeta aproximadamente 2 (ml) de polímero First Contact™ (Photonic Cleaning Technologies), el cual se esparce en todas direcciones hasta cubrir por completo la superficie.

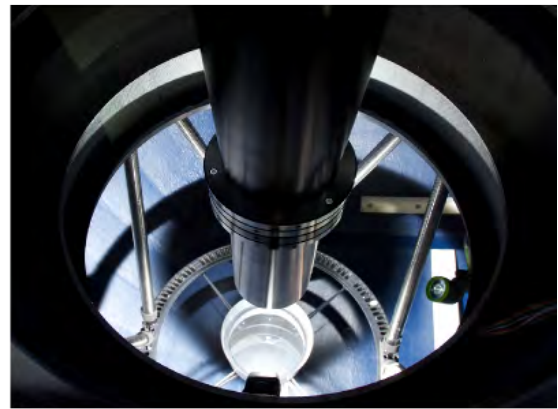
First Contact™ es un polímero líquido no tóxico diseñado para la remoción de contaminación orgánica e inorgánica, como polvo, huellas digitales, aceites, residuos y demás contaminantes de superficies delicadas, sensibles y/o de precisión sin correr el riesgo de dañarlas, rayarlas o romperlas. Este polímero líquido se adapta a cualquier contorno (incluyendo nanoestructuras), tiene una fuerte adherencia a sí mismo y partículas contaminantes, pero muy baja adhesión a la superficie del sustrato, por lo que una vez seco, forma una película que se quita con facilidad y que deja la superficie perfectamente limpia [17]. Por lo que una de sus principales áreas de aplicación es la astronomía, en donde la limpieza de grandes espejos y cualquier tipo de superficie óptica grande y delicada es un reto de alta complejidad. Un ejemplo de aquello se ilustra en la figura 2.3, donde se aprecian los resultados obtenidos al limpiar el espejo primario de un observatorio con First Contact.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.3: Utilización del polímero First Contact en la limpieza del espejo primario en el RC Optical Systems 24", perteneciente al Observatorio Crystal Manor, Purcellville VA 20132. a) La superficie del espejo se encuentra sucia producto del uso y exposición ambiental. b) Aplicación de una capa de polímero First Contact sobre toda la superficie del espejo. c) Una vez seca, la capa de polímero es retirada, dejando la superficie del espejo perfectamente limpia, sin la necesidad de pulir y evitando de esta forma dañarla. Fotos cedidas por Photonic Cleaning Technologies.

La película formada sobre la superficie aparte de remover y adherirse a los contaminantes presentes en el sustrato, actúa como una barrera protectora a cualquier tipo de contaminación externa. Una vez que se ha secado el polímero (alrededor de 20 minutos), es necesario pintar con esmalte negro mate en aerosol (Ultra Cover 2X, Rust-

Oleum) la superficie opuesta, para que una vez fabricada la película, sea caracterizada mediante el método de reflectancia espectral.

El procedimiento de pintado consiste en depositar 2 capas de esmalte a una distancia de aproximadamente 20 (cm) entre el aerosol y la superficie a pintar, para esto se utilizan movimientos regulares de ida y vuelta, asegurando que no queden zonas sin pintar y manteniendo el envase siempre a la misma distancia de la superficie. Por otro lado, además de pintar la parte posterior de los vidrios que serán utilizados como sustratos para la fabricación de películas, se diseña el denominado patrón o baseline, el cual consiste básicamente de un vidrio libre de película, donde sólo una de sus caras es pintada. Posteriormente, los portaobjetos son dejados durante un mínimo de 12 horas al aire libre para que se evapore la totalidad del solvente presente en las capas de esmalte.

2.1.3. Spin coating

La técnica de spin coating ha sido ampliamente utilizada en la fabricación de películas delgadas mediante el depósito de un cierto volumen de disolución sobre un sustrato. Actualmente la producción de películas delgadas es uno de los campos tecnológicos con mayores aplicaciones, tanto para la optimización de una o varias propiedades del sustrato que recubren o incluso dotarlo de nuevas (control de la transmisión o reflexión de la luz, biocompatibilidad y afinidad química), como en la fabricación de sistemas laminares de estado sólido (dispositivos ópticos y electrónicos de multicapa) [18]. Su utilización constituye una de las formas más simple para la fabricación de películas delgadas sobre sustratos planos, ya que conduce a la obtención de recubrimientos bastante uniformes. Sin embargo, pueden surgir inhomogeneidades en el seno de la película, causadas por la presencia desde impurezas en la mezcla, hasta partículas de polvo en suspensión que se depositan sobre ella cuando aún el solvente no se ha evaporado por completo. Esta técnica se lleva a cabo por medio de un instrumento llamado Spin coater, para éste caso se utilizó el modelo WS-650MZ-23NPP/LITE (Laurell Technologies Corporation) que

se ilustra en la figura 2.6.b, el cual posee un torno que inmoviliza al sustrato mediante vacío durante el proceso de rotación. La delimitación de etapas en que se lleva a cabo el proceso de spin coating, puede establecerse de forma general en 4, las cuales se ilustran en la figura 2.4.

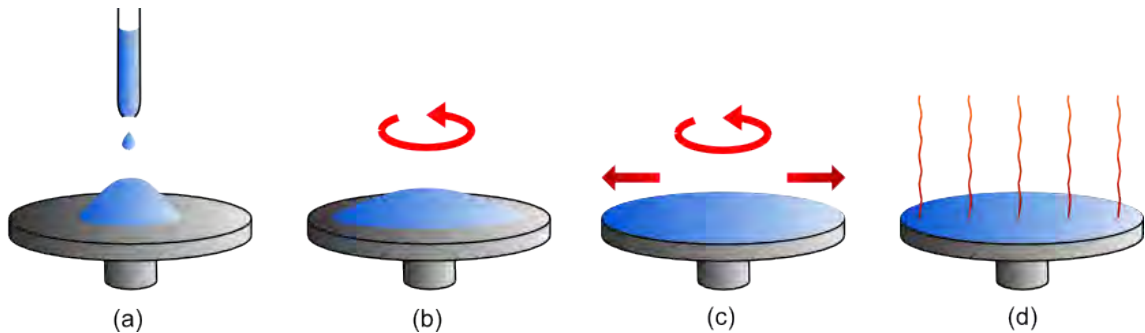


Figura 2.4: Método de spin coating. a) Depositar un volumen determinado de disolución por medio de una pipeta sobre el sustrato detenido o girando a baja velocidad. b) El sustrato es acelerado hasta alcanzar el valor de velocidad deseado con el fin de difundir la disolución sobre toda la superficie de éste. c) El sustrato gira a velocidad constante, y se produce un adelgazamiento gradual uniforme de la película. d) Mientras el sustrato continúa girando, el solvente presente en la película se evapora debido a su alta volatilidad.

Etapa 1: Se deposita un cierto volumen de disolución en el centro del sustrato mientras éste se encuentra girando a baja velocidad o detenido. Se utiliza un exceso de material para asegurar la uniformidad de la película y evitar problemas de evaporación antes de alcanzar el espesor deseado. Figura 2.4.a.

Etapa 2: El sustrato es acelerado hasta alcanzar la velocidad deseada. Debido a la acción de la fuerza centrífuga generada en el movimiento rotatorio, la disolución se distribuye de forma uniforme sobre toda la superficie del sustrato, y el exceso de ésta es expulsada fuera de los bordes. Figura 2.4.b.

Etapa 3: El sustrato gira a velocidad constante, y se produce un adelgazamiento gradual uniforme de la película. En función de la tensión superficial, viscosidad del fluido y la velocidad de rotación, el espesor final de la película puede ser ligeramente diferente

en los bordes del sustrato. Figura 2.4.c.

Etapa 4: Durante esta etapa, mientras el sustrato continúa girando a velocidad constante, el solvente de la disolución se evapora, debido a que normalmente el solvente utilizado es muy volátil. Sin embargo, el proceso de evaporación no es parte sólo de esta etapa, sino que ocurre durante todo el proceso y es el principal mecanismo de adelgazamiento de la película fabricada [19]. Figura 2.4.d.

Una de las principales ventajas al utilizar esta técnica es lo sencillo del proceso, costo y manipulación del equipo. Mientras que la principal desventaja radica en el uso ineficiente del material a depositar, ya que durante el proceso, solamente una pequeña porción (del 2 al 5%) del material depositado sobre el sustrato es requerido en la fabricación, el resto es eliminado al girar el sustrato. Dicho problema se agudiza si el costo y toxicidad del material es elevado [20].

Como se ha mencionado, es crucial para obtener películas homogéneas, el cuidado en la manipulación y limpieza durante el proceso de fabricación, ya que si no es así, aumenta la probabilidad del surgimiento de defectos superficiales, que alteran el avance de las arrugas en la película al ser indentada. Donde los más frecuentes, son los denominados **Defecto tipo cometa**. El cual consiste en un cúmulo de material rodeado por un halo en forma de estela, la que se extiende desde el centro al borde del sustrato, como se ilustra en la figura 2.5. Esto se debe principalmente a 2 posibles factores; el primero consiste en la presencia de partículas contaminantes sobre la superficie del sustrato, previamente al momento de depositar la disolución. Mientras el segundo consiste en la posibilidad que el poliestireno no se haya disuelto totalmente, existiendo cúmulos de PS que al momento de esparcir la disolución sean arrastrados y queden detenidos. Impidiendo en ambos casos que la disolución se extienda uniformemente, ya que en el instante de enfrentar el obstáculo, este debe ser rodeado para continuar el camino hacia los bordes del sustrato. Provocando variaciones en la velocidad con que se desplaza la disolución, y por ende cambios en el espesor de la película

(acumulación o reducción de material), lo cual se aprecia como cambios en la coloración de la película, ver figura 2.5. Efecto óptico debido a la interferencia de luz reflejada por las superficies superior e inferior en una película delgada, donde la condición de interferencia constructiva para una determinada longitud de onda de luz incidente, está dada por el espesor y el ángulo de observación. Por lo que si el espesor cambia de un punto a otro, serán una serie de longitudes de onda las que interfieren constructivamente, produciendo una superficie coloreada que entrega un mapa de espesores de la película delgada.

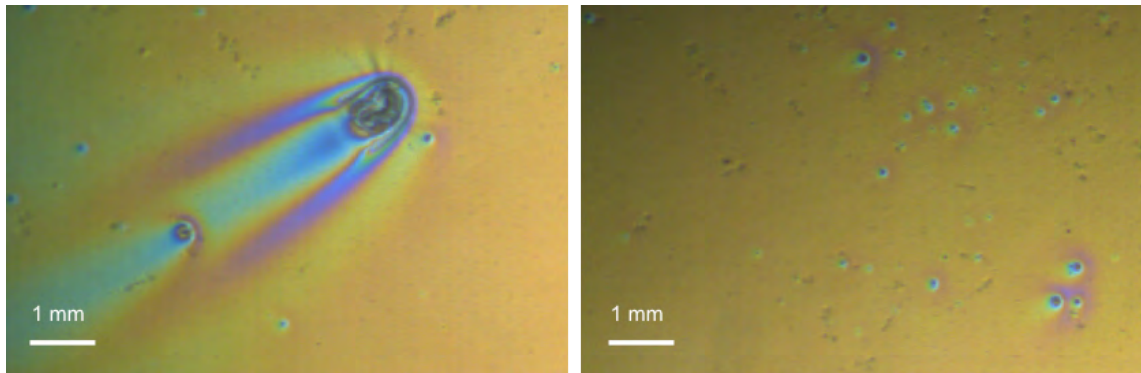


Figura 2.5: Defectos superficiales Tipo cometa presentes en una película de PS. Los cuales surgen cuando no se cuenta con las medidas de cuidado y limpieza durante el proceso de fabricación. Se observa claramente la forma de estela que se produce alrededor del cúmulo de material contaminante, y las variaciones en el color de la película producto del cambio de espesor en dichos sectores.

En condiciones óptimas de fabricación, las películas son realizadas en una sala limpia, habitación diseñada especialmente para obtener bajos niveles de contaminación, en donde parámetros ambientales como la concentración de partículas en suspensión, humedad, temperatura, flujo de aire, iluminación y presión interior del aire deben ser estrictamente controlados. Algunos de los principales sistemas de seguridad, utilizados para evitar que el material con que se trabaja sea contaminado, van desde la filtración del aire que ingresa a la habitación, hasta mantener una presión interior de la sala ligeramente superior a la del exterior, evitando de esta forma el ingreso de microorganismos y partículas en suspensión.

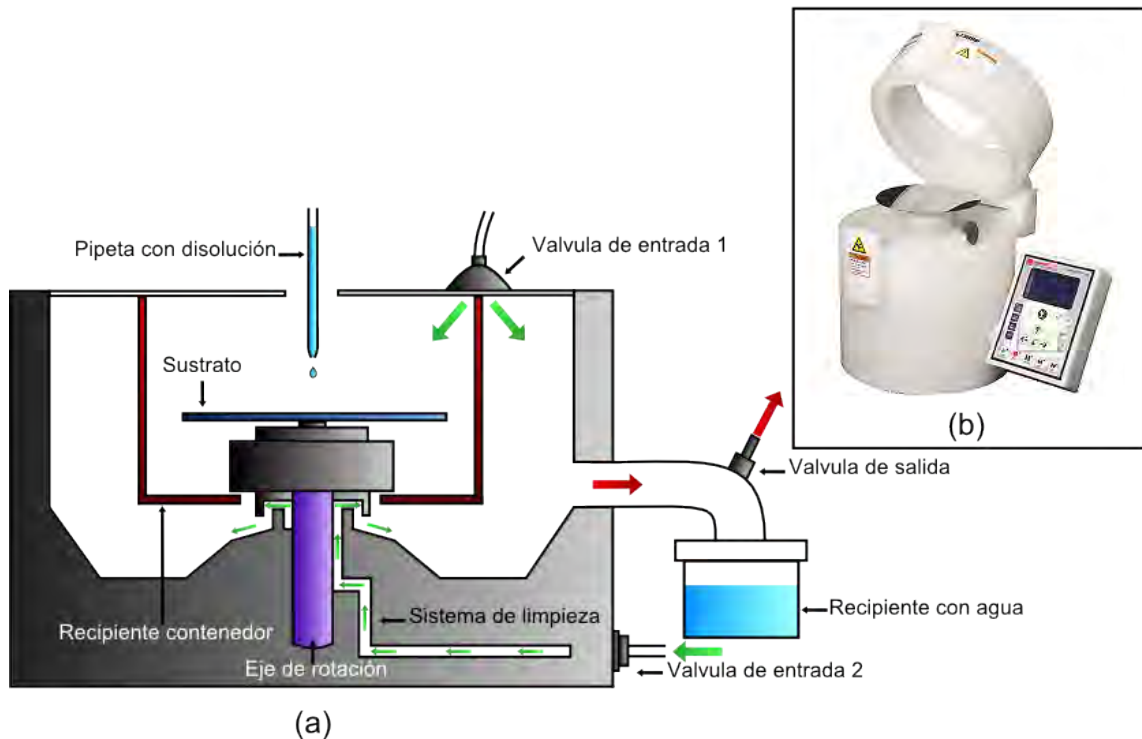


Figura 2.6: Spin coater. a) Corte transversal del equipo, que permite observar las diferentes modificaciones realizadas para replicar un ambiente de presión positiva en su interior. b) Spin coater modelo WS-650MZ-23NPP/LITE, utilizado para la fabricación de películas ultradelgadas.

Debido a que la sala limpia del departamento de física se encontraba en construcción mientras se realizaba la tesis, se desarrolló un protocolo de fabricación centrado especialmente en el control y disminución de la contaminación presente en el ambiente de trabajo. Para lo cual se realizaron diferentes modificaciones al equipo, con el objetivo de replicar un ambiente de presión positiva en su interior, como se ilustra en la figura 2.6.a. Comenzando con utilizar nitrógeno gaseoso (N_2) por ser un gas incoloro, inodoro, insípido e inerte (no reactivo). Tanto para regular la presión interna (por medio de la válvula de entrada 1) como para el funcionamiento del sistema de limpieza del spin coater (a través de la válvula de entrada 2). Por otro lado, se fabricó un “recipiente contenedor”, el cual va ubicado en el interior del spin coater, con el fin de contener el exceso de mezcla que es expulsado durante el giro del sustrato, evitando de esta forma la contaminación de

las paredes internas del equipo, y por otro lado limita el volumen que rodea al sustrato a aproximadamente un tercio del volumen original, reduciendo por lo tanto la cantidad de partículas en suspensión que puedan depositarse sobre la superficie del sustrato y/o película.

El protocolo se inicia con la limpieza interior del spin coater, disparando durante aproximadamente 5 minutos un chorro de aire comprimido, luego de lo cual el sistema es cerrado para inyectar nitrógeno por medio de la válvula de entrada 1 hacia la parte externa del “recipiente contenedor” durante 20 segundos, cerrando la abertura superior para que la corriente generada en el interior se dirija a la parte posterior del equipo donde se encuentra ubicado un recipiente con agua, que tiene como función atrapar las partículas en suspensión que se precipiten, de forma tal que estas no puedan volver a estar en suspensión. Transcurrido este tiempo se abre el equipo, se ubica en su centro el sustrato y se enciende el vacío que lo fija al spin coater, los substratos descentrados causarán vibración a altas velocidades de centrifugado y pueden causar una pérdida de vacío. Es en este momento cuando se retira la película protectora de polímero First Contact y se realizan 2 disparos sobre su superficie con una pistola antiestática Zerostat 3 a una distancia aproximada de 10 (cm), la pistola emite una ionización que elimina la estática positiva, y en su segunda emisión realiza el mismo proceso para eliminar la estática negativa, esto se realiza para obtener una carga neutra de la superficie, evitando de esta forma el depósito excesivo de pelusas o partículas de polvo que puedan aún estar presentes, tener en cuenta que durante este proceso la válvula de entrada 1 se encuentra abierta y dirigida hacia la muestra, de forma tal que se impide en lo posible el ingreso de partículas al contenedor. Tras lo cual el equipo es cerrado y nuevamente se dirige la válvula de entrada 1 a la parte externa del “recipiente contenedor” y luego al interior de éste, impactando directamente sobre la superficie del sustrato, durante 20 segundos. Transcurrido ese tiempo se da inicio al programa deseado, cuyo diseño consiste en establecer los parámetros de velocidad de rotación, aceleración y tiempo de duración. En nuestro caso el programa constó de 2 etapas, la primera con un tiempo de 30 segundos a una velocidad de 3.000 RPM, para que el sustrato gire y se desprenda de

cualquier contaminante. Mientras que la segunda constó de un tiempo de 60 segundos a la velocidad de rotación deseada para la fabricación de películas. Una vez iniciado el programa, se extrae 1 (ml) de disolución del matraz con una jeringa de vidrio FORTUNA[®] OPTIMA[®], a la cual se le acopla en el extremo un filtro de polipropileno 0.2 (μm) (VWR) para eliminar partículas o impurezas presentes en la disolución, al restar 60 segundos se cierra el flujo de nitrógeno (válvula de entrada 1) y se deposita la disolución de forma continua y perpendicular sobre el sustrato. Al finalizar el programa, se abre la tapa del spin coater, se apaga el vacío, se retira la muestra y se guarda en una cámara desecadora, para protegerla de la humedad y contaminación ambiental, hasta el momento de ser sometida a vacío.

2.1.4. Vacío

Una vez terminado el proceso de fabricación, las películas son dejadas en el interior de un desecador, el cual se encuentra conectado a una bomba de vacío Chemker 410, para de esta forma someter las películas a un vacío de -650 (mmHg) durante 1 hora. Esto, con la finalidad de extraer la totalidad del solvente presente en las películas.



Figura 2.7: Cámara de vacío, donde las películas fabricadas son sometidas a vacío para la extracción de solvente.

Finalmente, cumplido el tiempo de vacío, las películas son guardadas en una cámara desecadora para evitar la humedad ambiental, hasta el momento en que sean caracterizadas y luego requeridas para indentarlas.

2.2. Caracterización

La caracterización de las películas fabricada, consiste en medir tanto el valor de espesor como el de módulo de Young.

2.2.1. Medida del espesor

El método óptico de reflectancia espectral fue el escogido para medir el espesor, debido a que es un método no invasivo y los resultados son obtenidos de forma prácticamente inmediata. El equipo utilizado para llevar a cabo esto es el Filmetrics F20

(Filmetrics Inc.), cuyo rango de espesores comprende valores desde 15 (nm) hasta 70 (μm), y un rango de longitudes de onda que va desde 380 (nm) hasta 1.050 (nm).



Figura 2.8: Reflectancia espectral. (a) Fenómeno de reflexión, refracción y transmisión de la luz al pasar por diferentes medios. (b) Equipo Filmetrics F20.

La luz incidente suministrada por la fuente es normal a la superficie de la muestra. Sin embargo, la luz reflejada por las diferentes interfaces presentes en la muestra pueden cambiar su dirección como se ilustra en la figura 2.8, provocando que esta pueda estar en fase o fuera de fase al momento de regresar al detector, dando como resultado interferencia constructiva o destructiva, respectivamente; causando oscilaciones de intensidad que son características de la muestra en estudio.

El tipo de interferencia va a depender de la longitud de onda de la luz incidente λ , el espesor de la película t , y el índice de refracción del material n . La interferencia será constructiva cuando $m\lambda = 2nt$ y destructiva cuando $(m + 1/2)\lambda = 2nt$, donde m es un número entero.

Los métodos ópticos utilizados son indirectos, por lo que los datos medidos deben analizarse con el fin de determinar el parámetro requerido, en este caso el valor de espesor. Existen 2 tipos de enfoque que se utilizan para el análisis de los datos, el primero es por medio del método de la Transformada de Fourier, el cual se utiliza para películas

gruesas cuyo espesor sea mayor a $2\ (\mu\text{m})$. El segundo es por medio del método de Ajuste de curvas o Curve fitting, en el cual el software calcula el espectro de reflectancia teórica basado en las constantes ópticas de la muestra, el sustrato y el medio utilizado, para luego compararlo con el espectro de luz reflejada.

La información de espesor se encuentra contenida principalmente en las frecuencias de oscilación de intensidad, mientras que las constantes ópticas están contenidas en la amplitud de las oscilaciones [21].

Un ejemplo de medición para obtener el valor de espesor de una película con el sistema Filmetrics F20 se ilustra en la figura 2.9. La curva azul corresponde al espectro de reflectancia medido, y la curva roja representa el espectro de reflectancia calculado por el sistema. Como se observa, ambas curvas se ajustan muy bien, obteniendo una bondad de ajuste (Goodness of fit) de 0.992 % y un espesor medido de 232,5 (nm).

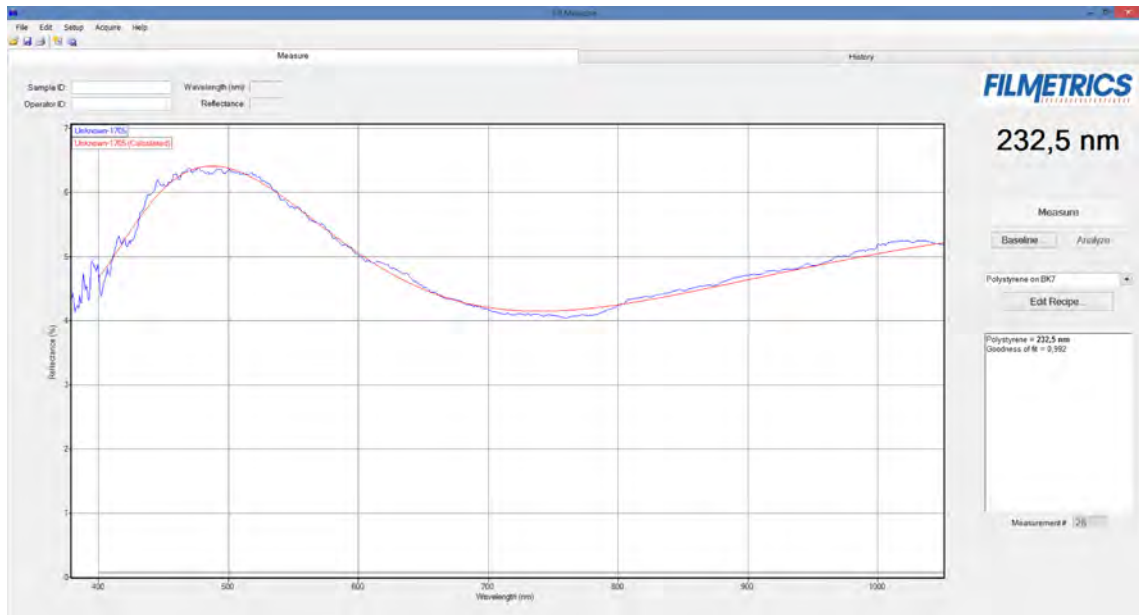


Figura 2.9: Reflectancia v/s Longitud de onda. Medición de espesor obtenida con un equipo Filmetrics F20 para una película ultradelgada de poliestireno fabricada a una velocidad angular de 500 (RPM). Donde la curva azul representa el espectro de reflectancia medido y la curva roja el espectro de reflectancia calculado.

El protocolo utilizado para la medición se inicia con el encendido del equipo aproximadamente 10 minutos antes de comenzar con la medición, para que la lámpara se caliente y obtener de esta forma una lectura fidedigna de las medidas. Una vez alcanzado dicho tiempo se selecciona la receta de acuerdo a las condiciones de medición (medio, material y sustrato), para éste caso se selecciona aire como medio, poliestireno como material y BK7 como sustrato. Luego se calibra el sistema, para lo cual se ubica el patrón bajo la lámpara del equipo y el haz se enfoca sobre su superficie hasta concentrarlo en un punto. Hecho esto, se adquiere el registro de la muestra, el patrón y por último el background, para lo cual se retira el patrón.

Una vez calibrado el sistema, se ubica la muestra fabricada bajo el haz y se inicia la medición. Se establece como criterio que las medidas cuyo GOF (Goodness of fit) sea inferior a 0,96 % son descartadas, mientras las que superan dicho valor son almacenadas para el cálculo del valor promedio de espesor. El registro de medidas es aproximadamente de 30 puntos por película, los cuales se distribuyen sobre la superficie como se ilustra en la figura 2.10, con el objetivo de obtener un valor de espesor promedio representativo de una extensa zona de la película en estudio (donde cada círculo rojo representa un sector donde se realizó una medida). Se descartan los bordes de la misma, debido a la manipulación de las muestras y a que en estos sectores el valor de espesor aumenta debido a la acumulación de material, producto de la tensión superficial de la disolución, que tiene como efecto el origen de un cierto ángulo de contacto con la superficie del sustrato.

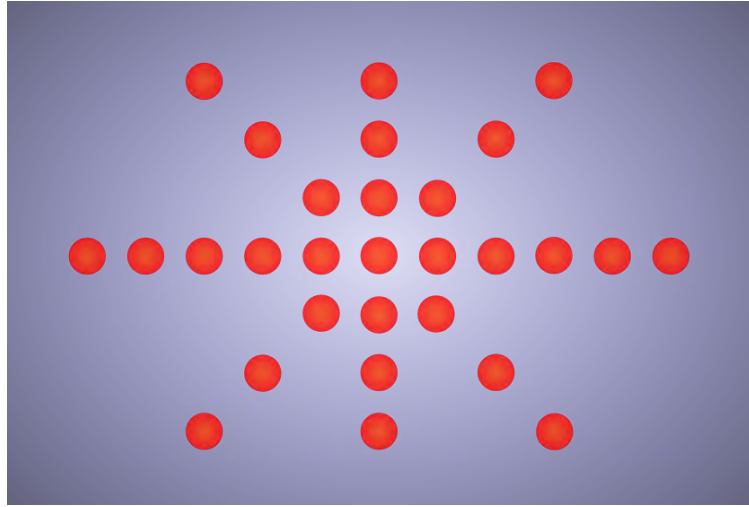


Figura 2.10: Distribución espacial de puntos sobre la superficie de la película en los que se adquieren las medidas de espesor.

2.2.2. Variación del espesor con la velocidad de rotación

La velocidad de rotación es uno de los parámetros más influyentes en el espesor obtenido mediante el método de spin coating, debido que a medida en que el valor de velocidad aumenta, la fuerza centrífuga desplaza en menor tiempo un mayor volumen de disolución fuera del sustrato. Producto de lo cual, disminuye la cantidad de material disponible mientras ocurre la evaporación de solvente, por lo que la película resultante debe ser más delgada en comparación al caso de utilizar bajas velocidades. Este comportamiento se aprecia con claridad en la figura 2.11, gráfica obtenida para un barrido en el valor de velocidad desde 100 (rpm) hasta 3.000 (rpm).

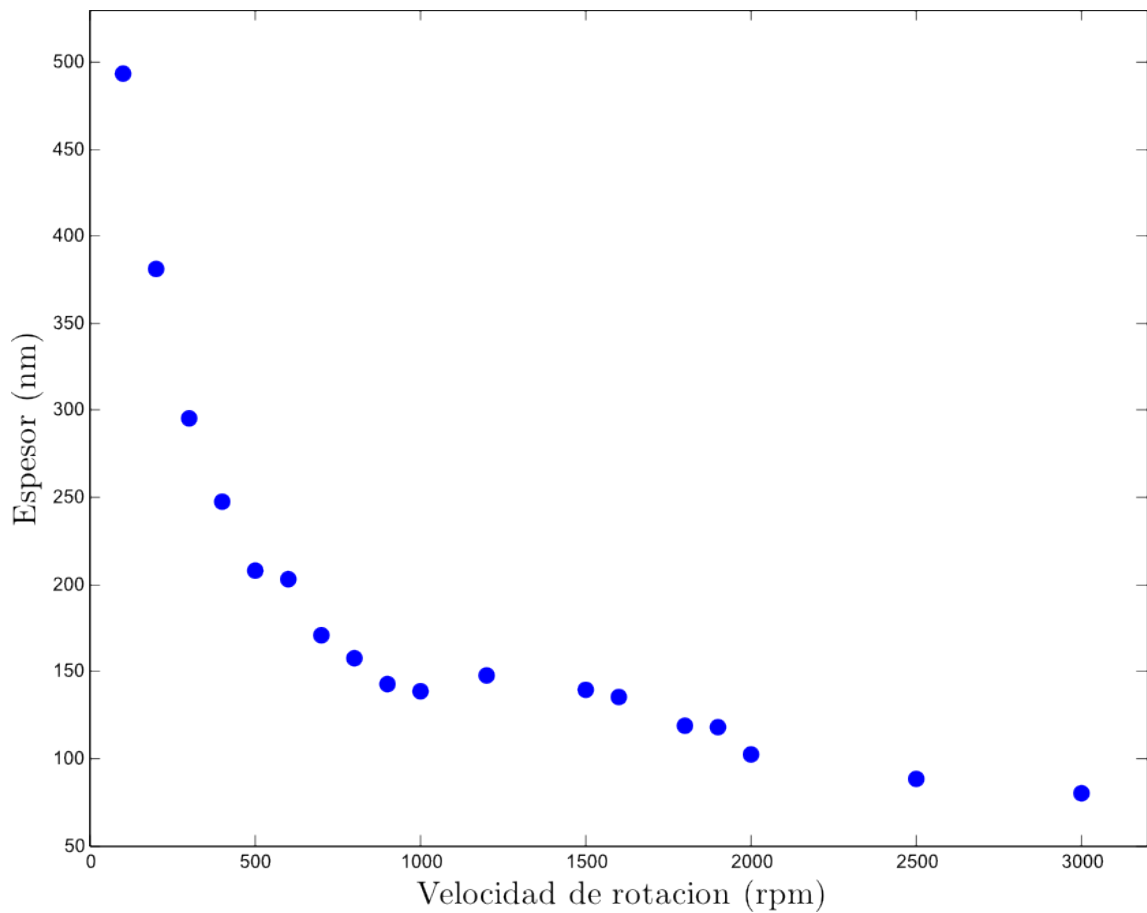


Figura 2.11: Variación del espesor respecto a la velocidad de rotación, de películas ultradelgadas fabricadas mediante la técnica de spin coating.

De acuerdo a la figura 2.11, el valor de espesor es inversamente proporcional a la velocidad de rotación, existiendo un intervalo en que esta variación es realmente significativa, alcanzando diferencias de aproximadamente 360 %, lo cual ocurre entre los 100 y 1.000 (rpm). Mientras que para valores mayores de velocidad, las variaciones no son tan cruciales, alcanzando cambios de un 180 %. Por lo tanto, el mayor porcentaje del espectro de espesores se encuentra contenido en este intervalo de velocidades, correspondiente a cerca de un tercio del barrido total.

A pesar de tener aparente control en el valor de espesor obtenido (mediante la

concentración de disolución, velocidad de rotación, volúmen de disolución ocupada), como se aprecia en la figura 2.11, no existe para un valor de velocidad dado un valor único de espesor, sino que un rango de valores. Los datos presentados en la gráfica corresponden al valor promedio de espesor de las películas fabricadas para el correspondiente valor de velocidad utilizado. Sin embargo, si se toma un set de 4 películas fabricadas el mismo día, bajo las mismas condiciones experimentales y escogiendo un valor de velocidad de 800 (rpm), como se ilustra en la tabla 2.1, se obtiene una variación porcentual del 2,6 %.

Velocidad de rotación (rpm)	Espesor (nm)
800	162,8
800	154,3
800	154,4
800	158,3

Tabla 2.1: Tabla de espesores obtenidos para un set de 4 películas fabricadas el mismo día y bajo las mismas condiciones experimentales.

Esta variación puede deberse a diversos parámetros, sobre los cuales no se tenía control como, la temperatura ambiente, la humedad, el caudal utilizado al momento de depositar la disolución, entre otros.

Aparte del valor de espesor, existe un parámetro obtenido de forma indirecta pero igual de relevante, la homogeneidad de la película fabricada. Parámetro que es representado por la desviación estándar de las mediciones de espesor, valor que corresponde a una medida de la dispersión de los datos obtenidos por película, y se ilustra en la figura 2.12.

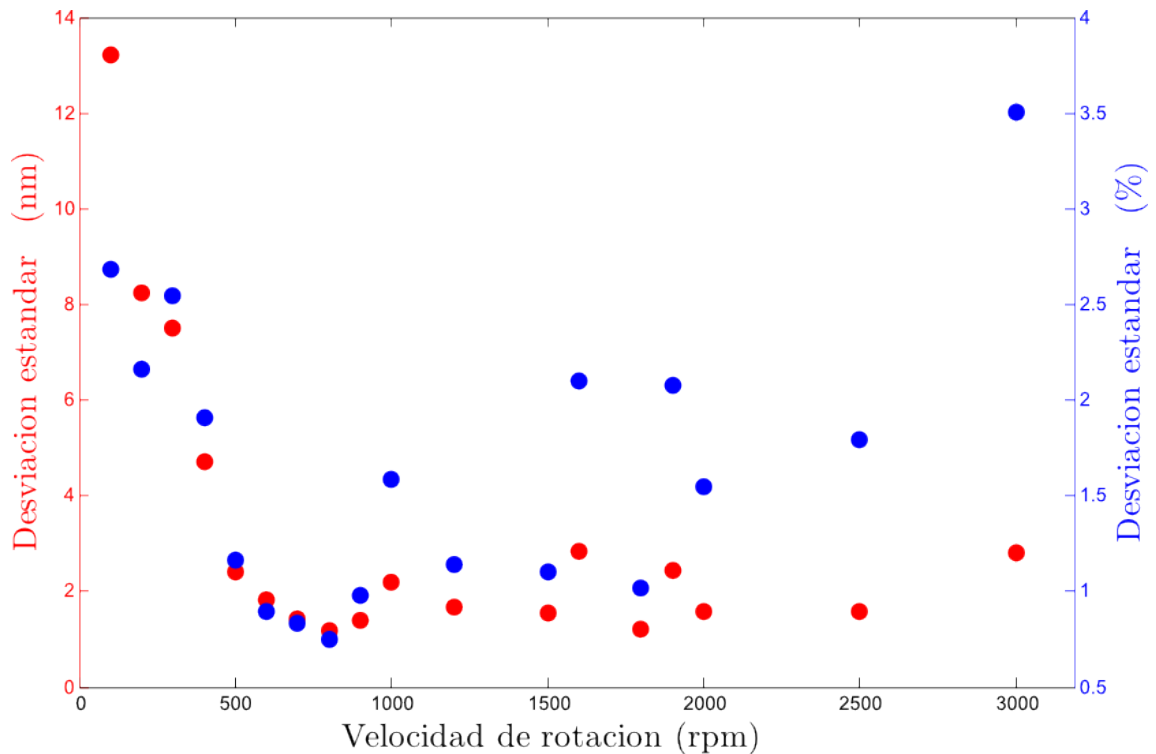


Figura 2.12: Variación en el valor de desviación estándar respecto a la velocidad de rotación. Donde los círculos de color rojo representan la desviación estándar expresada en nm, mientras que los círculos azules representan la desviación estándar porcentual.

De acuerdo a la figura 2.12, se obtuvieron películas cuyo espesor es bastante homogéneo, ya que el grado de dispersión se encuentra bajo los 4 (nm), a excepción de lo que ocurre para valores inferiores a 500 (rpm), donde la dispersión se eleva hasta valores cercanos a 14 (nm). Sin embargo, al observar la desviación estándar porcentual, es decir, el porcentaje que representa dicho valor en el valor de espesor medio correspondiente, este mayor valor de variación corresponde tan solo a un 3%, obteniendo las mayores diferencias en los valores extremos de velocidad de rotación, es decir, cercanos a 100 (rpm) y 3.000 (rpm). Siendo este último, el único valor de velocidad que alcanza el 3,5%, lo cual se puede deber a que para espesores bajo los 100 (nm), cualquier defecto o inhomogeneidades se encuentran en una escala cercana o superior al propio espesor, lo cual lo hace relevante en el resultado final.

En conclusión, mediante el método de spin coating, se lograron fabricar películas ultradelgadas de espesores nanométricos relativamente controlados y alta homogeneidad, sin embargo, como no se obtiene un único valor de espesor para cada valor de velocidad, las películas deben ser consideradas como independientes al momento de realizar un ensayo de indentación.

2.2.3. Topografía de una película ultradelgada

De acuerdo a lo visto anteriormente, el valor de espesor no es perfectamente uniforme en la extensión total de la película, lo cual se acentúa para los valores extremos de velocidad de rotación utilizada. Por lo tanto, para conocer y comprender cual es la forma en que el espesor varía en la película, es necesario determinar su topografía. Para lo cual se realizó un barrido, midiendo el espesor cada 1 (mm) a lo largo de sus ejes longitudinal y perpendicular, como se ilustra en la figura 2.13.a. Los resultados obtenidos de estas mediciones se ilustran en la gráfica 3D 2.13.b, donde la curva azul representa el espesor a lo largo del eje longitudinal, mientras la curva roja representa el espesor a lo largo del eje transversal.

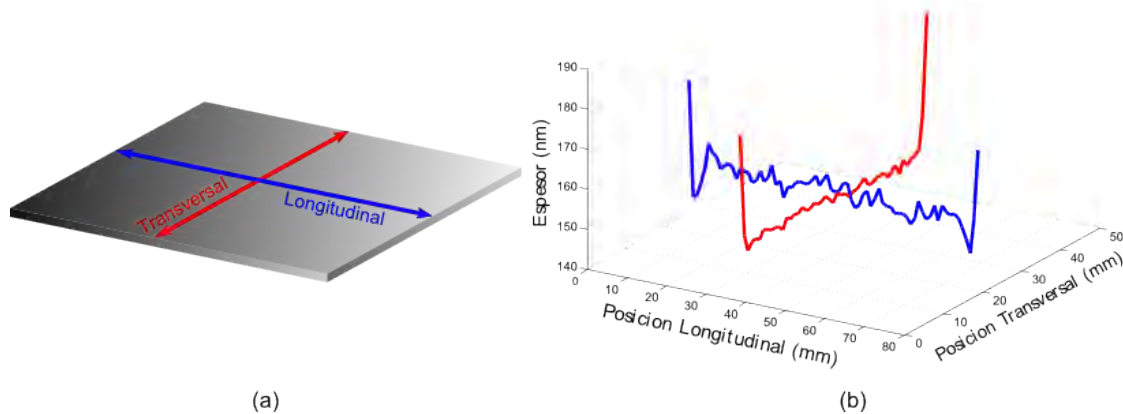


Figura 2.13: Topografía de una película ultradelgada. (a) Ilustración de los ejes seleccionados sobre los cuales se midió el espesor. (b) Valor de espesor medido, donde la curva azul representa el eje longitudinal de la película, mientras la curva roja representa el eje transversal.

De acuerdo a la figura 2.13, el valor de espesor medido es bastante homogéneo en la extensión de la película, a excepción de los bordes, donde aumenta de forma considerable, lo cual se debe a la acumulación de mezcla durante el proceso de spin coating, producto del ángulo de contacto entre el sustrato y la propia disolución. En relación a esto, se establece que a una distancia de 5 (mm) desde el borde, la película es utilizable, por lo que si esto se considera en los datos ilustrados en la figura 2.13.b se tiene que, la variación máxima a lo largo del eje longitudinal es de $\Delta_L = 9,7$ (nm), mientras en el eje transversal es de $\Delta_T = 5$ (nm), traduciéndose en 6,3% y 3,3% de variación porcentual, respectivamente.

2.2.4. Medida del modulo de Young

La determinación del módulo de Young para el caso de una película ultradelgada no es algo trivial, debido que al tratarse de espesores nanométricos y de materiales blandos o muy flexibles, no es posible utilizar los métodos convencionales de caracterización, ya

que al ser frágil, su manipulación en ensayos de tracción o de 3 puntos es prácticamente imposible. Por lo que es necesario utilizar un método menos invasivo, ante esta necesidad existe en la literatura [22] un método en el que se relaciona el espesor de una delgada película rectangular que flota sobre un fluido, con la longitud de onda del patrón de arrugas paralelo, originado por la compresión uniaxial a lo largo de los bordes opuestos de la película, como se ilustra en la figura 2.14.

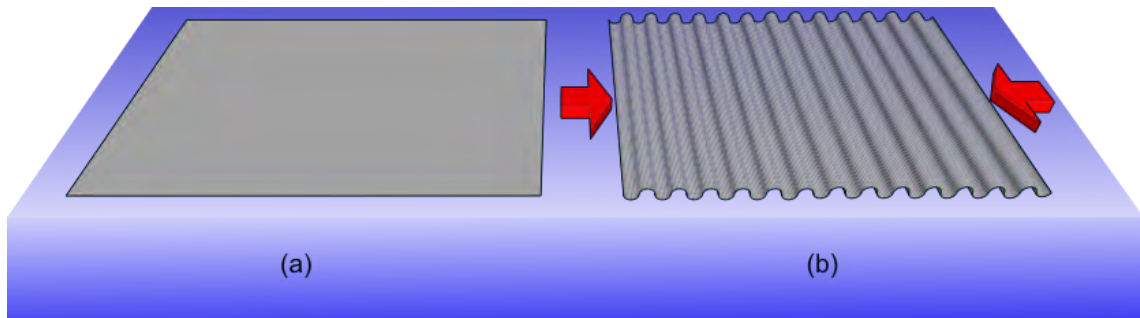


Figura 2.14: Determinación del módulo de Young mediante el método de las arrugas. a) La película es separada del sustrato para que flote sobre la superficie de un fluido. b) Luego es sometida a compresión uniaxial, generando un patrón de arrugas paralelas.

De acuerdo al método, se deben considerar 2 principios esenciales para comprender la amplitud y longitud de onda del patrón obtenido. Primero, una película ultradelgada puede, a primera aproximación, considerarse como inextensible, de manera que la longitud en la dirección de compresión se conserva. En consecuencia, la longitud de onda y la amplitud de las arrugas son proporcionales. En segundo lugar, la energía de flexión de la película favorece longitudes de onda largas (grandes amplitudes) mientras que la energía gravitacional de la subfase de líquido favorece amplitudes pequeñas (pequeñas longitudes de onda). Por consiguiente, la longitud de onda es seleccionada por una relación entre las energías de flexión y gravitacional.

Ahora, para encontrar una expresión que relacione la longitud de onda con el espesor de la película, se parte de la definición del número de onda $q_0 = 2\pi/\lambda$, que según predicciones tiene la forma de $q_0 = (\rho g/B)^{1/4}$ [22], donde ρ es la densidad del fluido,

g la aceleración de gravedad y B el módulo de doblamiento, el cual está expresado por $B = Et^3 / (12(1 - \nu^2))$, donde E es el módulo de Young, t es el espesor de la película y ν es el coeficiente de Poisson. Por lo que la longitud de onda como función del espesor está dada por la expresión 2.2.

$$\lambda = 2\pi \left[\frac{E}{(12\rho g(1 - \nu^2))} \right]^{1/4} t^{3/4} \quad (2.2)$$

De acuerdo a esta expresión, para un valor de espesor determinado, el parámetro que afecta de forma significativa al valor de longitud de onda obtenido es el módulo de Young, ya que ρ y g son conocidos y constantes para este caso, mientras que el coeficiente de Poisson es muy pequeño $\nu = 0,33$, y elevado al cuadrado es prácticamente despreciable, además que su valor difiere muy poco respecto a otros polímeros.

Por lo tanto, el valor del módulo de Young de las películas fabricadas puede ser obtenido al graficar el valor de longitud de onda, obtenido del patrón de arrugas originado al someter una película de poliestireno a compresión uniaxial, en función del valor de espesor obtenido mediante el método de reflectancia espectral.

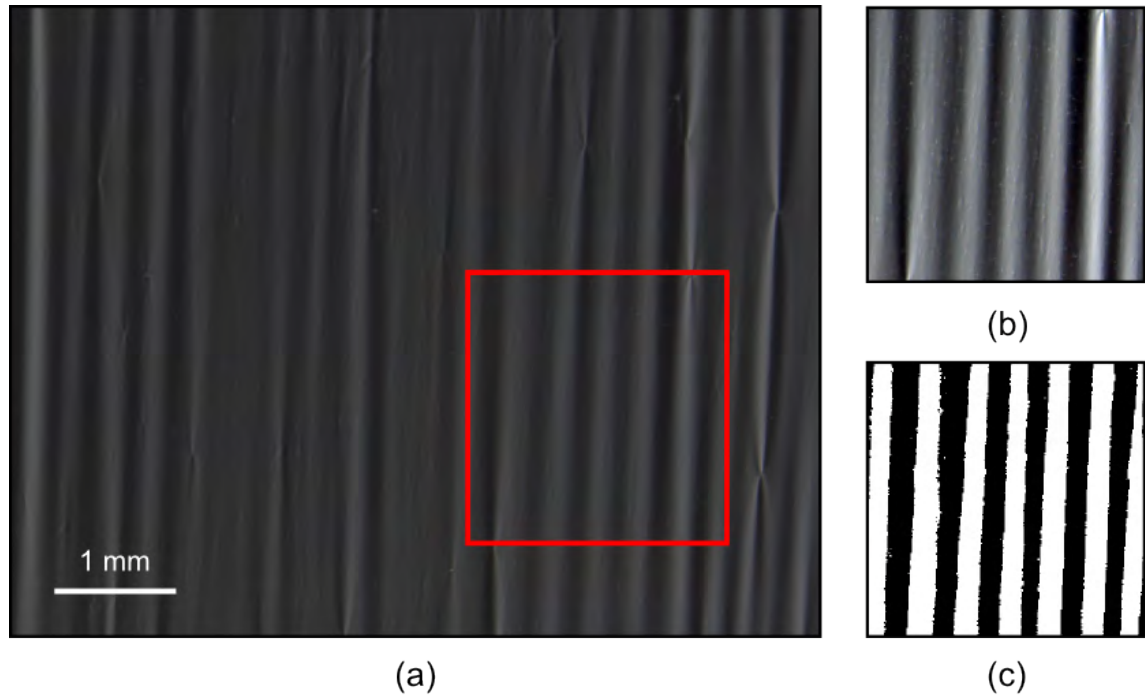


Figura 2.15: Método de las arrugas. a) Fotografía obtenida por medio de un microscopio Olympus SZX16, al momento de comprimir uniaxialmente una película de poliestireno. b) Selección del sector de interés a partir de la imagen original, el cual está representado por un rectángulo de color rojo. c) Imagen procesada para determinar la longitud de onda del patrón de arrugas obtenido.

Para esta ocasión, el objetivo fue corroborar que el método de fabricación fuera el correcto, reflejándose esto en que el valor del módulo de Young a determinar coincidiera con el obtenido en trabajos anteriores [15], por lo que se comprimió uniaxialmente una película fabricada a 3.000 (rpm), cuyo valor de espesor medido mediante el método de reflectancia espectral fue de $t = 88,6$ (nm), el patrón de arrugas generado se ilustra en la figura 2.15, en donde el valor de longitud de onda es presentado por un círculo de color azul en la figura 2.16, mientras que los datos obtenidos previamente en [15] son presentados en color rojo.

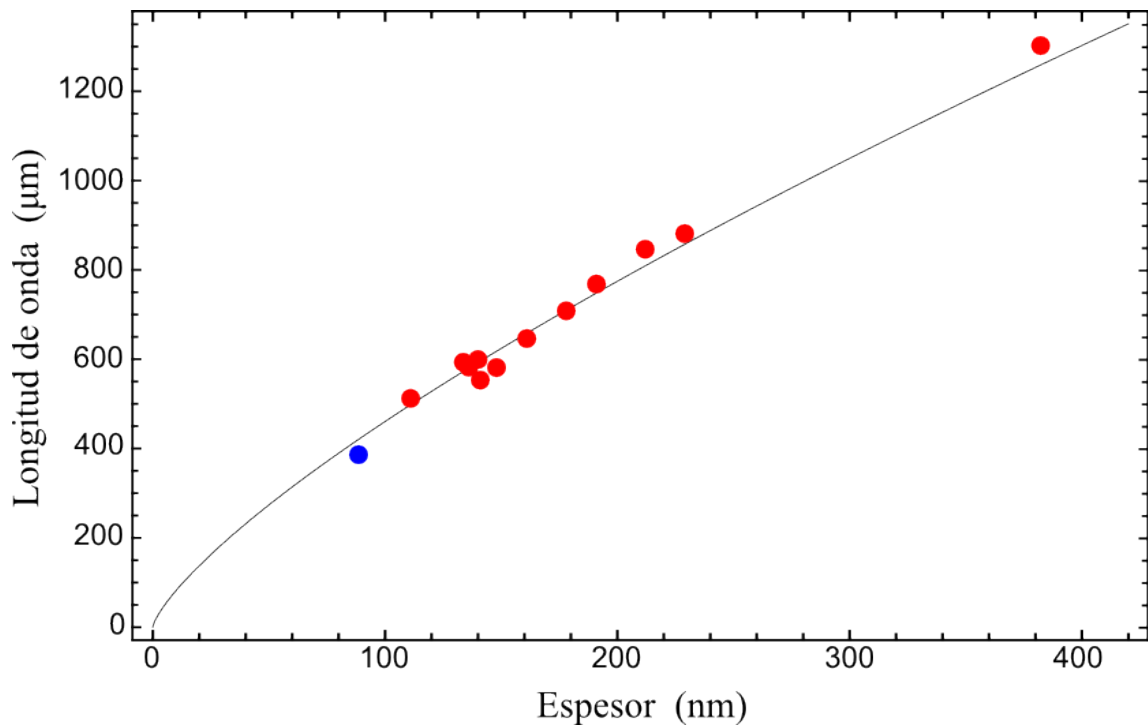


Figura 2.16: Longitud de onda en función del espesor de películas delgadas. Los puntos indican los valores experimentales y la línea continua representa la curva teórica correspondiente a la expresión 2.2.

Como el dato obtenido se encuentra en la curva teórica de la expresión 2.2, se concluye que el método actualmente utilizado para la fabricación de películas ultradelgadas es el adecuado, permitiendo de esta forma reproducir los resultados que se consiguieron en [15].

En consecuencia, se obtuvo un módulo de Young de $E = 3,05$ (GPa), valor que al ser comparado con los expresados en literatura [23], se encuentra dentro del rango dado y del orden de magnitud, lo cual indica que los resultados son confiables.

2.3. Comportamiento mecánico

2.3.1. Reversibilidad

La indentación como método de caracterización, es un proceso reversible si es que la distancia de penetración no es lo suficiente grande como para que el material sea dañado o deformado permanentemente, esto puede ser apreciado en la figura 2.17, en donde se ilustra el comportamiento de la fuerza en función del desplazamiento para una serie de ensayos realizados sobre el mismo sector de una película delgada. De la figura se extrae que el comportamiento de la fuerza no cambia después de realizarse más de 10 ensayos sobre ella, lo cual es una ventaja respecto a otros ensayos mecánicos como el de tracción, en donde el ensayo finaliza con la rotura de la muestra, impidiendo utilizarla nuevamente, y también nos dice que el proceso es reversible, sin embargo, hasta un cierto punto, ya que si la indentación es lo suficiente grande como para dañar la película, el patrón de arrugas se ve afectado, ya que esto genera defectos en la superficie de la película, que altera la forma del patrón de arrugas y puede acelerar la formación de pliegues.

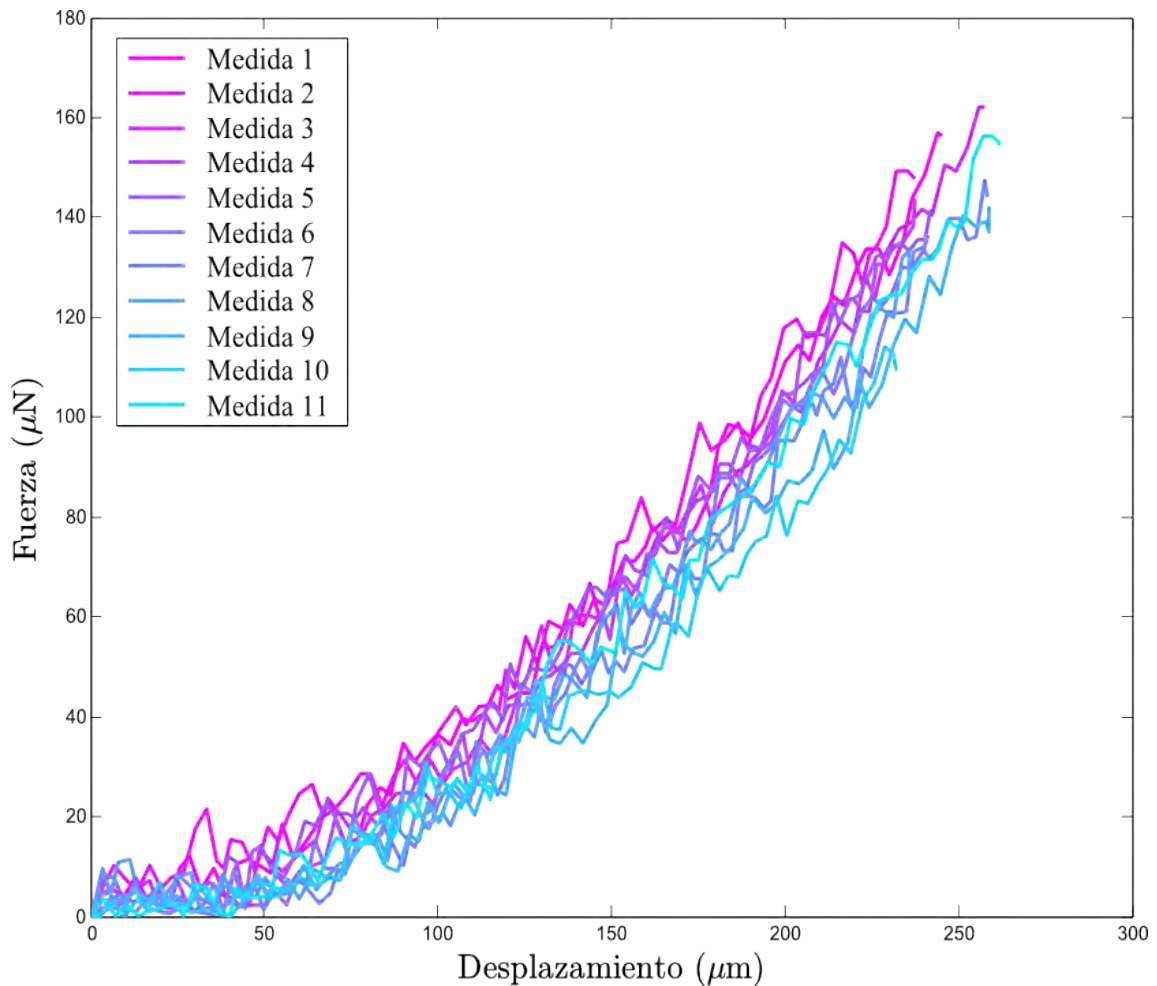


Figura 2.17: Reproducibilidad de los resultados al realizar un total de 11 mediciones sobre una misma película, cuyo radio es de $R = 15$ (mm) y espesor $t = 191$ (nm), para lo cual se indentó una profundidad de 0,3 (mm) a una velocidad de 0,07 (mm/s).

2.3.2. Fuerza puntual

Al momento de indentar una película ultradelgada, es interesante conocer como afecta el tamaño y forma del indentador en el comportamiento de la fuerza medida, para lo cual se realizaron ensayos con 4 diferentes indentadores en el mismo sector de la película (figura 2.18), cuyos radios de curvatura van desde 0,6 (μm) hasta 96 (μm).

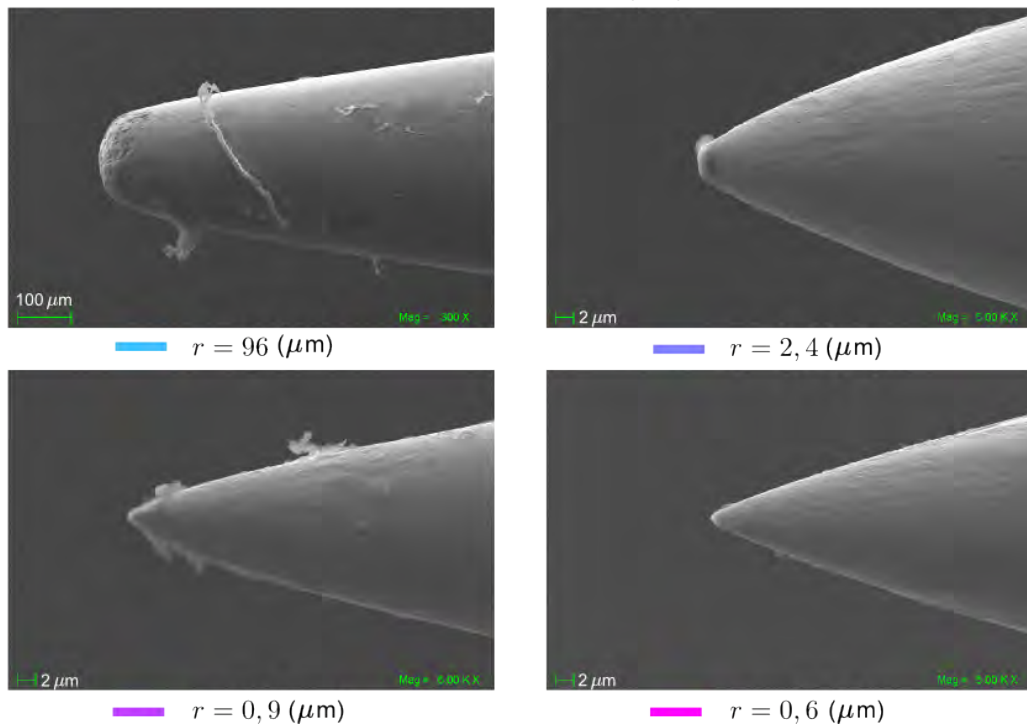
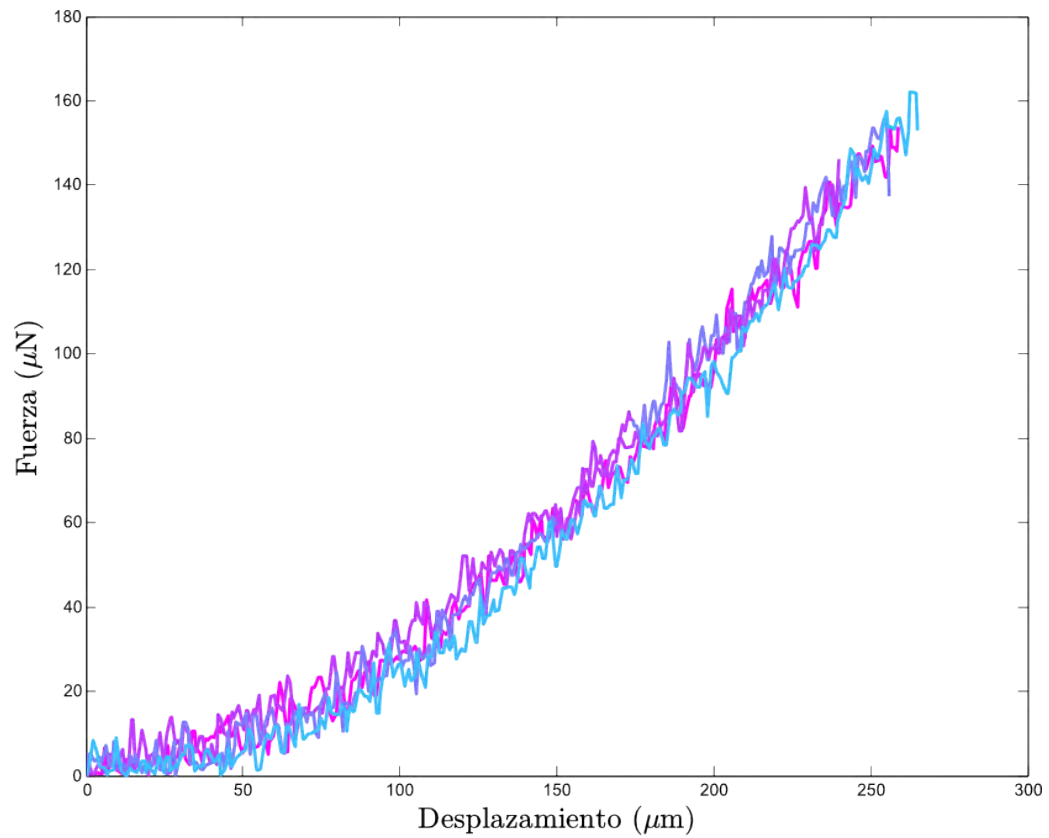


Figura 2.18: Gráfica de Fuerza v/s desplazamiento para una película de espesor $t = 188 \text{ (nm)}$ y radio $R = 15 \text{ (mm)}$. Utilizando para ello diferentes radios r de indente. Imágenes obtenidas mediante SEM.

De acuerdo a la figura 2.18, se aprecia que el comportamiento de la fuerza en función del desplazamiento no se ve afectado con el tamaño del indentador, ya que todas las curvas colapsan en una, inclusive si este es más de 1 orden de magnitud de diferencia, lo cual indica que la fuerza aplicada sobre la película puede ser considerada como Fuerza Puntual.

2.3.3. Velocidad de indentación

Otro de los parámetros necesarios de estudiar en el método de indentación, es la velocidad con que se desplaza el indentador y conocer su efecto en el comportamiento de la curva fuerza v/s desplazamiento, para lo cual se realizó un barrido en los valores de velocidad desde 0,02 (mm/s) hasta 0,10 (mm/s), sobre una misma película. Los resultados son ilustrados en la figura 2.19.

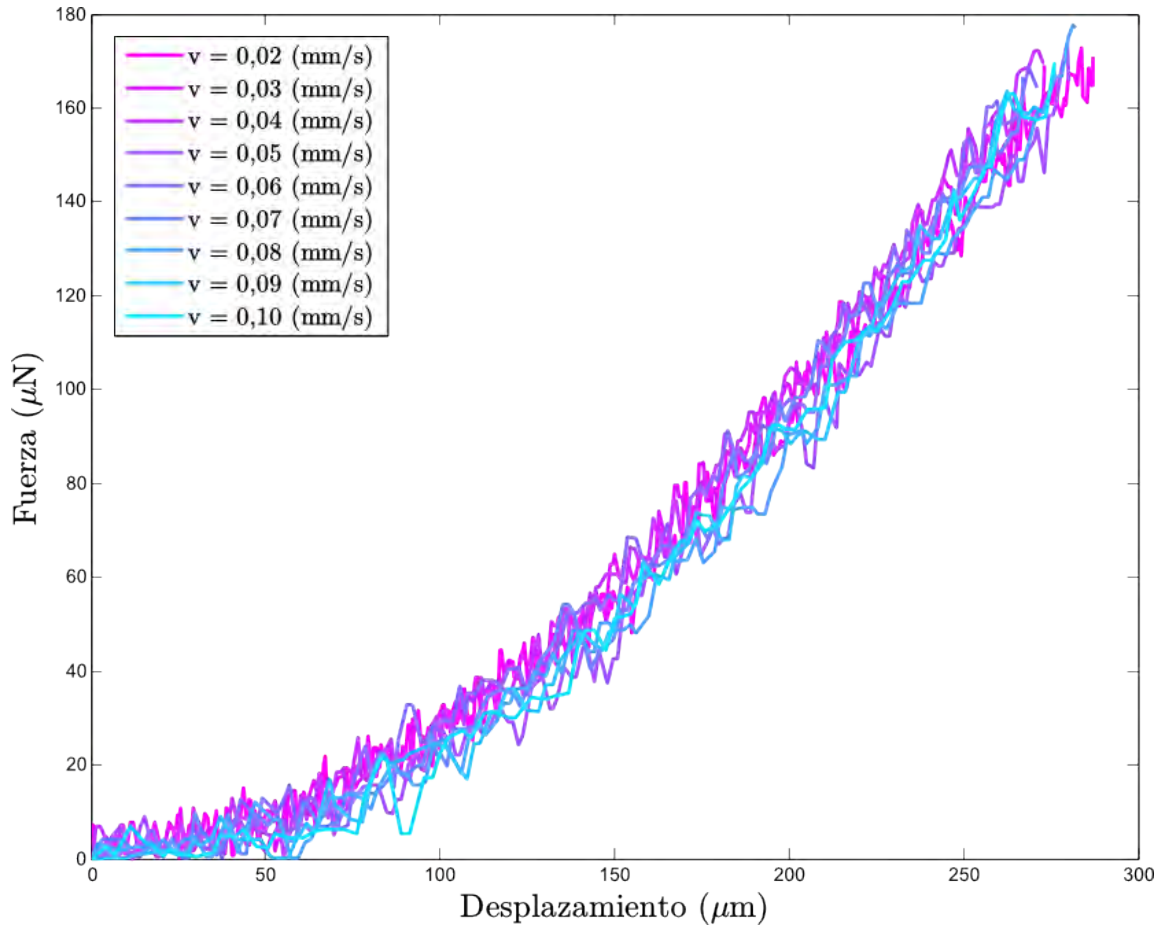


Figura 2.19: Gráfica de Fuerza v/s desplazamiento para diferentes velocidades de indentación. Para lo cual se utilizó una película de espesor $t = 176,3$ (nm) y radio $R = 15$ (mm).

De acuerdo a la figura 2.19, no existe una variación en el comportamiento de la fuerza por parte de la velocidad con que se desplaza el indentador, ya que todas las curvas colapsan en una. Lo cual además indica que no existe un efecto viscoelástico del material en el rango de velocidades utilizado, es decir, la película no se relaja a medida que se realiza la indentación. Por lo tanto, para llevar a cabo los ensayos se escogió el menor valor de velocidad, ya que para este se obtiene una mayor cantidad de fotos por intervalo de tiempo, lo cual permite observar con mayor detalle el crecimiento de las arrugas en estados iniciales, y no observar cambios bruscos cuando se utilizan velocidades altas.

Capítulo 3

Desarrollo experimental II: Sistema experimental

3.1. Iluminación

La iluminación y forma de observar el fenómeno en estudio, constituyen los pilares fundamentales en la construcción del montaje experimental utilizado, ya que es necesario distinguir con claridad el surgimiento de arrugas, donde la amplitud y el largo de estas son muy pequeñas en relación al tamaño de la película. Donde es necesario a la vez obtener el máximo sector angular de visión posible, y que la iluminación sea homogénea. Para lo cual se comenzó con el estudio de resultados obtenidos por investigaciones similares, determinando sus fortalezas y debilidades para proponer un nuevo método de observación-iluminación.

3.1.1. Resultados actuales

Trabajos relacionados con el estudio de indentar una delgada película elástica flotando en un fluido, cuya atención se centra en el inicio de las arrugas radiales a una profundidad de indentación umbral, y la evolución del patrón de arrugas a medida que la indentación avanza mucho más allá de este umbral [13]. Muestran que al comparar los resultados obtenidos sobre membranas de espesor nanométrico y cálculos teóricos, el sistema alcanza rápidamente el régimen lejos del umbral, donde las arrugas conducen a la relajación de compresión. Una muestra de los resultados obtenidos se ilustran en la figura 3.1.

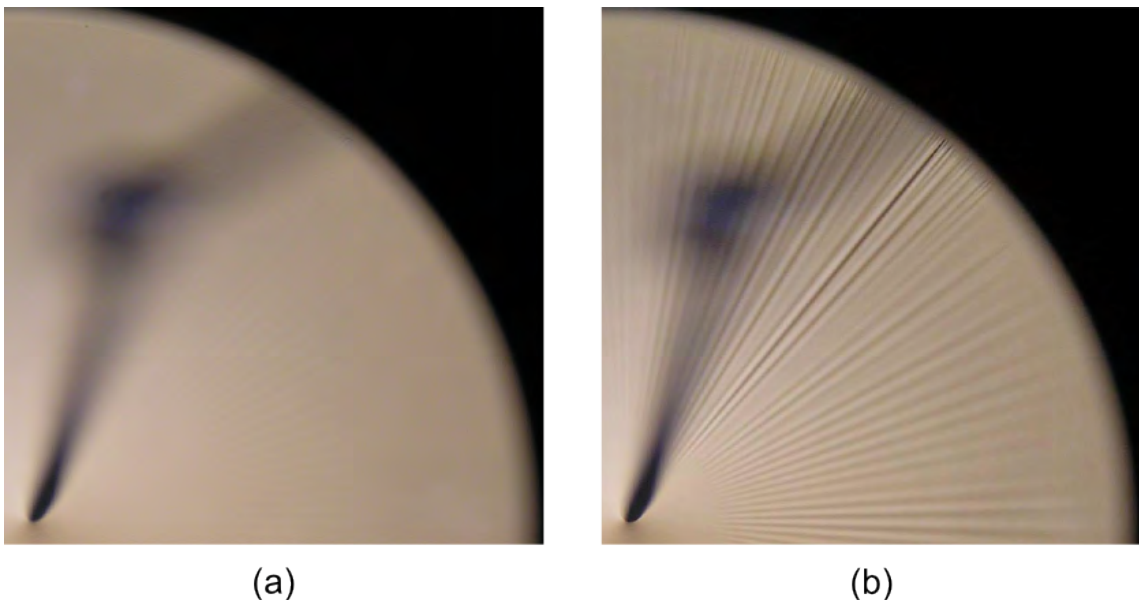


Figura 3.1: Indentación de una película de poliestireno que flota en un baño de agua destilada, cuyo espesor y radio son de 85 (nm) y de 11,4 (mm) respectivamente. (a) El patrón de arrugas observado justo después del inicio de la inestabilidad ($\delta = 0,483$ mm) muestra que las arrugas se limitan a un anillo. (b) Finalmente, las arrugas llegan al borde de la película ($\delta = 0,559$ mm). Figura extraída de [13].

De acuerdo a la figura 3.1, los resultados muestran claramente el surgimiento del patrón de arrugas, su evolución a medida que aumenta la profundidad de indentación y

finalmente el momento en que las arrugas alcanzan el borde de la película. Sin embargo, si las imágenes son analizadas en términos de la iluminación utilizada, se puede decir que esta no es del todo homogénea, ya que existen sectores más oscuros que otros producto de la sombra proyectada del indentador sobre la superficie de la película, lo que dificulta identificar la presencia de arrugas en dicho lugar. Por otro lado, el sector angular de visión es muy reducido, menor a 90° , lo que trae consigo incertidumbre de lo que ocurre con en el desarrollo del patrón de arrugas en los demás sectores de la película. Por ejemplo, conocer si las arrugas alcanzan de forma colectiva el borde de la película o existen zonas que simplemente no son invadidas por estas, lo cual se aprecia en la figura 3.1.b, donde claramente existe un sector en que las arrugas alcanzan el borde, mientras el resto del perímetro de la película no ha sido invadido por estas.

Ante esto, surgió la necesidad de estudiar la influencia de la iluminación, en la calidad del patrón de arrugas observado. Para lo cual se comenzó con la utilización de iluminación lateral.

3.1.2. Iluminación lateral

La observación del patrón de arrugas al utilizar iluminación lateral, se realiza mediante el montaje ilustrado en la figura 3.2. El cual consiste en una cubeta de acrílico negro opaco, para evitar reflejos o la entrada de luz no deseada, en la que un sector rectangular de su base ha sido reemplazada por un vidrio transparente incoloro, de forma tal que permita observar la película flotando en el fluido, mediante el uso de una cámara ubicada en la parte inferior de la cubeta. A un costado de la cual se ubica la fuente de iluminación, mientras que entre el indentador y la película se ubica un rectángulo de acrílico cuya superficie de color negro opaco actúa como un fondo homogéneo al momento de enfocar la película, dicho fondo presenta una perforación central que permite el desplazamiento libre del indentador en la dirección vertical.

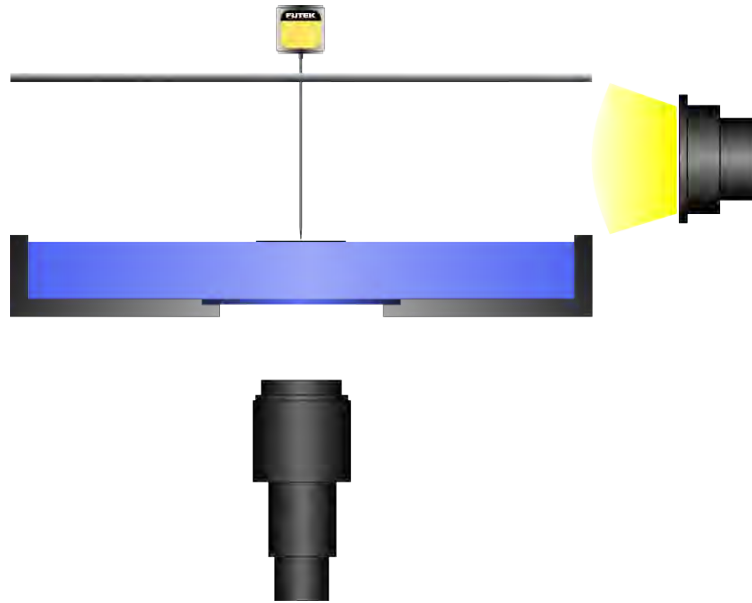


Figura 3.2: Montaje utilizado para llevar a cabo la observación de arrugas mediante iluminación lateral.

Al utilizar esta configuración, es necesario contar con una profundidad de campo, que permita obtener una imagen nítida durante todo el trayecto que recorre el indente al indentar la película, y a su vez permita desenfocar el fondo. Ante esto, la profundidad de campo es un parámetro que depende principalmente de 3 factores:

- **Apertura del diafragma:** Cuanto menor es la apertura del diafragma, mayor es la profundidad de campo. Por lo tanto, si es necesario disminuir la intensidad de luz que entra en el CCD, la apertura del diafragma debe ser cerrada, aumentando consigo la profundidad de campo.
- **Distancia focal:** cuanto menor es el valor de la distancia focal, mayor es la profundidad de campo. Por lo tanto, si es necesario un acercamiento mayor para enfocar un pequeño objeto, la distancia focal debe aumentar de forma tal de estrechar el ángulo de visión, disminuyendo consigo la profundidad de campo.
- **Distancia al plano de enfoque:** cuanto mayor es la separación entre el objeto

enfocado y la cámara, mayor es la profundidad de campo. Por lo tanto, si es necesario hacer un acercamiento, sólo ubicando la cámara más cerca del objeto, la profundidad de campo disminuye.

Al fijar los factores que influyen en la obtención de una profundidad de campo equilibrada, es decir, que permita desenfocar el fondo y enfocar la película a medida que avanza el indentador, se obtienen los resultados ilustrados en la figura 3.3 para diferentes estados de indentación.

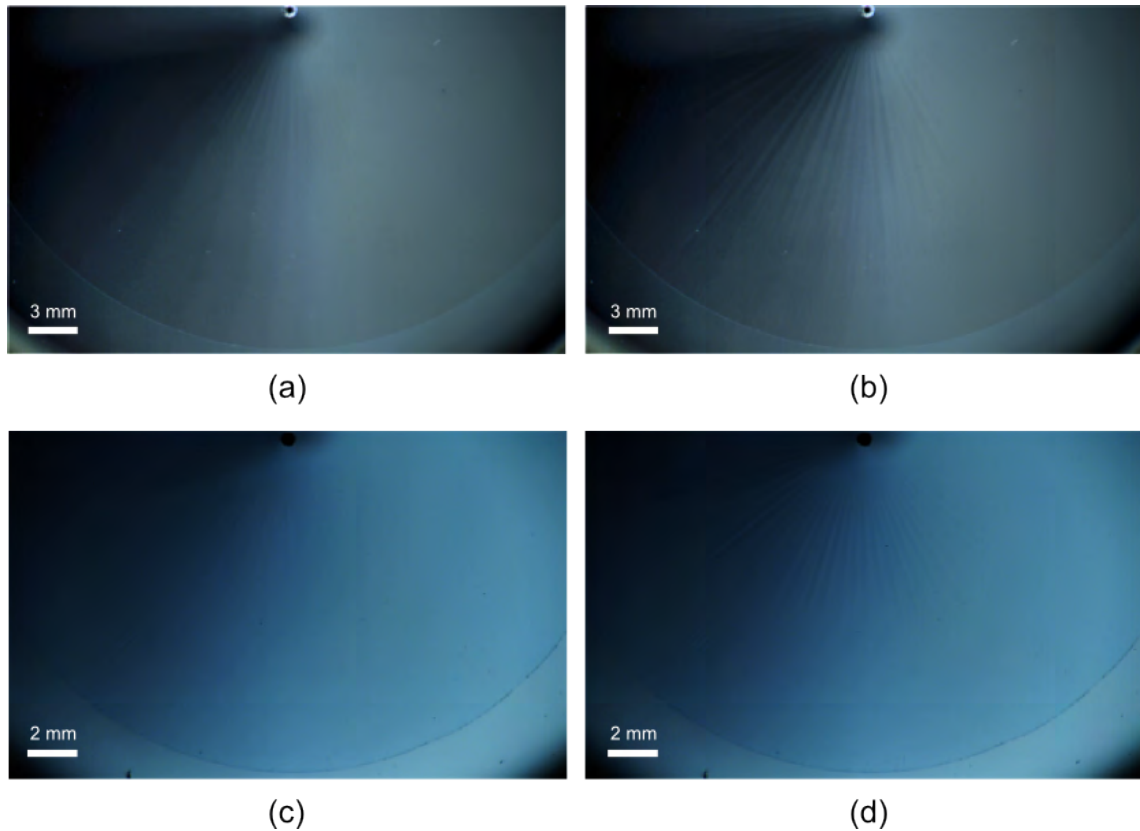


Figura 3.3: Resultados obtenidos al utilizar iluminación lateral y dos fondos diferentes. Al indentar una película de $t = 222,4$ (nm) de espesor, $R = 18,4$ (mm) de radio, y utilizando un fondo negro opaco se obtiene: (a) patrón de arrugas observado en estados iniciales de indentación, $\delta = 221,2$ (μm), y (b) patrón de arrugas observado en estados desarrollados, $\delta = 276,3$ (μm). Mientras para el caso en que se indenta una película de $t = 140,1$ (nm) de espesor, $R = 12$ (mm) de radio, y utilizando un fondo blanco opaco se obtiene: (c) patrón de arrugas observado en estados iniciales de indentación, $\delta = 148,9$ (μm), y (d) patrón de arrugas observado para estados desarrollados, $\delta = 188,3$ (μm).

De acuerdo a lo observado en la figura 3.3, la sección angular de visión es aún más reducida que los resultados obtenidos en [13], siendo aproximadamente de 70° . En términos de iluminación, la sección angular es poco homogénea, debido a que al ser iluminado sólo desde una dirección, el sector más cercano y orientado a la fuente de iluminación se encuentra saturado, mientras que el sector opuesto está oscuro, impidiendo de esta forma distinguir con claridad las arrugas tanto en estados

desarrollados como iniciales de indentación.

Considerando cada uno de estos aspectos, se concluye que el sistema es poco sensible para pequeñas amplitudes y no cumple con los requerimientos establecidos en un comienzo, por lo que queda descartado como método de iluminación-observación.

3.1.3. Proyección y Retro-Proyección

Como los resultados obtenidos al utilizar iluminación lateral no son satisfactorios, se busca otro método de observación y/o iluminación acorde a las exigencias planteadas en un comienzo. Ante esto, surge la idea de no observar directamente la película como se ha realizado hasta el momento, sino que observar los efectos que provoca la película sobre la superficie del fluido al ser indentada. De forma análoga a lo observado en el lecho de un río mientras un insecto camina sobre la superficie del agua, donde cada sector en que sus patas tienen contacto con la superficie son apreciados como una mancha oscura rodeada de un halo brillante. Fenómeno óptico presentado de forma ilustrativa en la figura 3.4.

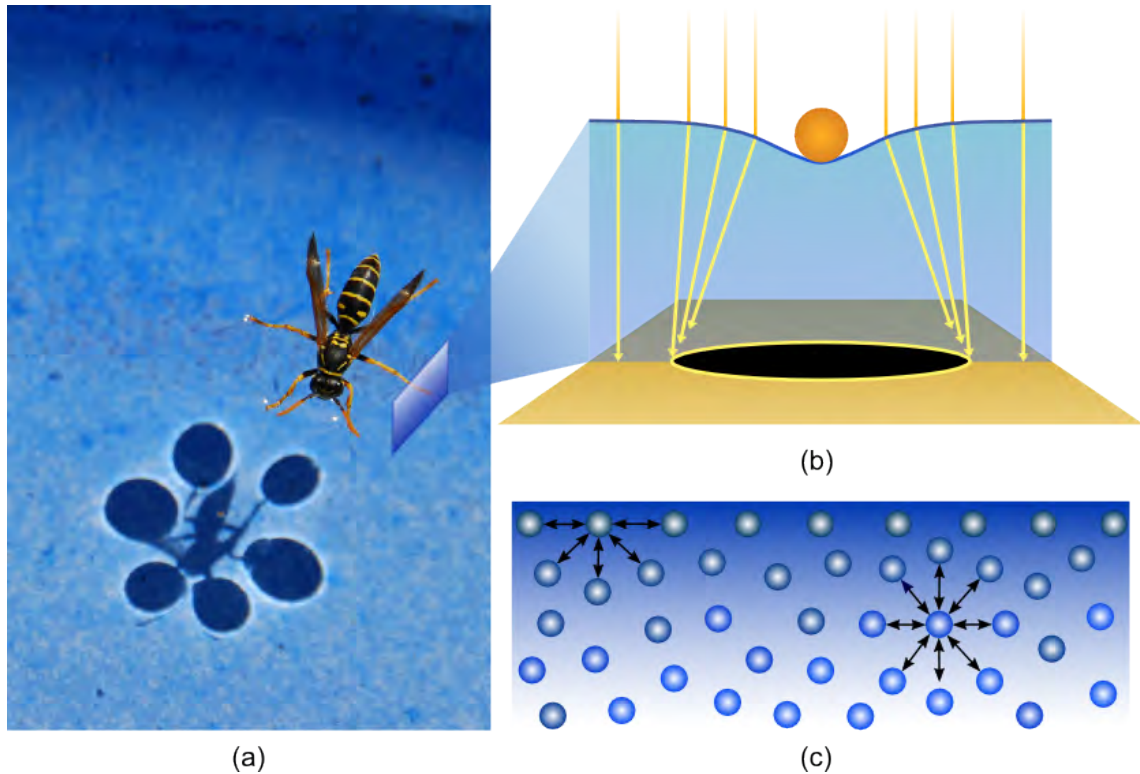


Figura 3.4: Cambio en la dirección de los haces de luz al pasar por la superficie del fluido deformada debido al peso de un insecto. En (a) se aprecia el patrón característico de manchas observado en el lecho de un río, producto del contacto de las patas de un insecto, en este caso una abeja, al caminar sobre agua. Un acercamiento a la pata del insecto (b), nos permite observar el efecto en la dirección de los rayos de luz debido al cambio en la superficie del fluido. Mientras en (c), se ilustra el diagrama de fuerzas entre moléculas tanto en la superficie como en el interior de un líquido, representadas por flechas de color negro. Producto de la diferencia de estas fuerzas que afectan a cada molécula, la superficie se comporta como una película elástica, soportando por lo tanto el peso del insecto.

Esta habilidad del insecto de no hundirse se explica por la tensión superficial, propiedad de un líquido que permite que su superficie se comporte como una película elástica. Por lo tanto, el peso del insecto queda compensado por la resistencia de la superficie del agua al ser deformada. Este fenómeno tiene su origen a que las fuerzas intermoleculares que afectan a cada molécula, son diferentes en el interior del líquido y en la superficie. De tal forma que, una molécula inmersa en el seno del líquido se encuentra

rodeada por otras, lo cual genera que la atracción producida en todas direcciones se compensa en cada punto, excepto en la superficie, donde la resultante es una atracción neta hacia el interior del líquido, como se puede apreciar en la figura 3.4.c.

De acuerdo a esto, los cambios producidos en la superficie de un fluido, son observados como patrones (regiones brillantes y oscuras) en el fondo de este. Por lo que para su observación es necesario ubicar una cámara bajo la cubeta y contar con un plano material que permita, en su cara que tiene contacto con el agua, la difracción de los rayos que han sido desviados o concentrados producto del cambio en la superficie del agua. Mientras en la cara opuesta permita la observación del patrón resultante sin ver de forma directa la película.

Esta forma de proyectar y observar una imagen se conoce como retro-proyección, una técnica muy utilizada en cine y publicidad, donde la proyección de una imagen se realiza por la parte trasera de una pantalla traslúcida que sirve de fondo a un observador o audiencia situada en la parte delantera, como se ilustra en la figura 3.5. Para cumplir este propósito se cuenta con 2 tipos de materiales traslucidos, un vidrio esmerilado y una película de retro-proyección

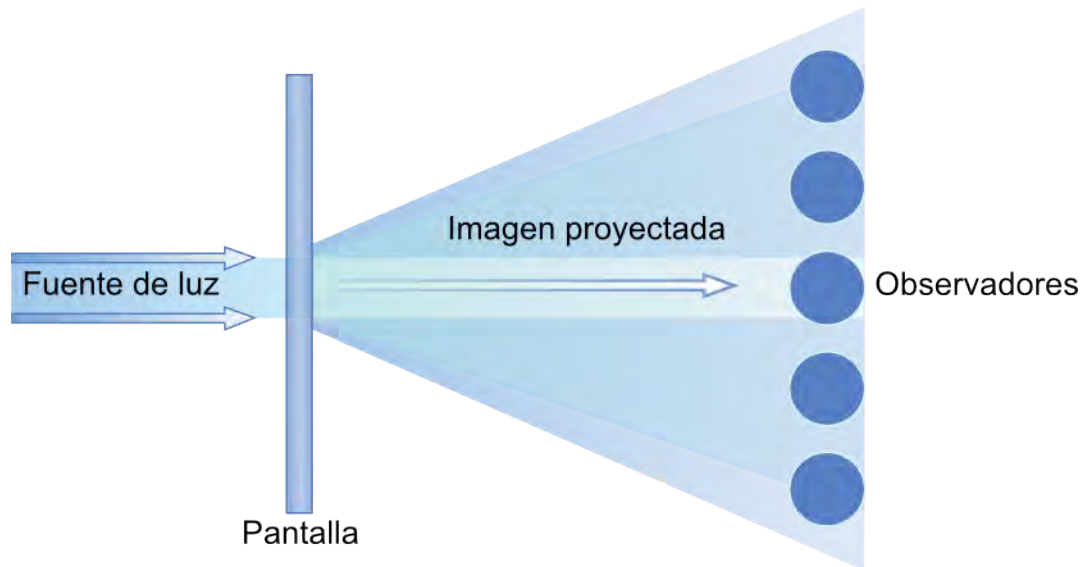


Figura 3.5: Técnica de Retro-Proyección, en la cual una imagen es proyectada por la parte trasera de una pantalla translúcida que funciona de fondo, tal que permite ser apreciada por observadores en el lado opuesto.

3.1.3.1. Vidrio esmerilado

El vidrio esmerilado, es un tipo de vidrio cuya superficie se ha deslustrado para producir un acabado plano pero rugoso (mate), tal que el cristal se hace translúcido, es decir, permite la dispersión de luz, pero no deja ver nítidamente las imágenes. Para obtener dicho acabado, la superficie es pulida con chorros de arena, donde el tamaño de grano utilizado puede ir en un rango desde 120 a 1500, cuanto mayor sea el número, más fino es el tamaño de los granos que componen el chorro de arena. Para producir una difusión uniforme a través de la superficie, el vidrio es sometido a dos pases ortogonales durante el proceso en que es impactado por el chorro de arena.

Para llevar a cabo el estudio con este tipo de superficie, se contó con 2 difusores de vidrio esmerilado Thorlabs, cuyos valores de grano fueron 120 y 1500, para comprender la influencia de este parámetro en el resultado obtenido. Ambas superficies de vidrio

óptico de borosilicato N-BK7, tienen un espesor de 2 (mm) y dimensiones 100 (mm) x 100 (mm).

El montaje utilizado se ilustra en la figura 3.6, el cual consiste de la misma cubeta usada para el estudio de iluminación lateral, sólo con la diferencia de que en vez de usar un vidrio transparente incoloro, se utiliza el vidrio esmerilado, de tal forma que la cara lisa se encuentra en contacto con el agua, ya que si es ubicado al revés, el agua al tener contacto con la cara esmerilada impide que se logre el efecto traslucido, lo que no permite la proyección en su superficie. Otra diferencia respecto al montaje anterior radica en la iluminación utilizada, ya que en este caso la fuente se ubicó sobre la cubeta y no a un costado de esta.

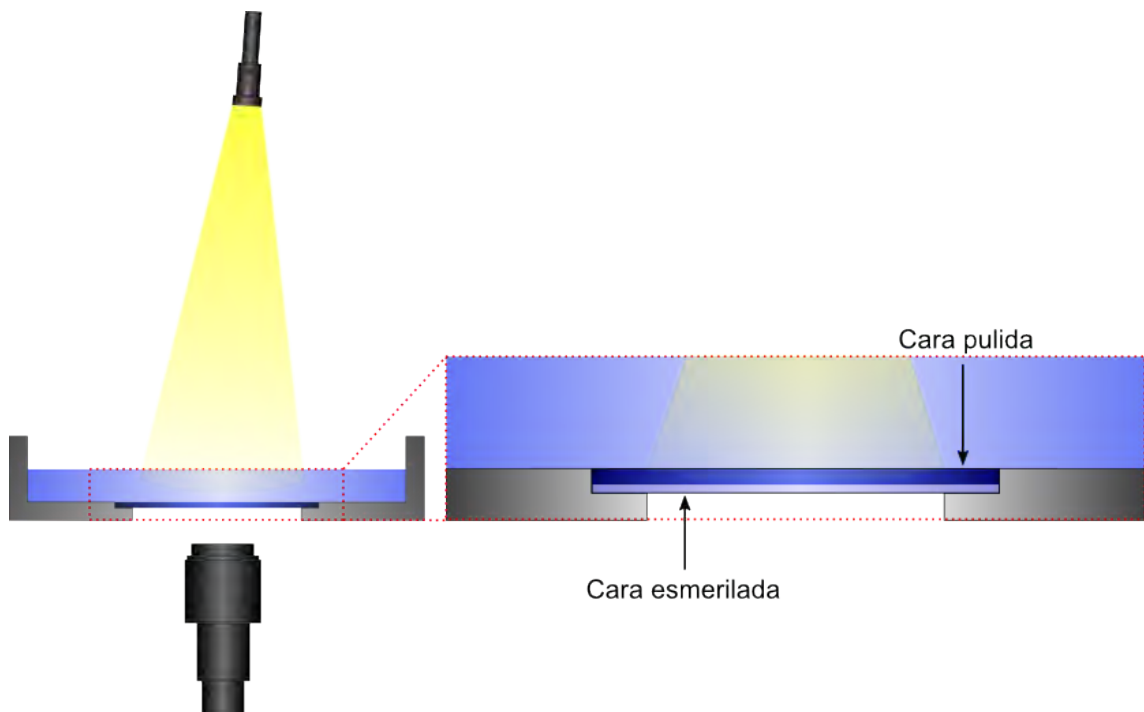


Figura 3.6: Montaje experimental utilizado para estudiar la observación de arrugas mediante vidrios esmerilados Thorlabs. Se realiza un acercamiento a la zona donde se encuentra ubicado el vidrio, de tal forma que permita ilustrar la posición correcta, es decir, la cara esmerilada se ubica abajo, en contacto con la cubeta.

Los resultados obtenidos al utilizar ambos tipos de vidrios se ilustran en la figura 3.7, de la cual se observa en primera instancia, que los bordes de la película se aprecian con mayor definición o detalle en el caso del vidrio con un tamaño de grano más fino (1500), siendo prácticamente imposible de identificar en el caso del grano más grueso (120). Por otro lado, al centrar la atención en el patrón de arrugas, este también se aprecia con mayor definición para el caso del vidrio con un tamaño de grano más fino.

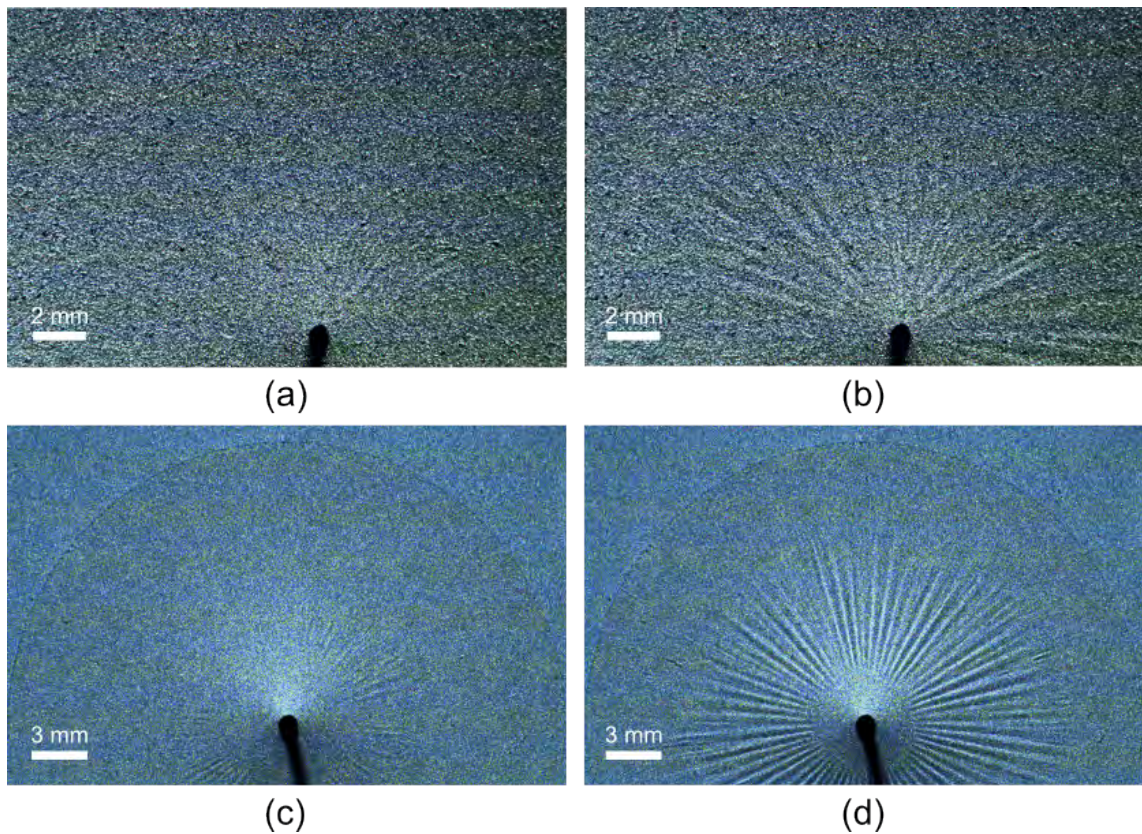


Figura 3.7: Comparación al utilizar 2 vidrios con diferente tamaño de grano. Para el caso en que se indenta una película de espesor $t = 291,3$ (nm), radio $R = 9,5$ (mm) y se utiliza para su observación un vidrio esmerilado Thorlabs 120 Grit, los estados iniciales están ilustrados en (a), mientras los estados desarrollados en (b). Por otro lado, al indentar una película de espesor $t = 210$ (nm), radio $R = 13,5$ (mm) y se utiliza para su observación un vidrio esmerilado Thorlabs 1500 Grit, los estados iniciales están ilustrados en (c), mientras los estados desarrollados en (d).

Estos resultados en comparación a los obtenidos al utilizar iluminación lateral,

muestran que existe una mejora considerable, en términos del sector angular de visión, el cual aumenta a valores sobre los 180° , permitiendo de esta forma observar lo que ocurre en más de la mitad de la película. Por otro lado, se aprecia que en términos de homogeneidad de la iluminación utilizada, esta también mejoró de forma considerable, permitiendo observar los estados iniciales de indentación con claridad, sólo existiendo una zona brillante alrededor del indentador que crece a medida que éste sigue desplazándose sobre la película. Efecto óptico que satura el sector que rodea al indentador, afectando la definición del patrón de arrugas en dicho sector, debido a posibles reflejos sobre el vidrio que se acentúan en dicho sector por el doblamiento de la película.

3.1.3.2. Película de Retro-Proyección

Una película de retro-proyección, es una película de vinilo autoadhesivo flexible de $100\ (\mu\text{m})$ de espesor, diseñada con una tecnología basada en la concentración de luz a través de micro esferas de cristal, y una capa negra que absorbe la luz ambiental, como se ilustra en la figura 3.8. Permitiendo de esta forma una excelente visibilidad, luminosidad y alto contraste, inclusive en entornos muy iluminados.

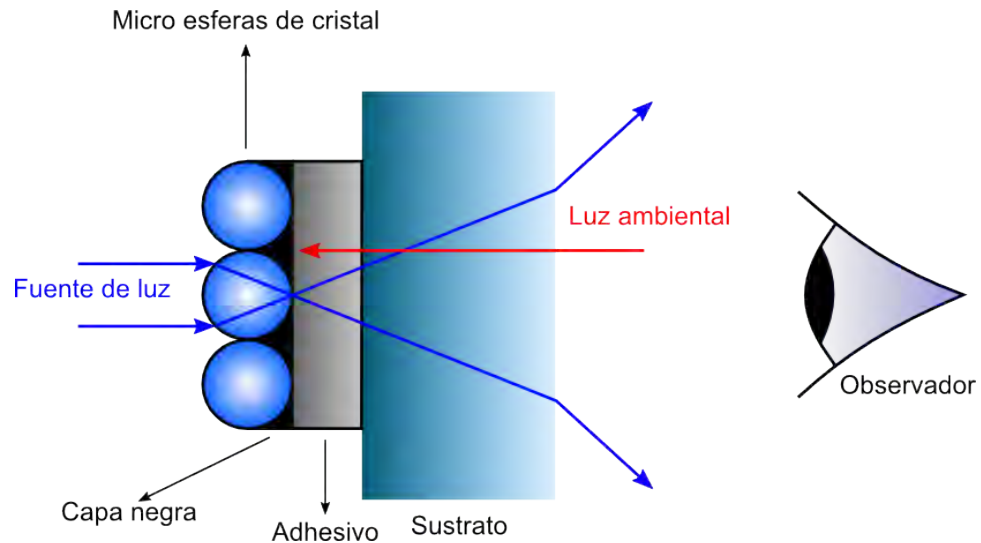


Figura 3.8: Esquema del funcionamiento de una película de retro-proyección. Donde la luz proveniente de la fuente de iluminación es concentrada por medio de millones de micro esferas de cristal, mientras la iluminación ambiental es absorbida por una capa negra ubicada entre las micro esferas y la capa de adhesivo, donde esta última se encuentra en contacto con el sustrato transparente que se desea utilizar, para este caso vidrio BK7 Corning[®] de 1 (mm) de espesor. Por lo tanto, el observador ubicado en el lado opuesto a la fuente de iluminación ve proyectada la imagen en la superficie del sustrato, como si se tratara de una pantalla.

La observación del patrón de arrugas mediante la técnica de retro-proyección, se llevó a cabo utilizando el montaje diseñado para el estudio de los vidrios esmerilados Thorlabs, con la diferencia que en el fondo de la cubeta en vez de ocupar un vidrio esmerilado como superficie, se ubica un vidrio BK7 transparente e incoloro, en el que se adhirió una lámina de retro-proyección ProFilm DUAL sobre su cara superior (cara en contacto con el agua). La cual, es una lámina de color marfil, en que su estructura integra una capa reflectante específica en laminado óptico, de tal forma que permite una visión de la imagen proyectada en las dos caras de la pantalla al mismo instante. Su tecnología se basa en la difusión, en donde la luz se dispersa en la superficie de la pantalla, creando una imagen brillante y regular, obteniendo valores de ganancia cercanos a 6. Además, según las especificaciones técnicas [24], se cuenta con una transmitancia de 72 %, una

dispersión del 98 % (Haze), y un contraste de 200:1, es decir, el blanco es 200 veces más brillante que el negro. Los resultados obtenidos con este sistema en 2 estados diferentes de indentación, se ilustran en la figura 3.9.

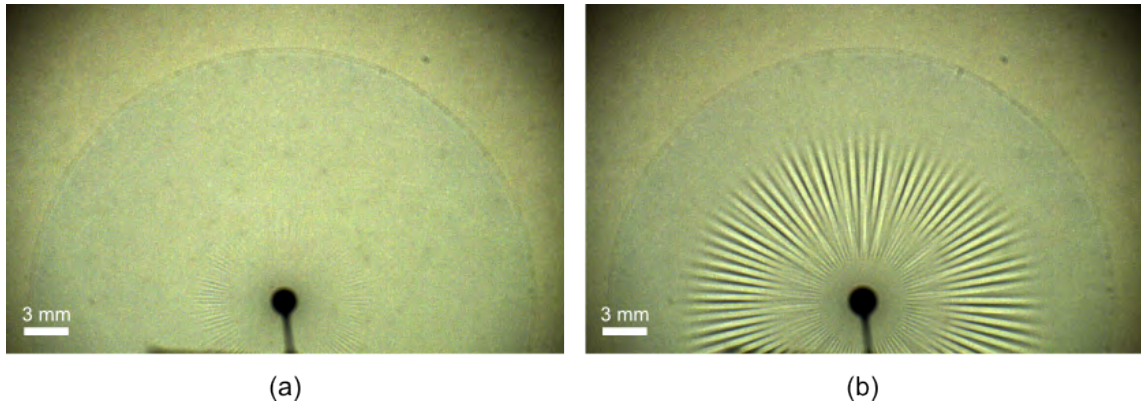


Figura 3.9: Indentación de una película de espesor $t = 124,5$ (nm) y radio $R = 15$ (mm) a una velocidad de 0,04 (mm/s). (a) Patrón de arrugas observado en estados iniciales de indentación, $\delta = 273$ (μm). (b) A medida que el indentador sigue penetrando en la película, $\delta = 367$ (μm), se observan estados donde el patrón de arrugas se ve aún más desarrollado.

De la figura 3.9, se aprecia que el sector angular de visión es superior a 180° , al igual que para el caso de usar un vidrio esmerilado. Sin embargo, en términos de iluminación, se tiene que esta es homogénea en todo el sector angular de visión, no observando el brillo central presente al utilizar un vidrio esmerilado. Además, la definición tanto de las arrugas como del borde de la película es mayor, lo cual facilita la identificación del patrón de arrugas durante el procesamiento de imágenes. Por otro lado, si estos resultados son comparados con los obtenidos en [13], se aprecian con claridad las ventajas del método de retroproyección, ya que el sector angular de visión es mucho mayor, prácticamente más del doble, y la iluminación de la película es homogénea en todo el sector de observación. Por lo tanto, para el estudio de los patrones de arrugas generados al indentar una película ultradelgada, se decidió utilizar la técnica de retroproyección como método de iluminación-observación, y como medio material una lámina de retroproyección ProFilm DUAL.

3.1.4. Fuente de iluminación

Como fuente de iluminación, se utilizó una linterna led Fenix™ TK15, cuya intensidad máxima es de 15.900 (cd), un flujo luminoso que va desde los 6 (lm) a los 400 (lm), dividido en 4 modos de iluminación, y un alcance máximo de 252 (m).

Para controlar que la intensidad de la linterna no sature el sensor CCD de la cámara, se utilizaron 2 filtros polarizadores circulares Slim Haida, ubicados uno sobre otro, frente el lente de la cámara, de tal forma que si uno de ellos se rota en 180° respecto al otro, bloquea el paso de luz. Lo cual permite además de regular el paso de luz, eliminar reflejos producidos sobre superficies como agua y cristal.

3.1.4.1. Altura e inclinación

La iluminación mediante este modelo de linterna, permite obtener un haz de luz que no diverge de forma considerable, es decir, los rayos que conforman el haz pueden ser considerados prácticamente paralelos, como lo es la luz que llega desde el Sol a la Tierra. Por lo que la linterna se ubicó lo más retirado al plano de proyección posible, lo cual para este caso fue de 1,5 (m), distancia comprendida desde la superficie donde se encuentra adherida la lámina retroproyectora hasta la linterna, como se ilustra en la figura 3.10.

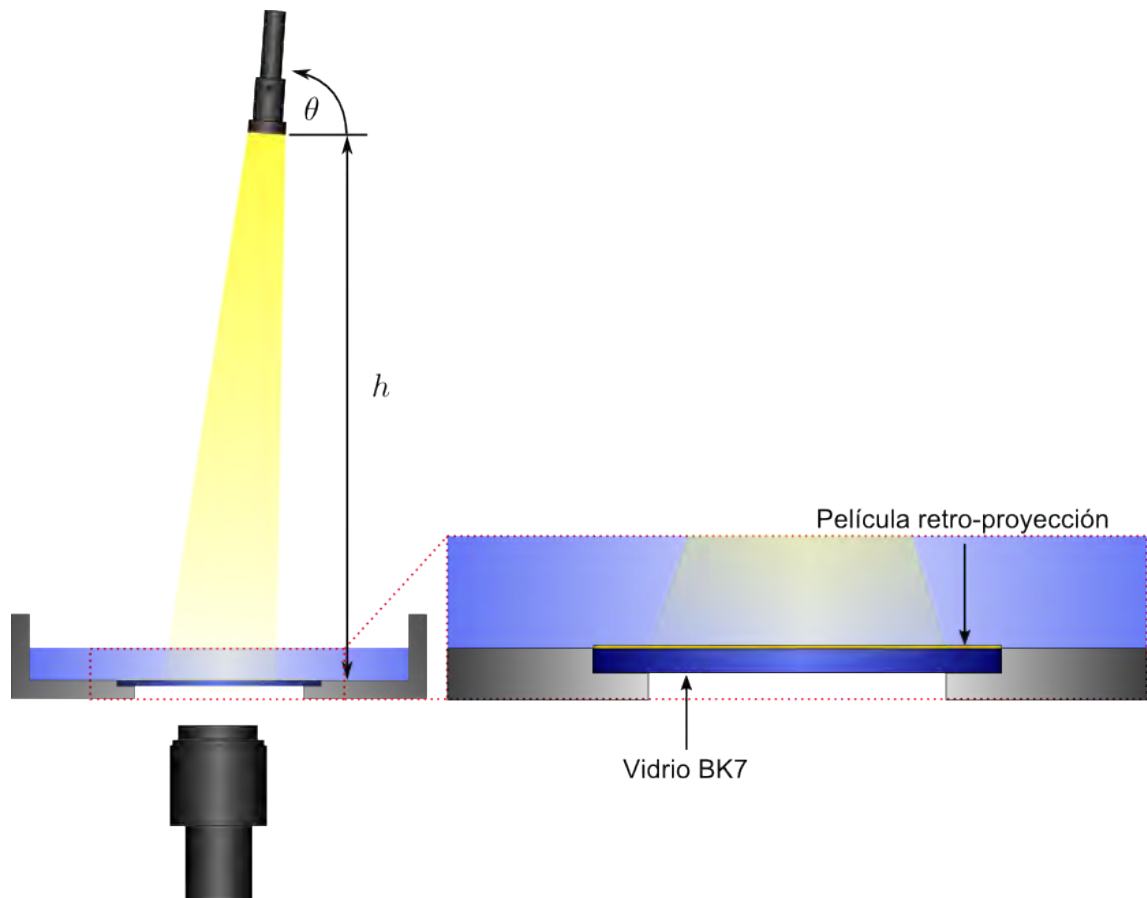


Figura 3.10: Ubicación de la fuente de iluminación, donde h es la distancia comprendida entre la superficie de retroproyección y la linterna, mientras que θ es el ángulo de inclinación de la linterna respecto a la horizontal. Además se ilustra la ubicación en que debe adherida la película de retro-proyección sobre el vidrio.

La idea es ubicar la linterna de forma paralela respecto al indentador, para de esta forma evitar cambios en la forma de la sombra proyectada. Sin embargo, el máximo paralelismo es imposible, ya que para ese caso la fuente de iluminación debe ubicarse sobre el indentador, lo cual no es factible, debido a la proyección de la sombra correspondiente a la parte superior del montaje, sobre la película. Impidiendo observar la punta del indentador, lo cual técnicamente se traduce en impedir centrar correctamente el indentador respecto a la película. Por lo tanto, la fuente de iluminación se inclina lo

menos posible, de forma tal que permita observar con claridad la punta del indentador, evitar las sombras de este sobre el centro de la película, y alcanzar un sector angular mayor a 180° . Obteniendo para ello un ángulo de inclinación de $\theta = 80^\circ$ respecto a la horizontal.

3.1.5. Nivel óptimo de agua

El sistema de observación-iluminación utilizado, al basarse en el hecho de que cualquier alteración en la superficie de la película produce un cambio en la dirección de los rayos que alcanzan la lámina retroproyectora, traduciéndose en sectores brillantes (interferencia constructiva) y sectores oscuros (interferencia destructiva), el nivel de agua debería pasar a ser un parámetro relevante al momento de observar el patrón de arrugas generado. Por lo que para estudiar el efecto de dicho parámetro, se hizo flotar una película de espesor $t = 190$ (nm) y radio $R = 15$ (mm), sobre un nivel inicial de agua $h = 34$ (mm), el cual fue reducido hasta alcanzar $h = 15$ (mm). Donde, para cada nivel de agua se realizó una pequeña indentación $\delta = 300$ (μm), de forma tal de no dañar permanentemente la película y así afectar la forma del patrón de arrugas en indentaciones posteriores, los resultados son ilustrados en la figura 3.11.

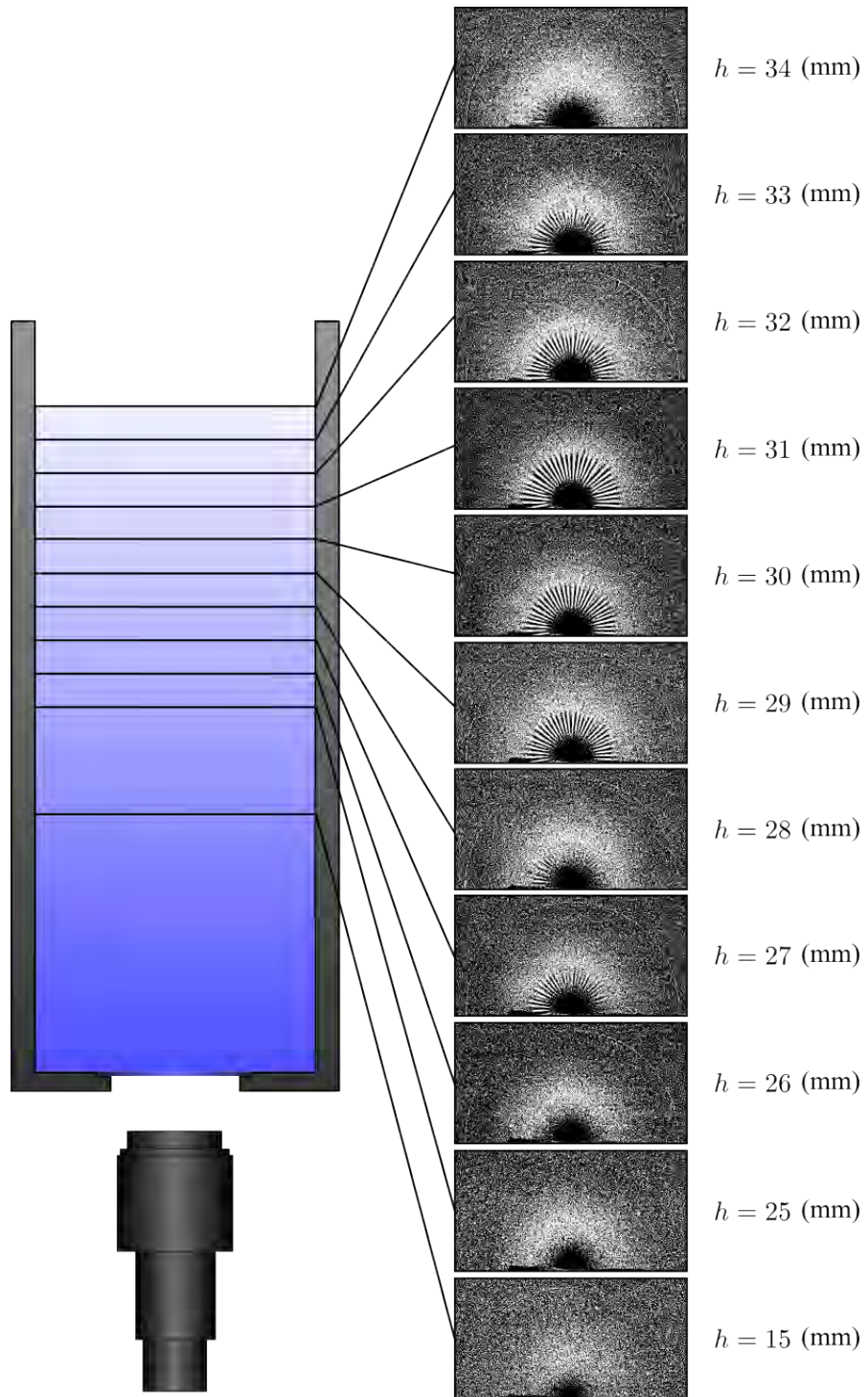


Figura 3.11: Barrido en el nivel de agua contenida en la cubeta, desde $h = 34$ (mm) hasta $h = 15$ (mm), para un desplazamiento $\delta_c^{34mm} = 181$ (μm), donde cada imagen representa el patrón de arrugas obtenido para dicho desplazamiento. Apreciando la existencia de un nivel en particular, para el cual las arrugas se logran ver con mayor claridad y definición.

De acuerdo a la figura 3.11, existe un nivel óptimo de agua para el cual, las arrugas se aprecian con mayor definición y claridad, siendo este el nivel para $h = 31$ (mm). En otras palabras, el sistema posee una mayor sensibilidad en la observación del surgimiento de arrugas para un nivel de agua $h = 31$ (mm). El proceso para su determinación consistió en tomar como referencia la fotografía donde surgen las primeras arrugas (umbral) para el nivel de agua $h = 34$ (mm), el valor de desplazamiento medido desde el momento en que el indentador toca la película hasta que surgen las arrugas (ver sección 3.2.3 para mayor detalle) corresponde al valor de referencia a comparar $\delta_c^{34mm} = 181$ (μm). Posteriormente, a medida que se redujo el volumen de agua, para cada nivel establecido se seleccionó la fotografía correspondiente al valor de desplazamiento más cercano al valor de referencia. Estos resultados hacen suponer que el sistema óptico presenta un plano focal en $h = 31$ (mm), ya que para valores superiores o inferiores a dicho nivel los patrones de arrugas no se observan con claridad, es decir, la imagen proyectada se encuentra fuera de foco. Esto trae consigo fijar la distancia entre la cámara y la superficie de retroproyección a un valor de 12,4 (cm), ya que se enfoca la superficie de retroproyección y no la película en cuestión.

Debido a que en el nivel óptimo y para un desplazamiento $\delta_c^{34mm} = 181$ (μm) las arrugas se encuentran muy desarrolladas, surge el interés de conocer la dependencia del momento en que se produce la inestabilidad δ_c con el nivel de agua utilizado durante la indentación. Los resultados para ello son ilustrados en la figura 3.12.

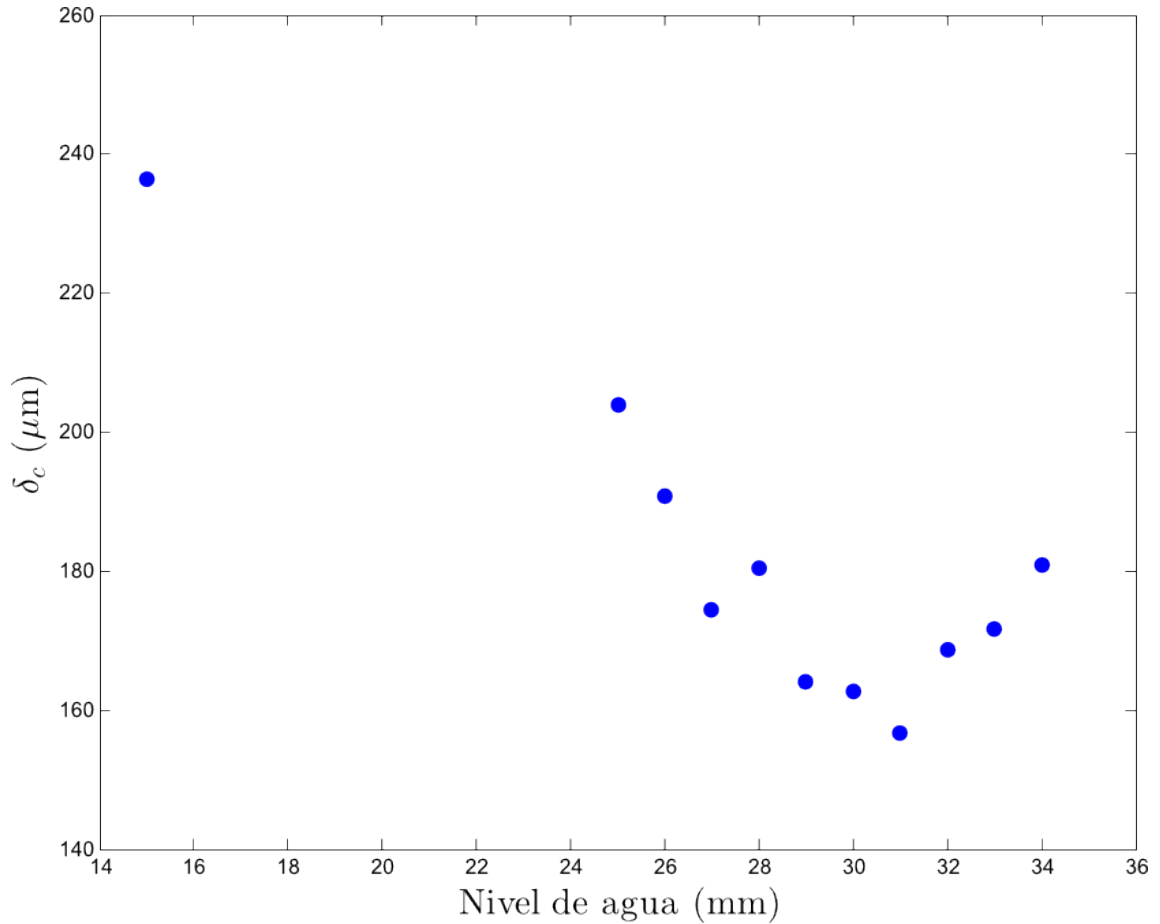


Figura 3.12: Comportamiento del valor de δ_c en función del nivel de agua utilizado durante la indentación.

De acuerdo a la figura 3.12, el nivel de agua $h = 31$ (mm) corresponde a un valor mínimo de la curva que describe el comportamiento de δ_c en función del nivel de agua. Es decir, para dicho nivel, el surgimiento de arrugas se adelanta a lo observado en otros niveles. Lo cual concuerda con la idea de que dicho valor corresponde al plano focal del sistema, ya que fuera del valor óptimo (foco) la imagen no se forma sobre la lámina de retroproyección y por ende no se observa el patrón de arrugas, aunque este realmente se encuentre presente en la película indentada. En conclusión, el sistema es altamente sensible para un nivel de agua $h = 31$ (mm), fuera del cual dicha sensibilidad decae, acentuándose en valores extremos como es el caso de $h = 15$ (mm), donde las arrugas

comienzan a observarse 79 (μm) después de haber sido detectadas en un nivel de $h = 31$ (mm).

3.2. Metodología experimental

La metodología experimental llevada a cabo, se centra en la descripción de los procesos realizados tanto antes, durante y después de un ensayo de indentación. Dando a conocer las dificultades técnicas y su resolución, surgidas durante el transcurso del desarrollo final del montaje experimental utilizado.

3.2.1. Corte y flotación de la película

Antes de llevar a cabo un ensayo de indentación, es necesario que la película flote sobre un fluido, en este caso, agua destilada. Para ello se requiere de un corte, el cual permita por medio de la naturaleza hidrofílica del sustrato y el carácter hidrofóbico de la película de PS, la penetración de una capa de agua entre ellos, como se ilustra en la figura 3.13. El corte se realizó con una cuchilla COB-1 OLFA[®] adosada a un sistema de corte circular Easy-Cut (Diamond Tech International) que permite círculos desde 1/2" hasta 5". La resolución de cortar circularmente la película, se basó en la simetría axial que presenta el fenómeno en estudio, ya que las arrugas crecen a lo largo del radio de la película y el patrón es simétrico en torno al indentador.

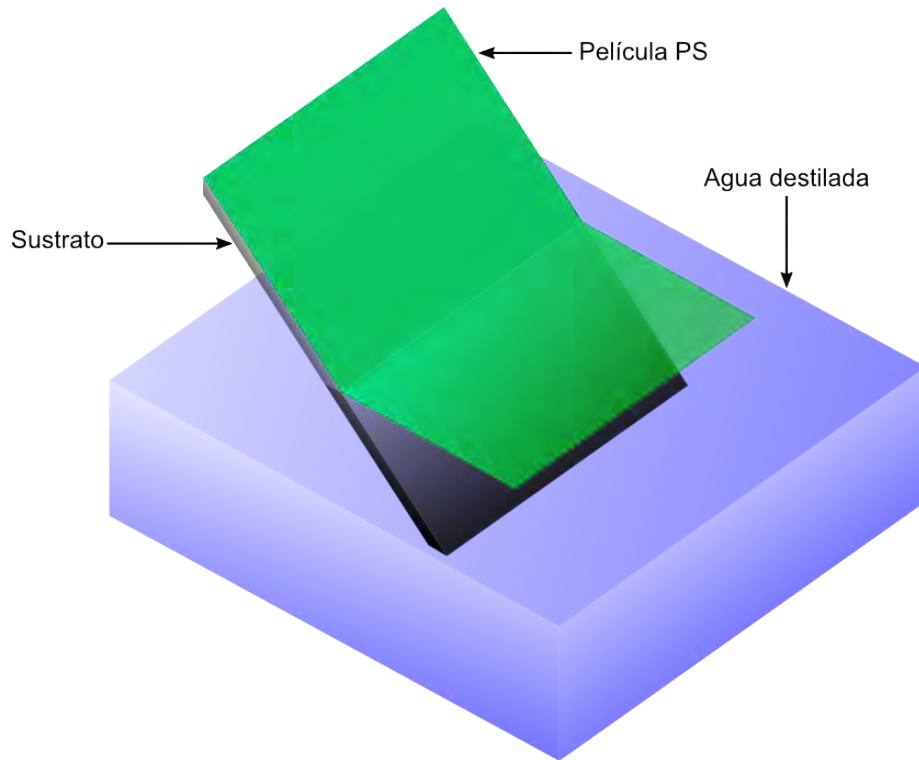


Figura 3.13: Proceso de flotación de una película de PS sobre agua destilada. Donde la presencia de un corte en la película permite que una capa de agua penetre entre ella y el sustrato.

El desprendimiento de la película dependerá de la energía de adhesión τ del sistema formado por el sustrato y la película, al ser sumergido en agua. La cual puede ser tratada como la diferencia entre la energía de superficie en el momento que ambas superficies se encuentran juntas y la energía en el momento que están separadas.

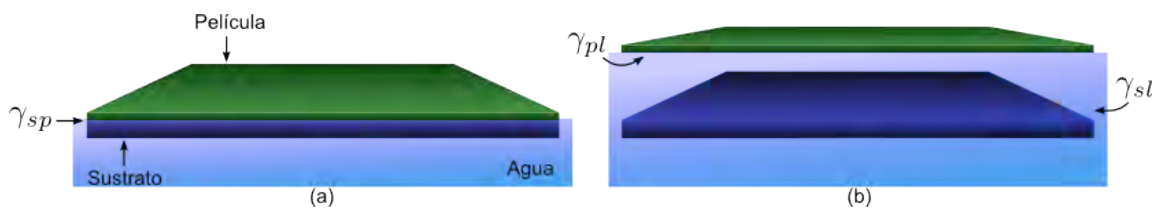


Figura 3.14: Energía de superficie para un sistema sustrato-película al ser sumergido en agua. (a) La película se encuentra adherida al sustrato. (b) La película y el sustrato se encuentran separados.

De la figura 3.14 se tiene que la energía de adhesión τ del sistema sustrato-película, puede ser representada por la expresión 3.1.

$$\tau = (\gamma_{sl} + \gamma_{pl}) - \gamma_{sp} \quad (3.1)$$

Donde γ_{sl} es la energía de superficie del sustrato con el agua, γ_{pl} es la energía de superficie de la película con el agua, mientras γ_{sp} es la energía de superficie del sustrato con la película. De acuerdo a esto, se presentan 2 regímenes posibles de adhesión:

- $\tau > 0$: Adhesión. Donde $\gamma_{sl} + \gamma_{pl} > \gamma_{sp}$
- $\tau < 0$: Separación. Donde $\gamma_{sl} + \gamma_{pl} < \gamma_{sp}$

Para el caso en que el sustrato corresponde a vidrio, la energía de superficie de ambas superficies juntas (γ_{sp}) es mayor que la energía de las superficies separadas en agua. Por lo que obedece al régimen de separación, provocando que las superficies se separen al momento de ser sumergidas en agua.

3.2.2. Tensión superficial

Debido a que el sistema observación-iluminación, se basa en el comportamiento e interacción de una película con la superficie del fluido sobre la cual flota, es fundamental conocer el valor de tensión superficial correspondiente. Para ello, se utilizó como método de medición la placa de Wilhelmy, el cual se basa en usar una placa de geometría rectangular perfectamente conocida, en este caso un cubre objeto de vidrio Globe Scientific, de largo $l = 60$ (mm) y espesor $b = 175$ (μm) (de acuerdo a lo sugerido en la norma ASTM [25]), suspendida horizontalmente de una celda de carga. El método como tal, consiste en sumergir la placa en el fluido, hasta que su lado inferior tome contacto con

la superficie del líquido. Momento en lo cual, mediante el uso de un nanoposicionador, la placa es levantada lentamente hasta que se produce el arranque (ver figura 3.15). Registrando en cada instante, tanto el valor de fuerza como posición.

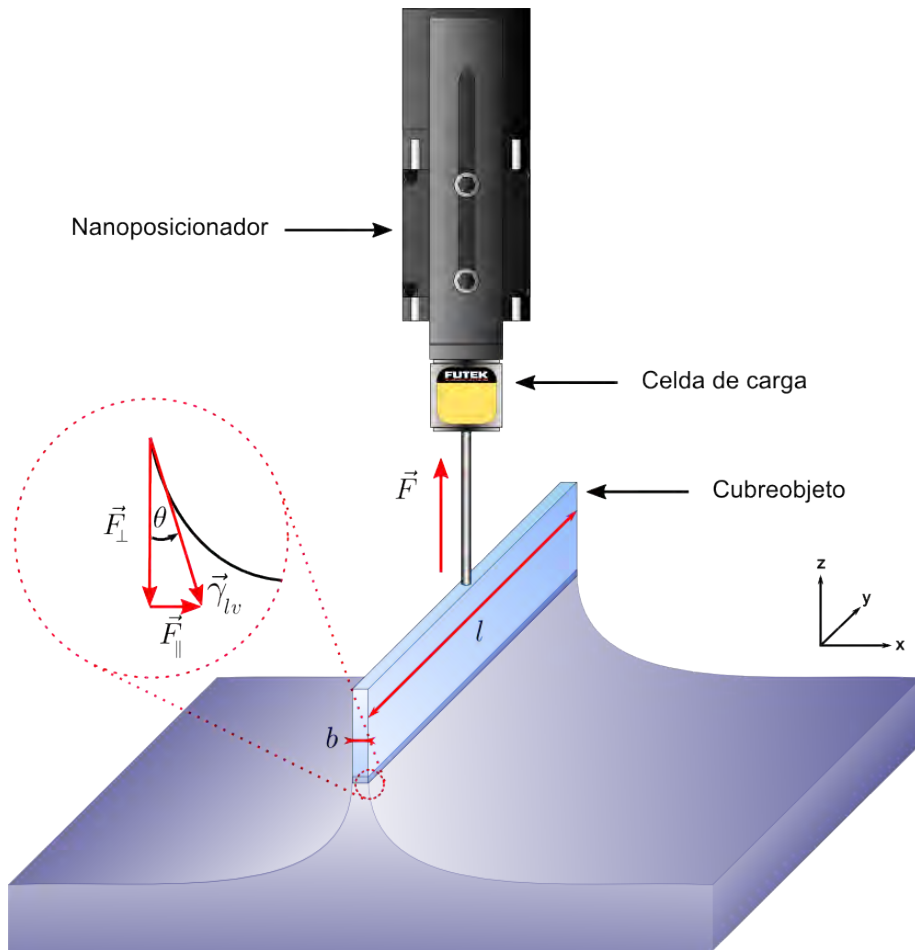


Figura 3.15: Medición de la tensión superficial de un fluido, mediante el método de la placa de Wilhelmy. El cual consta de un nanoposicionador, un cubreobjeto y una celda de carga. El proceso consiste en sumergir la placa de vidrio en el fluido y luego elevarla lentamente, hasta el instante que se produce el arranque. Donde la magnitud de fuerza, es proporcional al perímetro mojado de la placa y a la tensión superficial.

De acuerdo a la figura 3.15, en el instante que ocurre el arranque de la placa, un balance de fuerzas en el eje z , muestra que la tensión superficial está dada por la siguiente expresión:

$$\gamma_{lv} = \frac{F}{2(b + l) \cos \theta} \quad (3.2)$$

Donde γ_{lv} corresponde a la tensión de superficie liquido-vapor, y F a la fuerza de levantamiento; mientras l es el largo de la placa, b el espesor y θ es el ángulo de contacto entre el líquido y la placa de vidrio. En la práctica, el ángulo de contacto no fue medido, en su lugar se supuso una humectación completa, por lo que $\theta = 0$. Por otro lado, el desplazamiento de la placa y el registro de la fuerza se llevaron a cabo por medio de un nanoposicionador Thorlabs y una celda de carga Futek, respectivamente. Escogiendo para ello una velocidad constante de desplazamiento de 1 (mm/s).

3.2.2.1. Agentes contaminantes

Debido a que la tensión superficial de un líquido disminuye producto de la contaminación ambiental a la cual se encuentra expuesto [26], fue necesario conocer como el ambiente normal de trabajo afecta la tensión superficial del agua destilada sobre la cual flotan las películas al ser indentadas. Para lo cual se midió la tensión superficial durante aproximadamente 2 horas al aplicar diferentes tipos de agentes contaminantes, como se ilustra en la figura 3.16. Donde la curva azul representa el comportamiento de la tensión del agua destilada contenida en la cubeta limpiada de forma previa, mientras que la curva magenta representa la tensión del agua contenida en la misma cubeta, pero con la diferencia de que no fue previamente limpiada, sino que fue utilizada como de costumbre. En la figura se aprecia que la variación en el valor de tensión en ambas curvas no es tan pronunciado, siendo tan solo de un 3,2% para el caso de la cubeta limpia y de un 9,4% para el caso en que no fue limpiada de forma previa. Ahora, si ambos resultados son comparados entre sí, se aprecia claramente que existe un descenso considerable en el valor de tensión tan solo al no limpiar previamente la cubeta, siendo una caída aproximada de un 24% respecto al valor de tensión superficial medida al trabajar con una cubeta limpia, lo cual nos indica lo influyente del ambiente en el valor de tensión

superficial del fluido expuesto.

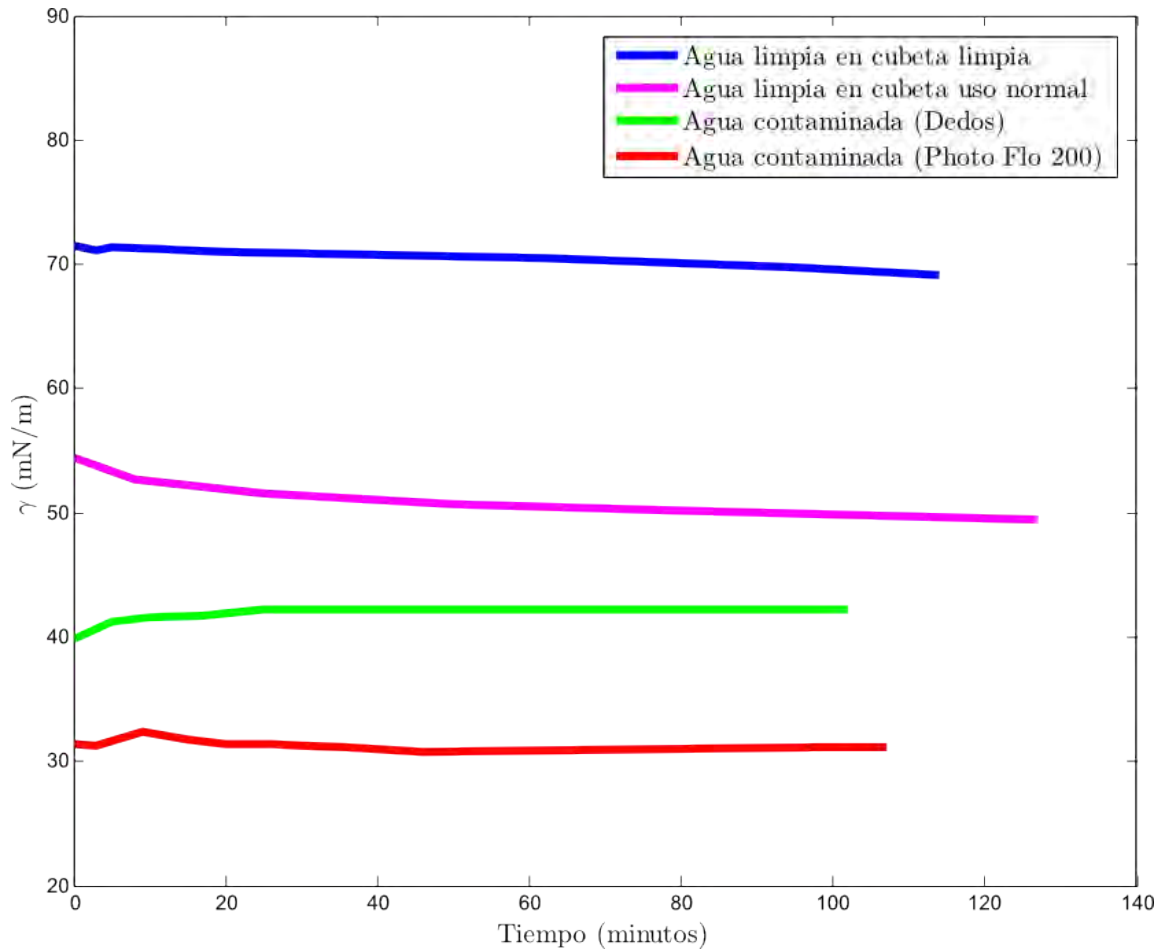


Figura 3.16: Cambio en el valor de la tensión superficial debido a diferentes tipos de agentes contaminantes.

Durante un ensayo de indentación existen momentos en que la manipulación de las muestras se realiza a mano descubierta, por ejemplo: despegar la película del sustrato para que esta flote sobre el fluido. Por lo que fue necesario corroborar si este hecho afecta en el valor de tensión superficial. Para lo cual, se sumergieron los dedos durante aproximadamente 10 segundos en agua destilada y al igual que en los casos anteriores se registró la tensión durante aproximadamente 2 horas, los resultados son representados por la curva de color verde en la figura 3.16, que al ser comparada con los

valores obtenidos para el agua contenida en una cubeta limpia (curva azul), se aprecia un descenso significativo de aproximadamente un 44 %.

Ahora, como es más simple trabajar con un medio contaminado que con uno perfectamente limpio, debido a la influencia del ambiente y los métodos de trabajo, se buscó un agente contaminante que pueda bajar aún más el valor de tensión superficial, ante lo cual se decidió probar Photo Flo 200, el cual es una solución surfactante utilizada en fotografía durante el proceso de revelado, que permite disminuir la tensión superficial del agua. Al igual que para el caso de los estudios anteriormente mencionados, se midió la tensión superficial durante casi 2 horas en una mezcla compuesta de agua y Photo Flo 200, en una proporción de 200:1, respectivamente. Los resultados son representados por la curva roja, de la cual se desprende que el valor de tensión superficial disminuye aún más que para el caso en que el agente contaminante son los dedos, experimentando un descenso de 56 % respecto al valor registrado cuando se utilizó una cubeta limpia.

De acuerdo a los resultados presentados se pudo concluir que las condiciones de trabajo influyen considerablemente en el valor de tensión superficial registrado y por lo tanto deben ser tomadas en cuenta al momento de realizar un ensayo de indentación.

3.2.3. Identificación del punto de contacto indentador-película

Identificar el momento exacto en que el indentador toca la película, es un problema experimental complejo de resolver, donde la dificultad radica en que gráficamente no se aprecia un cambio significativo en el valor de fuerza, debido al ruido de la señal asociada a la incertidumbre de la celda de carga, como se aprecia en la figura 3.17.a. Debido a lo cual se decidió aprovechar las ventajas que presenta el montaje de retro-proyección, suponiendo para ello que el instante en que se produce el contacto, el indentador deforma la película, y consigo la superficie del agua, provocando un cambio en la dirección de la luz, y por ende una alteración en la imagen correspondiente. Para verificar esta

suposición, se realizó un ensayo de indentación sobre una película de espesor $t = 205,6$ (nm) y un radio de $R = 12,5$ (mm), donde los resultados obtenidos se ilustran en la figura 3.17.

Producto que la velocidad con que se desplazó el indentador fue de 0,03 (mm/s), y la adquisición de la cámara fue configurada en 30 fotos por segundo, la distancia comprendida entre dos fotos consecutivas fue de aproximadamente 0,9 (μm), valor que a su vez corresponde a la resolución del método en cuestión. Esta pequeña deformación, que a simple vista no se aprecia como un cambio significativo en la secuencia de fotos. Puede ser apreciada de mejor forma en la figura 3.17, donde (c) corresponde la foto en que el indentador toca la película, mientras (b) y (d) representan una distancia de aproximadamente 18 (μm) antes y después del contacto, respectivamente. Ahora si estas fotos son procesadas, de tal forma que a cada una de ellas se le sustrae la primera foto del ensayo, es decir, una en que el indentador no ha tocado la película, se observa un cambio alrededor de este, representado como una mancha negra en la figura 3.17.f, que crece a medida que el indentador sigue desplazándose (ver figura 3.17.g). De acuerdo a lo cual, en la curva de fuerza en función del desplazamiento, el círculo de color rojo corresponde a la foto en que se lleva a cabo el contacto (c), el \triangleleft corresponde a la foto previa (b) y \triangleright a la foto después del contacto (d).

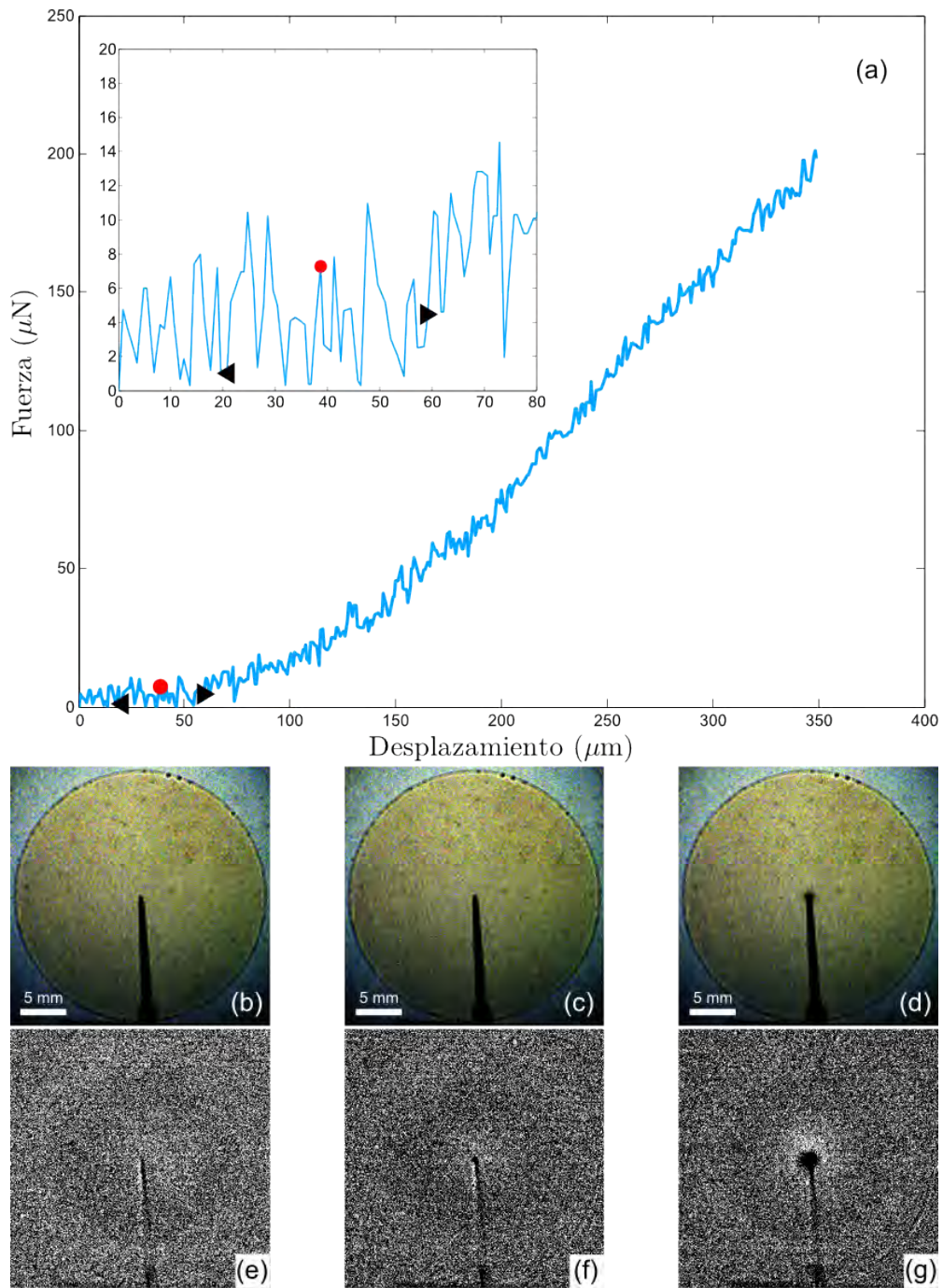


Figura 3.17: Identificación del momento en que el indentador tiene contacto con una película de espesor $t = 205,6$ (nm) y $R = 12,5$ (mm) de radio. (a) De acuerdo a la fuerza en función del desplazamiento, no se aprecia un cambio significativo que delate dicho contacto. Lo cual se aprecia en la secuencia de fotos originales, donde (b) corresponde al instante antes del contacto, (c) contacto, y (d) luego del contacto. Mientras que en las fotos procesadas, (e) antes del contacto, (f) contacto, y (g) luego del contacto, existe un cambio aparente, representado como una mancha alrededor del indentador.

Una vez identificado el instante en que se produce el contacto y a su vez la foto asociada a dicho momento, tanto el valor de fuerza como desplazamiento correspondientes son restados a cada uno de los datos adquiridos, de forma tal de obtener los valores corregidos. Con lo cual la curva que describe el comportamiento durante la indentación, comienza con valor nulo tanto en desplazamiento como fuerza, eliminando de esta forma el recorrido del indentador previo al contacto, cuya información no es relevante al fenómeno en estudio.

3.2.4. Centrado del indentador respecto a la película

La fragilidad de una película ultradelgada, establece la manipulación como un proceso en que la precisión es primordial, especialmente durante el centrado, donde se debe evitar provocar daños, tanto por contacto, como por adhesión a las paredes de la cubeta, pinzas u otra superficie cercana. Es por esto, que se construyó el montaje ilustrado en la figura 3.18, el cual consta de un cilindro de acrílico negro opaco, que tiene como función confinar la película, evitando de esta forma que perturbaciones en la superficie del agua que ocurran fuera del cilindro, sean transmitidas a la película, y por ende afecten la medición. El material del cilindro fue escogido con la finalidad de asegurar un ángulo de contacto con el agua de aproximadamente 90° , para de esta forma evitar la formación de un menisco, y así impedir la interacción del cilindro con el borde de la película. Además, se cuenta con 2 cabezas micrométricas 148-201 Mitutoyo, con un rango de desplazamiento de 0 - 6,5 (mm), una graduación de 0,01 (mm) y una precisión de 5 (μm), a las cuales se les acopló un extensor de acrílico en forma de L, permitiendo de esta forma desplazar el cilindro lentamente sin crear variaciones bruscas sobre la superficie del líquido, que provoquen un movimiento no deseado de la película.

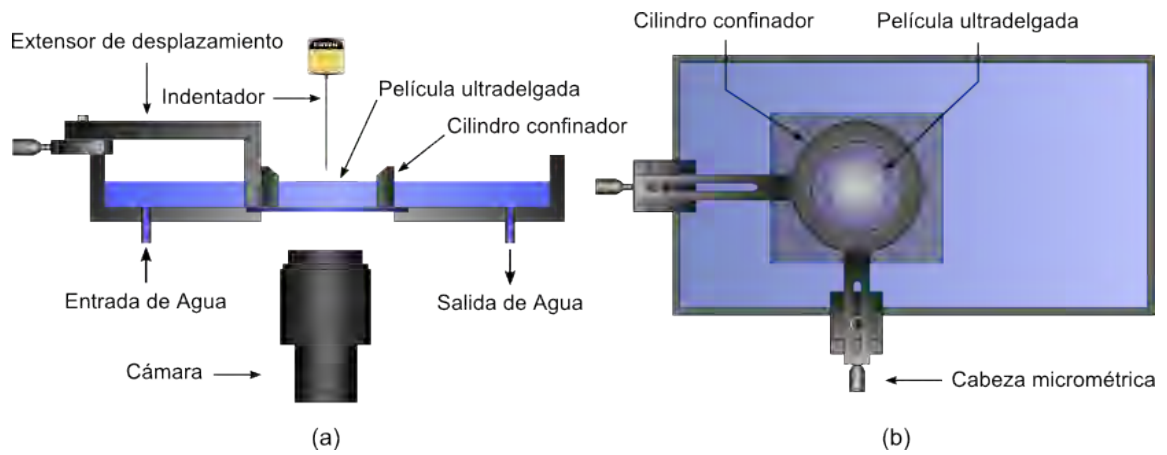


Figura 3.18: Centrado del indentador respecto a la película. (a) Corte transversal de la cubeta. (b) Vista cenital.

Una vez cortada, la muestra es introducida lentamente en la cubeta, de forma que la capa de agua que penetra entre la película y el vidrio permite un desprendimiento homogéneo de esta. Al encontrarse flotando libre sobre un nivel de agua superior a 45 (mm), el volumen de agua es reducido hasta alcanzar el nivel deseado, lo cual se realiza por medio de llaves de paso ubicadas en los desagües de la cubeta, permitiendo de esta forma tener control del caudal de agua que es retirada e ingresada. Mientras esto ocurre, la película es guiada por medio de pinzas anti magnéticas, hasta ser ubicada en el interior del cilindro de acrílico.

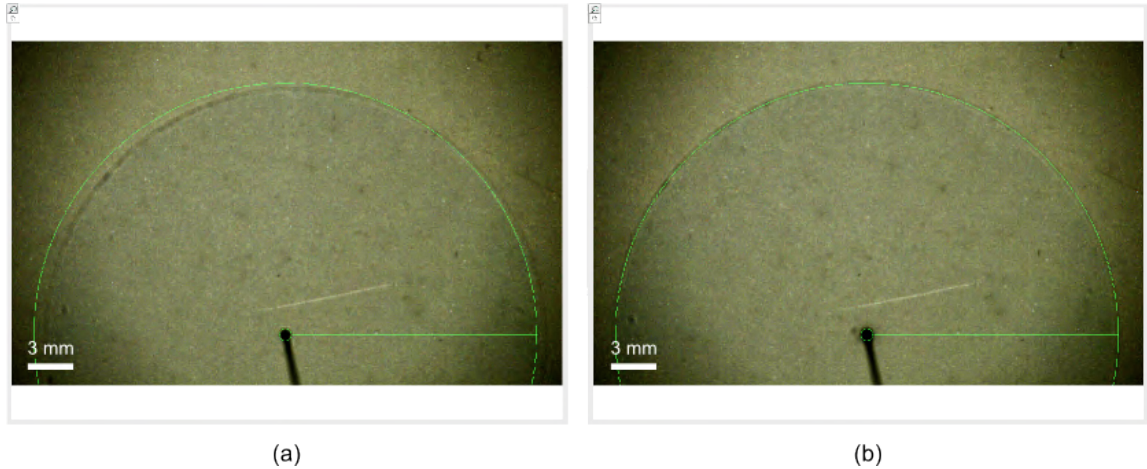


Figura 3.19: Centrado del indentador respecto a la película, utilizando para ello una herramienta de LabVIEW, representada por una circunferencia de color verde que funciona como referencia. Donde en (a) la película no coincide con la circunferencia, mientras en (b) sí lo están y por ende la película se encuentra centrada respecto al indentador.

Fijado el nivel de agua y encontrándose en el interior del cilindro, el proceso de centrado comienza con el trazado de una circunferencia en la pantalla de observación, mediante la interfaz del software LabVIEW, cuyo propósito es de actuar como referencia al observar la película. Además, permite ubicar el centro y fijar el radio de la circunferencia antes de llevar a cabo las mediciones, evitando de esta forma alterar las proporciones del sector angular observado entre ensayos. Para lo cual, en tiempo real se compara el contorno de la película con la circunferencia trazada, hasta que ambas coincidan, si esto no ocurre, se configura el zoom de la cámara y su ubicación en el plano horizontal, como se ilustra en la figura 3.19. Luego, al bajar el indentador y tener contacto con la película, se compara dicho punto con el centro de la circunferencia, si estos no coinciden, se desplaza el cilindro por medio de las cabezas micrométricas. Una vez que tanto el contorno de la película y el punto de contacto del indentador, coinciden con la circunferencia trazada, se procede a realizar el ensayo de indentación. La comprobación del centrado antes de realizar cada medición, se debe a que la película puede moverse por corrientes de aire o que el nivel de agua disminuya producto de la evaporación, cambiando la posición del

contorno de la película proyectada en relación a la circunferencia trazada, como se ilustra en la figura 3.20.

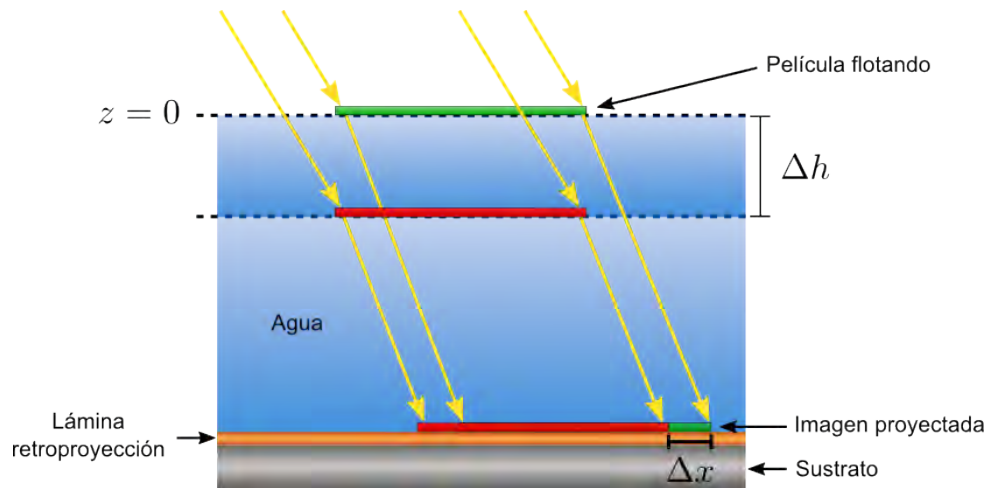


Figura 3.20: Una película flotando en un instante f_1 y ubicada en $z = 0$ proyecta una imagen (color verde) sobre la lámina de retroproyección, luego en un instante f_2 se reduce el nivel de agua en una cantidad Δh , provocando que la proyección de la imagen (color rojo) se desplace un valor Δx .

Por otro lado, de acuerdo a lo mencionado en la sección 3.1.1, un aspecto fundamental es conocer el desarrollo del patrón de arrugas en toda la extensión de la película. Es por ello que utilizando las ventajas que ofrece el método de retroproyección, se utilizó una película de $t = 205,6$ (nm) de espesor y $R = 12,5$ (mm) de radio, sobre la cual se realizaron indentaciones en diferentes lugares, de tal forma de comprobar si la ubicación del indentador es relevante en la forma y evolución del patrón de arrugas obtenido. Los resultados para un desplazamiento del indentador de $\delta = 190$ (μm) son ilustrados en la figura 3.21.

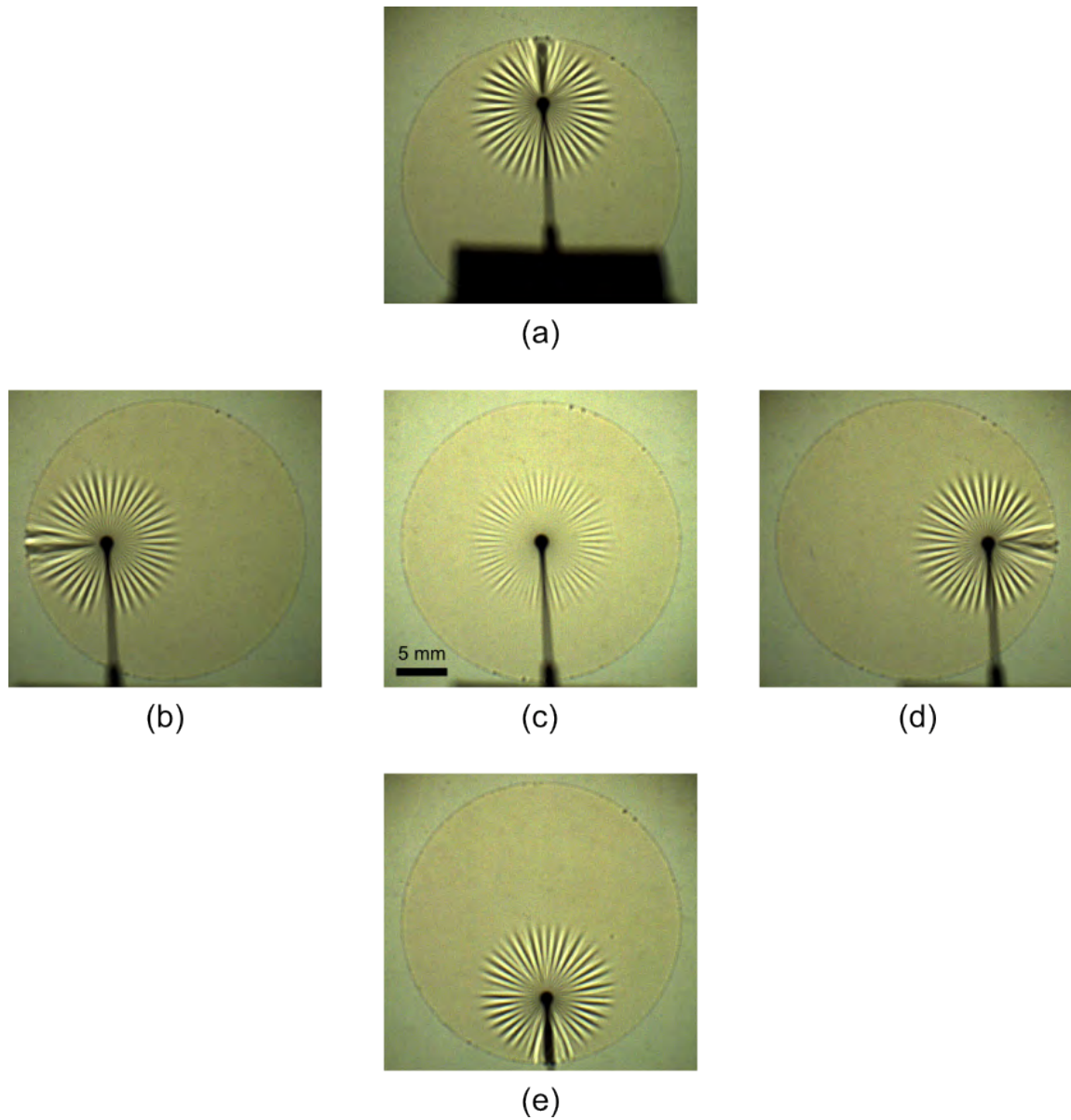


Figura 3.21: Indentación realizada sobre una película de espesor $t = 205,6$ (nm) y radio $R = 12,5$ (mm). Para un desplazamiento del indentador de $\delta = 190$ (μm) se obtuvieron los siguientes patrones de arrugas al indentar diferentes lugares de la película: en (a) se llevó a cabo a 6,05 (mm) del borde superior de la película, en (b) se realizó a 7,3 (mm) del borde izquierdo, en (c) fue en el centro, mientras en (d) se realizó a 6,2 (mm) del borde derecho, y en (e) a 5,7 (mm) del borde inferior.

De acuerdo a lo ilustrado en la figura 3.21, se aprecia que en estados iniciales de

indentación la ubicación del indentador influye directamente en la forma del patrón de arrugas resultante. A simple vista, en los puntos donde se indentó cerca del contorno de la película, las arrugas alcanzaron rápidamente el borde, aunque sólo el sector del patrón más próximo a él. Mientras al indentar en el centro, las arrugas no alcanzan el borde de la película en ninguna dirección. Al examinar con mayor detenimiento cada uno de los patrones, se tiene que el número de arrugas disminuye desde 53 en el centro de la película a 35 cerca de los bordes. En relación al largo de las arrugas se aprecia que las de mayor longitud se encuentran en los patrones cercanos al borde de la película, lo que trae consigo diferencias en la forma del patrón, siendo perfectamente circular al indentar en el centro y ovalado al indentar cerca de los bordes de la película.

Ahora, si el indentador sigue avanzando hasta alcanzar una distancia de $\delta = 310$ (μm) (ver figura 3.22), se aprecia que al indentar en el centro, las arrugas invaden por completo la película y alcanzan el borde en cada punto de su perímetro. Sin embargo, al indentar en sectores cercanos al borde, las arrugas sólo lo alcanzan en la zona del patrón más cercana al borde de la película.

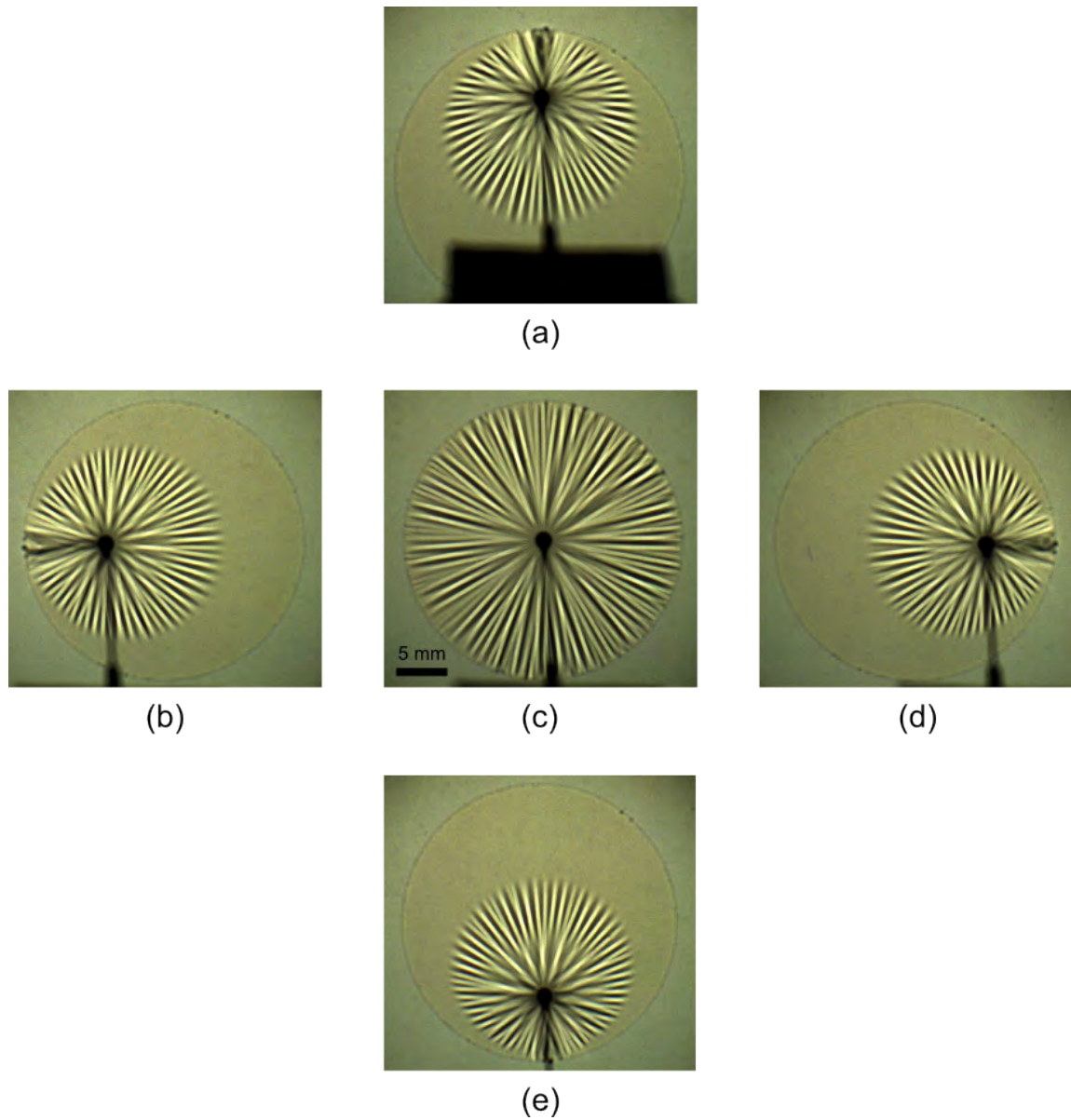


Figura 3.22: Evolución del patrón de arrugas al seguir indentando la película de espesor $t = 205,6$ (nm) y radio $R = 12,5$ (mm), hasta alcanzar un desplazamiento $\delta = 310$ (μm). Donde en (a) la indentación se llevó a cabo a $6,05$ (mm) del borde superior de la película, en (b) se realizó a $7,3$ (mm) del borde izquierdo, en (c) fue en el centro, mientras en (d) se realizó a $6,2$ (mm) del borde derecho, y en (e) a $5,7$ (mm) del borde inferior.

En relación a lo observado en este estudio, se puede concluir que la forma del patrón

de arrugas observado, depende del lugar donde se lleva a cabo la indentación, ya que su ubicación influye tanto en el número como en el largo de las arrugas. Por lo tanto, el centrado del indentador respecto a la película, es un aspecto de relevante importancia que debe ser considerado al momento de realizar una indentación.

Ahora, para estudiar el fenómeno en relación al comportamiento de la fuerza, se realizó un barrido de la posición del indentador a lo largo de la línea central de la película, partiendo desde el centro y terminando en el borde. Los resultados son ilustrados en la figura 3.23, donde el parámetro d corresponde a la distancia medida desde el centro a la posición del indentador.

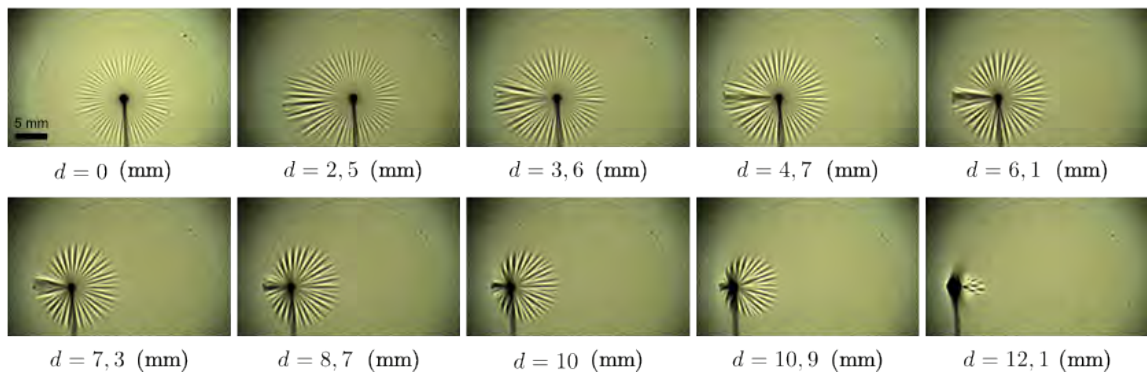
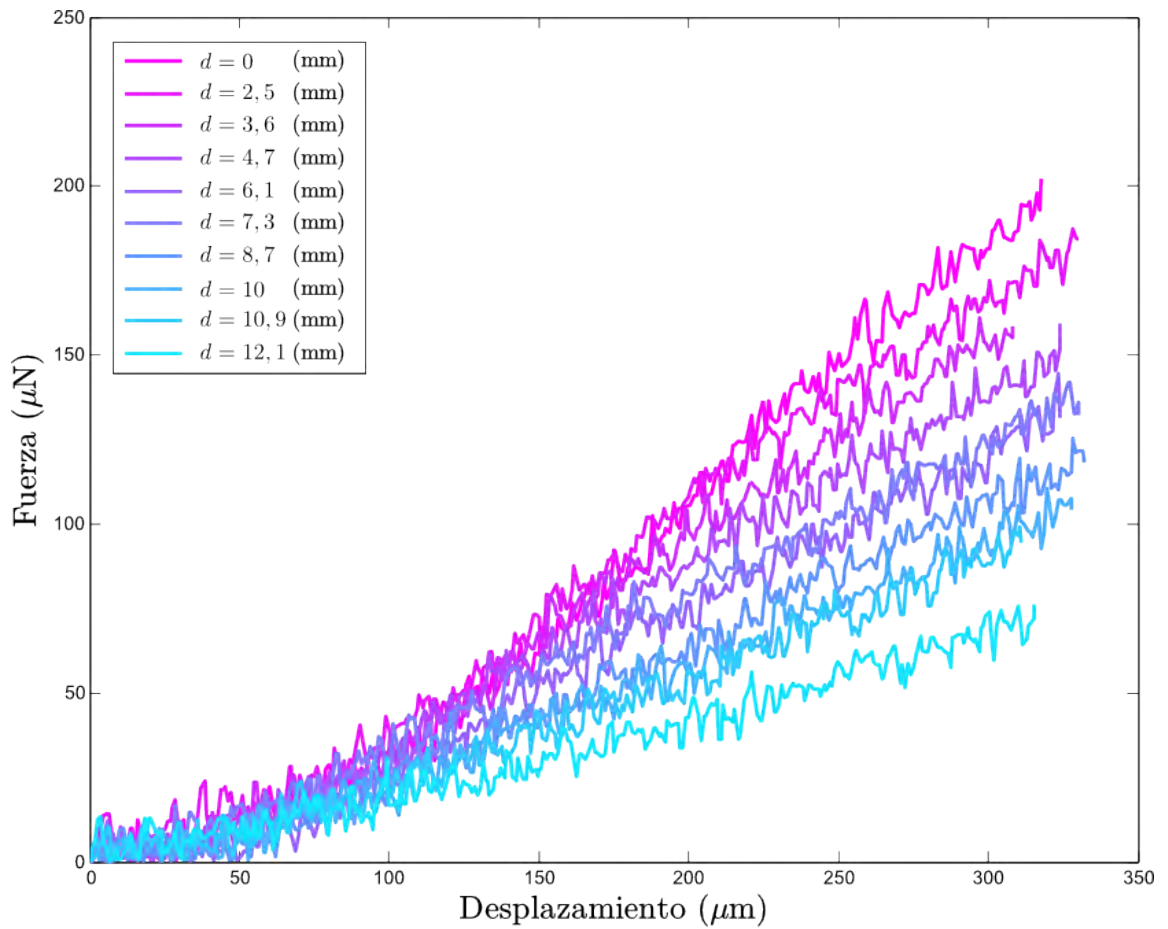


Figura 3.23: Efectos tanto en el comportamiento de la fuerza respecto al desplazamiento, como en el patrón de arrugas al indentar diferentes sectores a lo largo de la línea central en una película de espesor $t = 205,6$ (nm) y radio $R = 12,5$ (mm). La variable d corresponde a la distancia comprendida entre el centro de la película y el punto de indentación, las fotografías corresponden a un desplazamiento del indentador de $\delta = 191$ (μm).

De acuerdo a la figura 3.23, el comportamiento de la fuerza respecto a la ubicación del indentador es similar en estados iniciales de indentación, hasta aproximadamente un desplazamiento de $\delta = 70$ (μm), después del cual se aprecia un decaimiento en las pendientes de las curvas a medida que el indentador se acerca al borde de la película. Este comportamiento es debido a que al indentar en el centro, el campo de tensiones es uniforme en toda extensión de la película, a diferencia de lo que ocurre al acercarse el indentador a su perímetro, ya que cambian las condiciones de borde del problema. Provocando una inhomogeneidad del campo de tensiones y permitiendo de esta forma que las arrugas pasen a formar pliegues, llegando rápidamente al borde y liberen el exceso de compresión, relajando la película.

3.2.5. Montaje experimental

Luego de dar por finalizado el proceso destinado a obtener la mejor visualización del patrón de arrugas, se toman cada uno de los elementos considerados como influyentes en la calidad de imagen, para la construcción del montaje ilustrado en la figura 3.24. El cual consiste en una cubeta de acrílico negro opaco, donde una parte del fondo es reemplazado por un rectángulo de vidrio BK7 transparente incoloro, al cual se le ha adherido una película retroproyectora Profilm DUAL. La cubeta presenta una entrada y una salida de agua, ambas conectadas a llaves independientes, de tal forma de tener control en el nivel de agua, tanto para suministrar o retirar líquido. Dentro de la cubeta existe un cilindro de acrílico destinado tanto a confinar la película como al centrado de la esta respecto al indentador, dicho cilindro es desplazado y posicionado en la ubicación deseada mediante la utilización de 2 cabezas micrométricas Mitutoyo. El valor de fuerza es medido por una celda de carga Futek LSB200, a la cual va conectada una aguja de acero inoxidable que actúa como indentador, dicha celda de carga va anclada a un soporte móvil mediante imanes, el que a su vez se encuentra apertado a un nanoposicionador Thorlabs, el cual permite mover y registrar el desplazamiento del indentador. Para observar y capturar el fenómeno en estudio, se utilizó una cámara

Pixelink PL-D722CU-T ubicada en la parte inferior de la cubeta. Mientras la iluminación se llevó a cabo mediante una linterna Fenix TK15 ubicada sobre la cubeta.

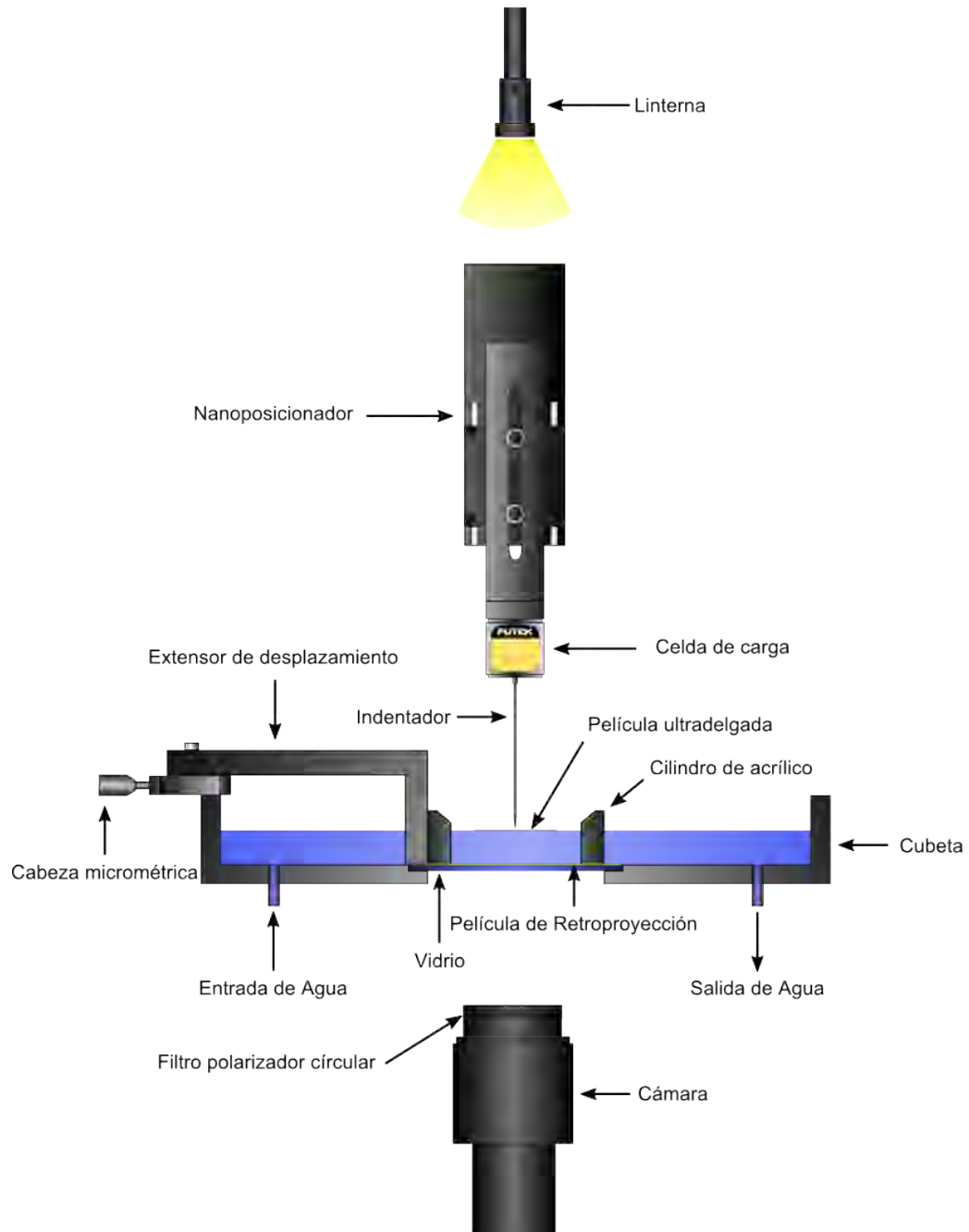


Figura 3.24: Esquema del montaje utilizado para la observación y adquisición del patrón de arrugas al indentar una película ultradelgada.

Ahora, para comprender las reales dimensiones del montaje, en la figura 3.25 se ilustran diferentes vistas de él, apreciando la forma en que se iluminó, observó y adquirió los patrones de arrugas. Las fotografías fueron tomadas en las instalaciones del laboratorio de estructuras delgadas, lugar donde se llevó a cabo el experimento.



Figura 3.25: Fotografías del montaje experimental desarrollado.

A continuación se dan a conocer las especificaciones técnicas de cada uno de los elementos de adquisición que conforman el montaje antes descrito.

3.2.5.1. Celda de carga

Para medir la fuerza de compresión al indentar una película ultradelgada, se utilizó una celda de carga Futek LSB200. La cual tiene una capacidad máxima de 10 (g) y un valor máximo de no-linealidad de 0,1 % R.O. Este parámetro corresponde a la desviación máxima respecto a la curva de calibración, y se expresa como un porcentaje de la salida nominal R.O. (por sus siglas en ingles "Output Range"). La resolución está dada por el convertidor análogo digital utilizado, en este caso el modelo USB220, la cantidad de datos por segundo y la salida nominal del sensor. De acuerdo a todo esto, se cuenta con una resolución de 0,2 (mg) [27].

3.2.5.2. Nanoposicionador

Para desplazar y medir el desplazamiento del indentador, se utilizó un nanoposicionador Thorlabs MTS25/M-Z8. El cual tiene un rango máximo de desplazamiento de 25 (mm), un incremento mínimo de 50 (nm) y un backlash (pérdida de movimiento al volver a la posición original, debido al mecanismo del tornillo) menor a 6 (μm) [28]. Lo cual permite un desplazamiento muy preciso y con alta resolución.

3.2.5.3. Cámara y lente

Para observar y adquirir el patrón de arrugas producto de la indentación, se utilizó una cámara color Pixelink PL-D722CU-T, capaz de alcanzar una frecuencia de 92 fps a una resolución de imagen de 2,3 megapíxeles (1920 x 1200); y además una lente macro de enfoque cercano Navitar Zoom 7000, cuyo largo focal es de 18 - 108 (mm), y una distancia de enfoque que va de 0,13 (m) al ∞ .

Capítulo 4

Resultados y análisis

4.1. Evolución de la forma del patrón de arrugas

El estudio realizado en el capítulo 3, tuvo la finalidad de obtener el mayor sector angular de visión al momento de indentar una película ultradelgada, permitiendo de esta forma observar el surgimiento y cambio del patrón de arrugas a medida que se desplaza el indentador. En la figura 4.1 se ilustra la evolución del patrón de arrugas generado al indentar una película de espesor $t = 205,6$ (nm) y radio $R = 12,5$ (mm) en su centro, destacando los diferentes estados de tensión por los que pasa y su correspondencia en la curva de fuerza en función del desplazamiento.

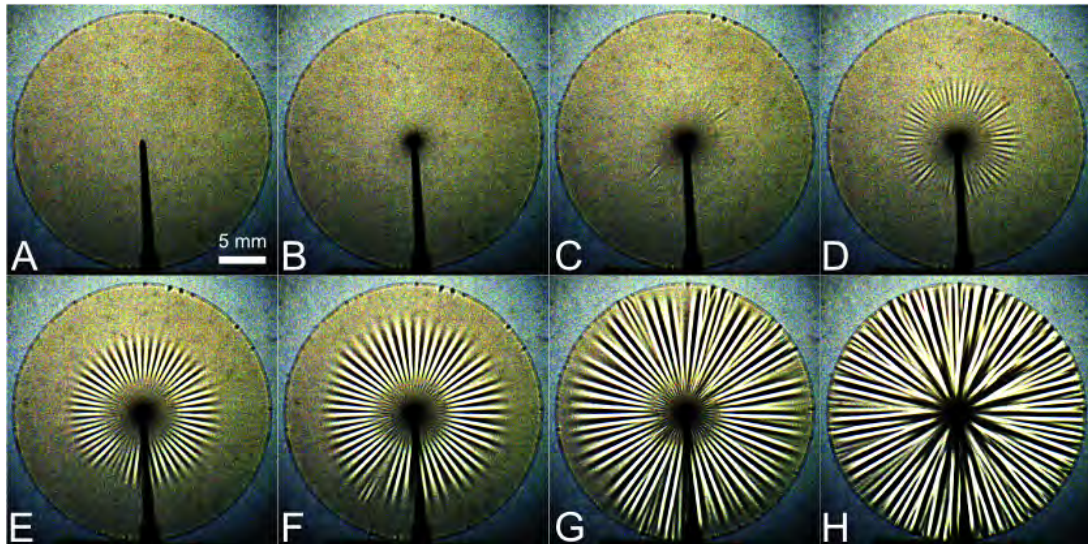
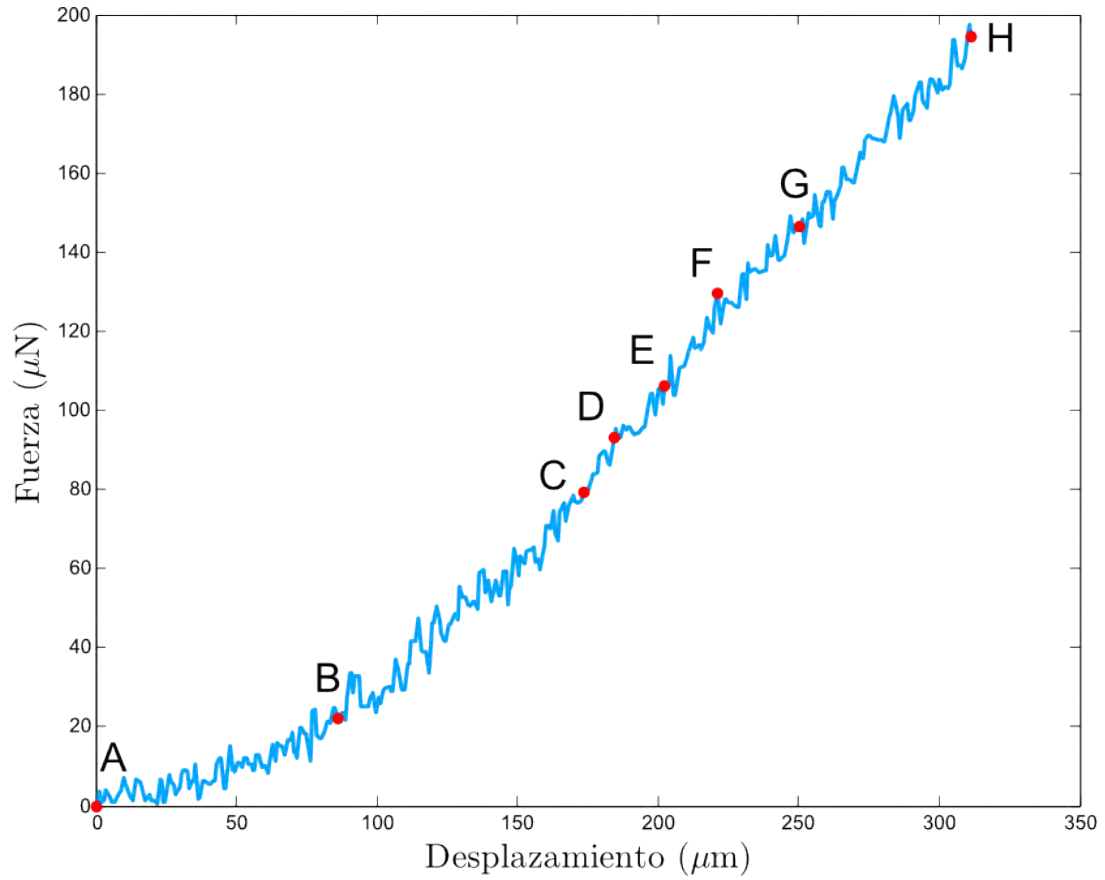


Figura 4.1: Evolución del patrón de arrugas al indente una película de espesor $t = 205,6$ (nm) y radio $R = 12,5$ (mm) en su centro, destacando los diferentes estados de tensión por los que pasa y su correspondencia en la curva de fuerza en función del desplazamiento, comenzando con el momento en que el indente toca la película, continuando con el surgimiento de las arrugas y finalizando con el momento en que estas alcanzan el borde.

De acuerdo a la figura 4.1, se observan diferentes estados de tensión por los que pasa la película durante el proceso de indentación. Inicialmente, cuando el indentador toca la película (A), no se observa cambio alguno sobre la superficie, producto que el sistema se encuentra completamente en tensión. Al continuar con el desplazamiento del indentador (B), surgen cambios sobre la superficie, específicamente alrededor del indentador, sector de la película donde se produce la mayor flexión, provocando que los rayos de luz incidente se desvían con un mayor ángulo al pasar por la película, lo cual se traduce en una región oscura sobre la lámina de retroproyección. Al seguir indentando y alcanzar un desplazamiento $\delta_c = 174$ (μm) (C), se alcanza el umbral, surgiendo las primeras arrugas en una región anular alrededor del indentador, con un radio interior y exterior bien definidos. Este efecto se debe a que al hundir el sistema, la longitud del perímetro de la película se ve reducida, pero al tratarse de un sistema inextensible, dicha longitud solo puede compensarse con el arrugamiento de la película, es decir, comprimiéndose $\sigma_{\theta\theta} < 0$. Luego, al continuar con la indentación, el tamaño de esta zona anular sigue creciendo, disminuyendo consigo su radio interior y aumentando el radio exterior, como se aprecia en los estados (D), (E) y (F). Al continuar desplazando el indentador, llega el instante en que las arrugas invaden por completo la película alcanzando el borde (G), lo cual se lleva a cabo de forma colectiva en todo su perímetro, donde el radio exterior de la región anular pasa a ser el radio de la película, mientras el radio interior disminuye cada vez más. Alcanzando el momento en que al seguir indentando, el sistema de iluminación-observación utilizado no es capaz de resolver por completo el patrón de arrugas, especialmente en el centro de la película y en regiones donde se forman pliegues, debido a que el aumento de la flexión genera una mayor amplitud de las arrugas que generan un solapamiento de los rayos desviados.

Del recorrido total que realizó el indentador, el cual fue de $\sigma = 312$ (μm), se aprecia que el surgimiento de las arrugas ocurre para un desplazamiento de $\delta = 170$ (μm), prácticamente la mitad del recorrido. Apreciar que las arrugas al originarse ya presentan un largo característico, en este caso de aproximadamente 2 (mm), es decir, un 16 % del radio de la película. Además, en este punto se aprecia un cambio en la convexidad de la

curva que describe el comportamiento de la fuerza en función del desplazamiento, lo cual se debe a que al surgir las arrugas, se libera el exceso de compresión y por lo tanto la película se tiende a relajar. Al seguir desplazando el indentador, la longitud de las arrugas crece rápidamente hasta alcanzar el borde, siendo necesario tan solo un desplazamiento de 80 (μm), lo cual representa un 32% del recorrido. Es por este motivo, que es de vital importancia contar con un sistema de adquisición que permita obtener el mayor número de imágenes en un lapso pequeño de tiempo, para de esta forma contar con una mayor densidad de fotos y así apreciar en detalle el crecimiento de las arrugas al originarse.

4.2. Criterio para identificar el umbral δ_c

Identificar el momento exacto en que se produce la inestabilidad y con ello el surgimiento de arrugas, es un proceso que depende del criterio escogido como selección, ya que como se ilustra en la figura 4.2, en el caso ideal de una película totalmente homogénea, al desplazarse el indentador un valor δ_c se observa una región anular de arrugas radiales y periódicas bien definidas. Sin embargo, en el caso real donde existe la presencia de defectos y el valor de espesor no es homogéneo en toda la extensión de película, no se aprecia la formación de un anillo completo y bien definido, sino que las arrugas surgen en pequeños grupos periódicos alrededor del indentador. Ahora, si se sigue con la indentación $\delta > \delta_c$, estos grupos de arrugas comienzan a aumentar en tamaño y número, hasta alcanzar el momento en que se obtiene visualmente el anillo completo de arrugas periódicas.

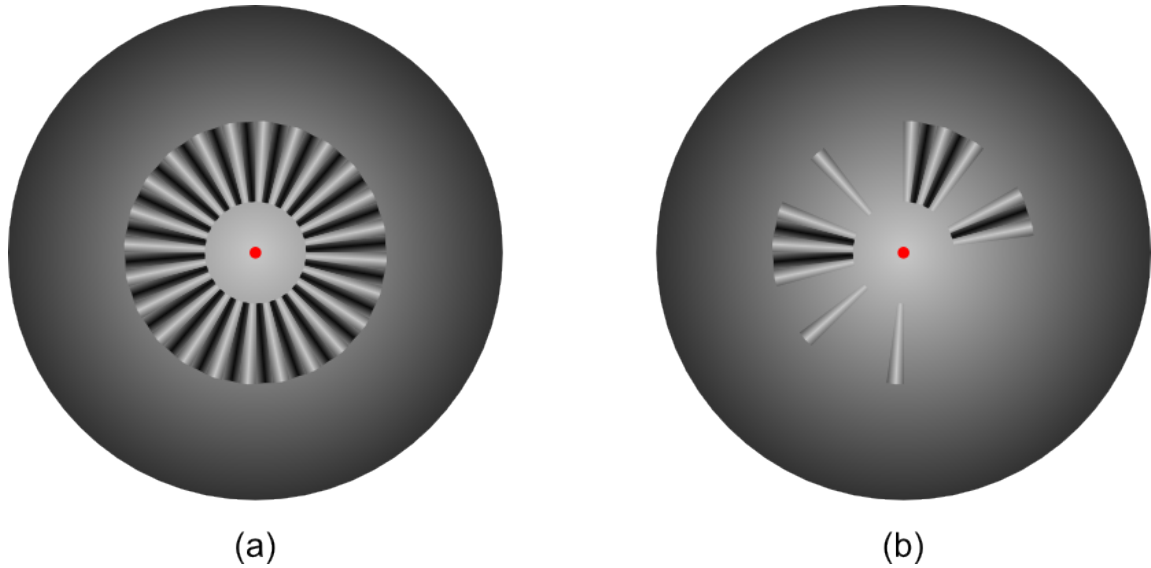


Figura 4.2: Representación de la forma del patrón de arrugas en el umbral para una película delgada circular. En (a) se ilustra la forma ideal del patrón al considerar una película perfectamente homogénea. Mientras en (b) se ilustra la forma observada en la realidad, donde la película presenta defectos y no es homogénea en su totalidad.

En este trabajo de investigación se escogió como criterio, el momento en que se observa una periodicidad de 3 o más arrugas de forma consecutiva. En la figura 4.3 se ilustra el ejemplo de seleccionar 3 diferentes criterios para determinar δ_c , al indentar una película de espesor $t = 206,5$ (nm) y radio $R = 17,5$ (mm).

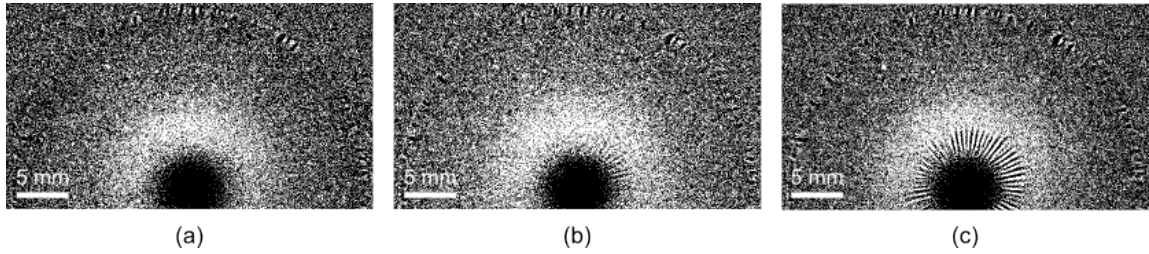


Figura 4.3: Diferentes criterios para identificar el umbral. Para este caso se ilustra la indentación de una película de espesor $t = 206,5$ (nm) y radio $R = 17,5$ (mm). En (a) se presenta la foto correspondiente al criterio donde se selecciona el momento en que se observa la primera arruga. Mientras en (b) corresponde al criterio donde se selecciona el momento en que se observan más de 3 arrugas periódicas y consecutivas. Por último, en (c) se presenta la foto correspondiente al momento en que se observa por completo el anillo.

Para este caso, se tiene que el valor del desplazamiento crítico para el criterio de 1 arruga es $\delta_{c-1} = 181$ (μm), para el criterio 3 arrugas es $\delta_{c-3} = 185$ (μm) y para el caso en que se espera la formación del anillo es $\delta_{c-A} = 195$ (μm). Por lo tanto, en relación al criterio seleccionado para esta investigación, se observa que existe una diferencia porcentual del 2,2% para el caso del criterio de 1 arruga, mientras que para el caso del anillo se obtuvo una diferencia porcentual del 5,4%.

4.3. Surgimiento de arrugas (Umbral)

La determinación del instante en que surgen las arrugas (Umbral), es un aspecto de gran relevancia, debido a que permite validar el método experimental utilizado y corroborar el marco teórico sobre el cual se sustenta el trabajo de investigación. Por lo que en la figura 4.4 se ilustran gráficamente los resultados de δ_c en función de las propiedades materiales de la película y del medio sobre el cual se encuentra, tanto los obtenidos de forma experimental como teóricamente. De acuerdo a lo discutido en la sección 3.2.2, el valor de tensión superficial del agua se ve afectado directamente por estar expuesta a diferentes agentes contaminantes. Sin embargo, esto no había

sido considerado al momento de llevar a cabo la adquisición de datos para diferentes espesores y radios de película. Por lo que para representar el efecto de la tensión superficial medida experimentalmente, se toman 2 extremos, uno constituido por el valor máximo de tensión superficial medido, el cual corresponde al agua recién depositada en la cubeta de acrílico, para la cual se registró un valor de $\gamma_{lv-max} = 0,055$ (N/m). Mientras el valor mínimo registrado, corresponde al contaminar el agua con los dedos, es decir, un valor de $\gamma_{lv-min} = 0,041$ (N/m). Este valor de tensión es considerado, ya que al momento de manipular las películas para su flotación, no siempre se tuvo el cuidado o establecer medidas de control respecto a la manipulación, como lo es la utilización de guantes. Producto de lo cual, la incertidumbre del valor de tensión superficial en el instante que se realizó la indentación es representado por una barra de error en torno a cada valor de $l_c(\gamma_{lv}/Y)^{1/2}$, utilizando para ello un valor promedio de tensión, en este caso $\gamma_{lv-prom} = 0,048$ (N/m).

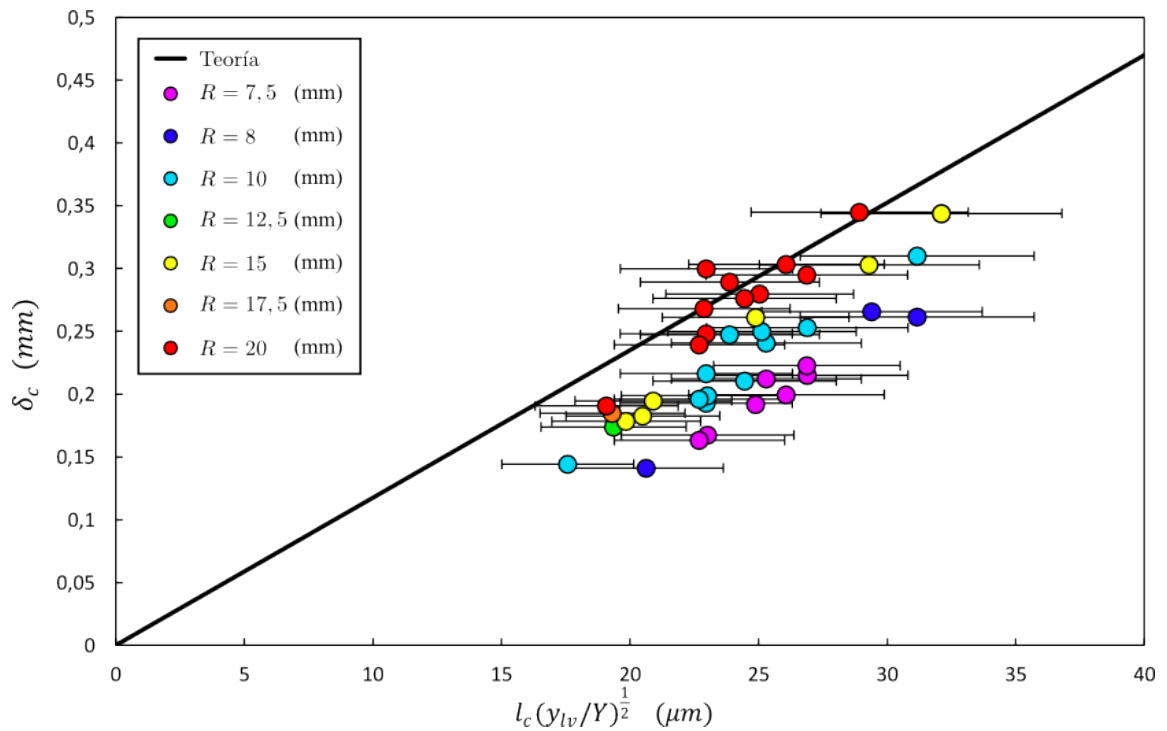


Figura 4.4: Comportamiento del valor de δ_c en función de las propiedades mecánicas de la película y la tensión superficial del fluido sobre el cual flota. La recta negra representa el valor teórico, y los datos de colores representan los diferentes radios de película utilizados.

De acuerdo a la figura 4.4, el largo elástocapilar $l_c(\gamma_{lv}/Y)^{1/2}$, el cual corresponde a una longitud característica debida a la competencia entre la tensión superficial del agua y la elasticidad del material, muestra un comportamiento lineal respecto al desplazamiento crítico δ_c . Esto se refleja en el comportamiento de los datos obtenidos experimentalmente, los cuales se aproximan bastante bien respecto a la teoría, observando al mismo tiempo una dependencia respecto al radio de la película, ya que para valores de radio más pequeño, el valor de δ_c se aleja de la curva, mientras que para el caso de los radios más grandes, los valores pasan por la curva teórica.

4.4. Efecto del radio de la película

Como se apreció anteriormente, existe una dependencia del radio de la película con el momento en que surgen las arrugas. Por lo que a continuación, en la figura 4.5 se presenta el comportamiento de la fuerza al indentar 3 películas de diferente radio y similar espesor.

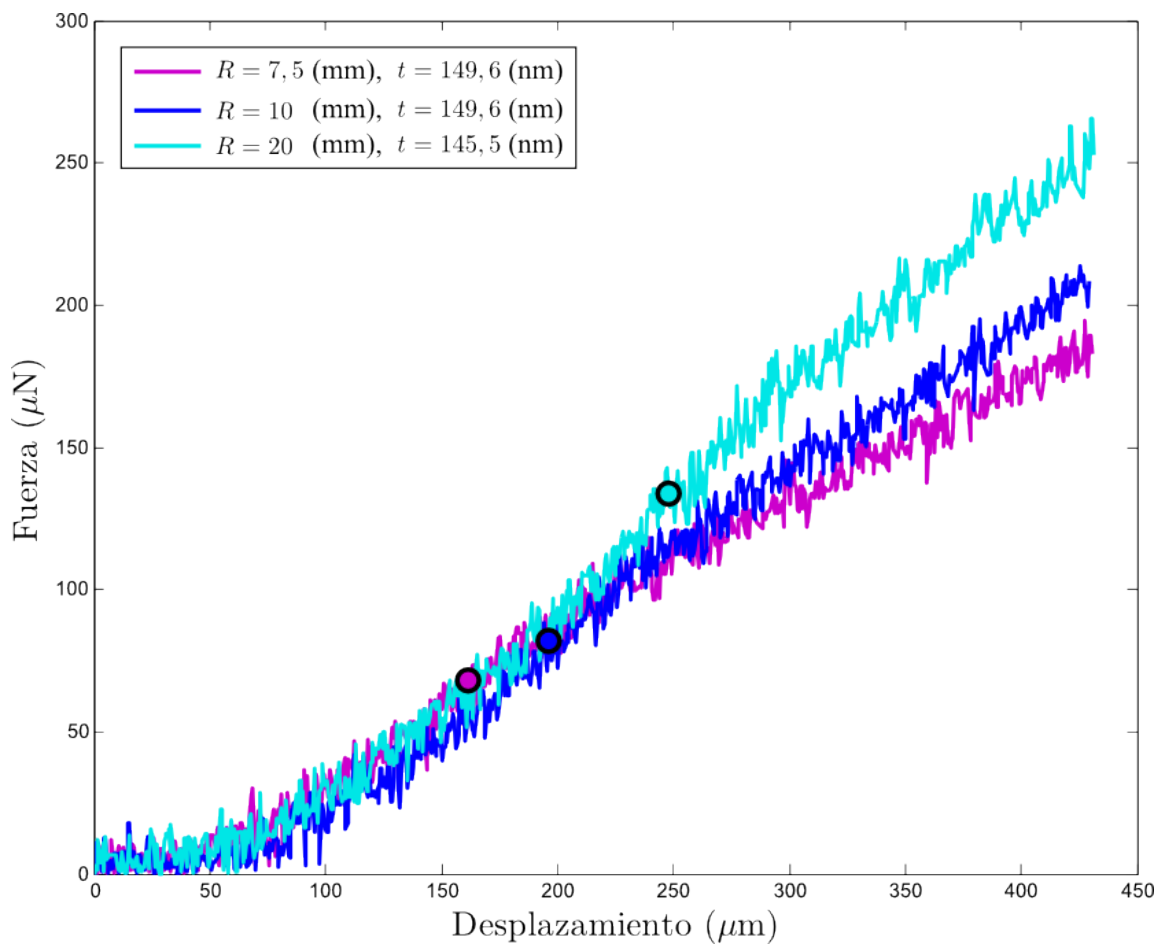


Figura 4.5: Comportamiento de la fuerza en función del radio de la película, para el caso de 3 diferentes radios pero similar espesor. En círculos se destaca el desplazamiento crítico δ_c asociado a cada radio de película.

De acuerdo a la figura 4.5, el comportamiento de la fuerza en estados iniciales de indentación no se ve alterado por el tamaño de la película. Sin embargo, existe un cambio de convexidad en la curva al ocurrir la inestabilidad, producto que la película al arrugarse libera el exceso de compresión angular generada por la aplicación de una fuerza puntual. Además, el momento en que ocurre la inestabilidad depende del tamaño de la película, ya que se observa un adelantamiento en el valor umbral para el caso en que la película tiene un radio más pequeño.

Por lo tanto, los resultados experimentales nos indican que existe una dependencia del radio de la película en los valores de δ_c , como había sido predicho teóricamente en la sección 1, por lo que para apreciar más claramente el efecto de utilizar un radio finito, son representados gráficamente en la figura 4.6 las variables adimensionales $l_c(\gamma_{lv}/Y)^{1/2}$ y R/l_c .

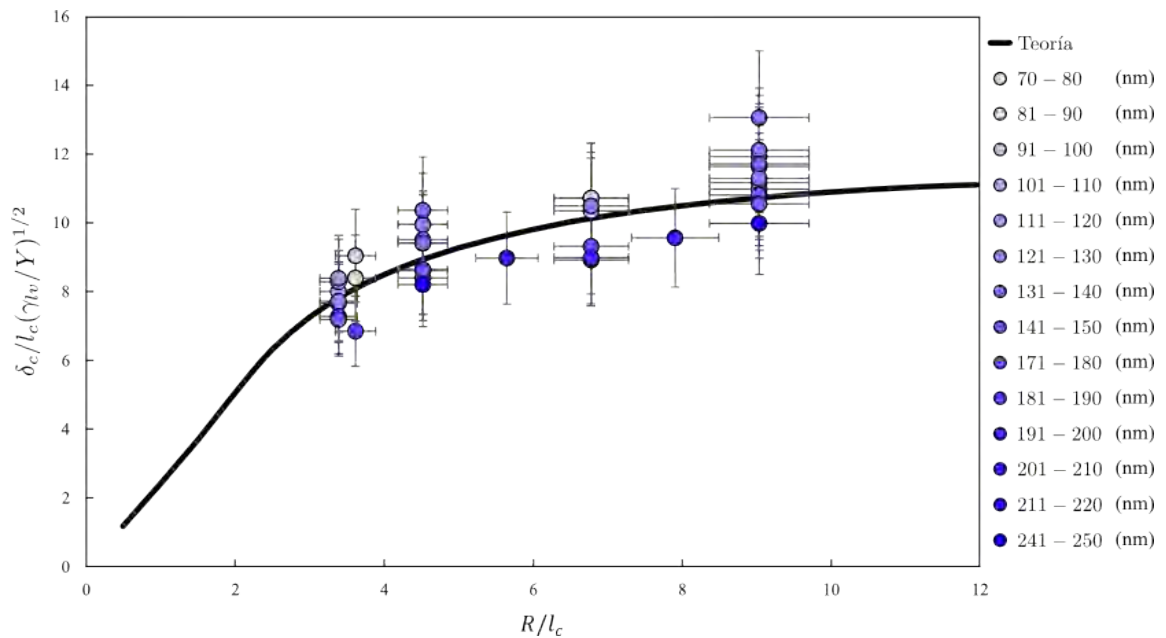


Figura 4.6: Efectos en la determinación del instante en que se produce la inestabilidad producto del tamaño de la película. La curva negra representa el comportamiento teórico, mientras las diversas tonalidades de azul representan los datos experimentales para diferentes valores de espesores.

Como se trató en un comienzo, la formulación y el análisis numérico de la expresión 1.5, nos mostró que la función adimensional $\Pi(R/l_c)$ depende del tamaño de la película para el caso en que $R/l_c < 50$, mientras que para radios superiores, la curva presenta un comportamiento asintótico para $\Pi(R/l_c) = 11,75$. En nuestro caso y de acuerdo a los parámetros del problema, para observar la solución asintótica se debe contar con una película cuyo radio sea mayor a $50 \times l_c \approx 11,1$ (cm). Lo cual es técnicamente imposible de desarrollar, debido a las limitaciones en el proceso de fabricación actual, que restringen las dimensiones del sustrato.

En relación a la figura 4.6, se observa que los resultados experimentales se aproximan bien a la curva teórica, tanto en el orden de magnitud como en la tendencia, corroborando el efecto del radio de la película en el surgimiento de las arrugas cuando $R/l_c < 50$. Además de esto, se observa que existe un efecto por parte del espesor de la película en el momento que se produce la inestabilidad, ya que las películas más gruesas adelantan y las más delgadas atrasan el umbral, lo cual no es intuitivo, debido a que al ser más delgadas, prácticamente no poseen doblamiento ($B = 0$) y por ende son más fáciles de doblar. Lo cual quizás pueda deberse a la influencia de los defectos presentes en la película, ya que al ser más delgadas, el tamaño de los defectos pasan a ser considerables. Sin embargo, esto no puede corroborarse completamente, debido a que durante la adquisición de los patrones, sólo se tomó como región de interés un área comprendida de 180° (para de esta forma tener mayor definición al surgir las arrugas), por lo que se desconoce lo que ocurre en la mitad de la película al ser indentada. Además, se debe tener en cuenta el error asociado al no medir la tensión superficial cuando se llevo a cabo la medición, lo cual agrega una incerteza importante en la medida (representado por una barra de error asociada a cada dato), permitiendo de esta forma el solapamiento de datos para diferentes espesores. Es por esto, que para descartar el efecto del espesor, es necesario medir la tensión superficial previamente al realizar cada indentación y utilizar un sector angular de 360° , que técnicamente es posible de obtener.

Por otro lado, como se mencionó al comienzo de esta sección, la determinación del

momento en que se produce la inestabilidad δ_c depende del criterio escogido, lo cual podemos apreciar gráficamente en la figura 4.7, donde se ilustran las 3 alternativas de criterios para diferentes tamaños de película.

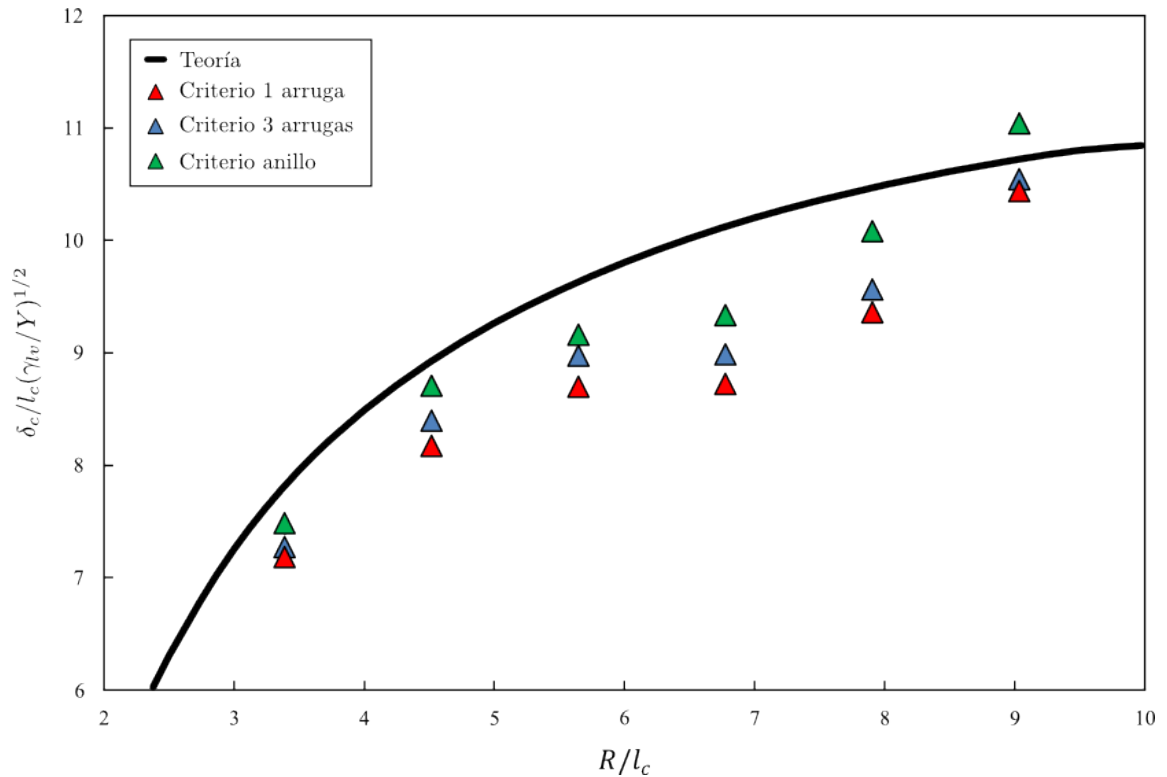


Figura 4.7: Influencia al seleccionar diferentes criterios en el valor umbral de indentación. Donde el triángulo de color rojo corresponde al criterio donde se observa la primera arruga, el de color azul corresponde al criterio donde se observan 3 o más arrugas, mientras el de color verde corresponde a la observación del anillo completo. Los datos ilustrados corresponden para el caso de $R = 7,5$ (mm) un espesor $t = 145,5$ (nm), para $R = 10$ (mm) un espesor $t = 146,2$ (nm), para $R = 12,5$ (mm) y $R = 17,5$ (mm) un espesor $t = 205,6$ (nm), para $R = 15$ (mm) un espesor $t = 195,6$ (nm) y por último para $R = 20$ (mm) un espesor $t = 149,6$ (nm).

De acuerdo a la figura 4.7, se observa cuantitativamente el efecto del criterio utilizado en la determinación del momento en que se produce la inestabilidad. Donde, como era de esperarse, el criterio de 1 arruga se adelanta al de 3 arrugas y este último a su vez se adelanta al criterio del anillo. Lo interesante, es que el desplazamiento necesario para

formar el anillo no es considerablemente grande respecto al criterio de 1 ó 3 arrugas, siendo para este caso una diferencia promedio de 11 (μm) y 7 (μm), respectivamente.

En resumen, el no haber medido la tensión superficial en el momento que se llevó a cabo la adquisición de datos, se tradujo en un error considerable en la medida, el cual puede ser reducido, sólo midiendo la tensión antes de llevar a cabo la indentación. Por otro lado, vimos que la determinación del umbral está asociado a la selección de un criterio, el cual puede adelantar o atrasar dicha inestabilidad, sin embargo, siendo un criterio que se utiliza como análisis para todos los datos, esto haría subir o bajar todos los datos en la curva 4.6, por lo que no puede ser considerado como una fuente de error. Ahora, vemos también que existe una fuente de error asociada al nivel de agua utilizado, ya que como se apreció en la figura 3.12, para el caso en que el nivel corresponde al óptimo, se tiene que δ_c es un mínimo de la curva. Por lo que si consideramos los niveles más próximos a dicho valor, es decir, $h = 32$ (mm) y $h = 30$ (mm), se tiene una diferencia promedio de 9 (μm) respecto al valor óptimo. El efecto de la incerteza en el nivel de agua utilizado, no es despreciable, pero es menor al obtenido por no contar con un valor medido de tensión superficial previamente al realizar la indentación. Lo cual conlleva a considerarlo como una fuente de error en la determinación de la inestabilidad. Por lo que, aparte de medir el valor de tensión antes de llevar a cabo una indentación, se recomienda corroborar el nivel de agua y que este se encuentre en el valor óptimo.

Conclusión y perspectivas

Los objetivos planteados en un comienzo fueron llevados a cabo en su totalidad, ya que mediante el método de spin coating, se lograron fabricar películas de espesores nanométricos, relativamente controlados y con alta homogeneidad. Respecto a su caracterización, se obtuvo mediante el método de las arrugas un módulo de Young de $E = 3,05$ (GPa), valor que se encuentra en el orden de magnitud según lo expresado en la literatura, por lo que el protocolo llevado a cabo puede ser considerado confiable.

En cuanto al comportamiento mecánico de la película, se obtuvo que la indentación es un proceso reversible, siempre y cuando la distancia de penetración no sea lo suficientemente grande como para dañar o deformar permanentemente el material. Aparte, se corroboró que la fuerza aplicada sobre la película actúa de forma puntual, ya que no depende del tamaño del indentador. De igual forma, se comprobó que el material de la película no presenta efecto viscoelástico, en el rango de velocidades utilizado.

Por otro lado, se creó un sistema que permite observar y adquirir los patrones de arrugas generados al indentar delgadas películas transparentes, el cual permite sincronizar el valor de fuerza y desplazamiento correspondiente a cada fotografía capturada. El sistema se basa en la técnica óptica de retroproyección, la cual además permitió el desarrollo de un método para identificar el momento en que el indentador toca la película, con una alta resolución. El uso del sistema, nos permitió comprender que la forma del patrón de arrugas depende de la ubicación del indentador, ya que al

ubicarse en el centro, el campo de tensiones es uniforme en la extensión de la película, observando una región anular bien definida y simétrica respecto al indentador. Mientras al indentar otro lugar, cambian las condiciones de borde del problema, rompiendo así la homogeneidad del campo de tensiones y permitiendo de esta forma que en la región más próxima al borde, las arrugas alcancen rápidamente el perímetro de la película, relajándola al liberar el exceso de compresión. Es más, el sistema no solo nos permitió observar el momento en que se produce la inestabilidad, sino que nos permitió apreciar los diferentes estados de tensión por los que pasa una película al ser indentada. En resumen, el principal aspecto positivo del sistema desarrollado, es la obtención de un sector angular de visión cercano a 360° , donde la iluminación es homogénea en toda su extensión. Mientras que la principal desventaja se refiere a la dificultad de resolver con precisión la forma de las arrugas/pliegues para grandes deformaciones, producto del solapamiento de los haces de luz, especialmente en el centro, donde la película es hundida.

Ahora, respecto a su validación como método, fue necesario corroborar los resultados obtenidos con la teoría formulada en un comienzo. De lo cual se desprende que, para el caso en que se estudió el desplazamiento δ_c en función de las propiedades materiales de la película y del medio sobre el cual flota, los resultados se aproximan bien a la curva teórica, apreciando al mismo tiempo una dependencia respecto al radio de la película. Lo cual, al ser estudiado en términos de la fuerza registrada, se obtuvo que su comportamiento en estados iniciales de indentación no se ve alterado por el tamaño de la película, a diferencia de lo que ocurre en el umbral, momento en que se produce un cambio de convexidad en la curva, debido a la liberación de compresión. Al considerar las variables adimensionales $l_c(\gamma_{lv}/Y)^{1/2}$ y R/l_c , los resultados se aproximan a la curva teórica, tanto en orden de magnitud como en la tendencia, corroborando de esta forma el efecto del tamaño de la película en el momento que se alcanza el umbral, para $R/l_c < 50$. Además, se pudo apreciar un efecto en el momento que se produce la inestabilidad producto del espesor de la película, ya que de acuerdo a lo registrado, las películas más gruesas adelantan y las más delgadas atrasan el umbral, lo cual no es intuitivo y quizás

pueda deberse a la influencia de los defectos presentes en la película, producto que al ser más delgadas, el tamaño de los defectos pasan a ser considerables.

Como los resultados concuerdan en buena medida con las predicciones teóricas del modelo planteado, es posible corroborar la hipótesis referente a que cuando la indentación es suficientemente grande para alterar el estado total de esfuerzos del sistema, se ponen en evidencia propiedades materiales tales como la flexibilidad y la rigidez de la película, suponiendo que la respuesta puede ser explicada sólo por deformaciones elásticas de la película.

En suma, el sistema desarrollado funciona, permitiendo el estudio de los estados de tensión por los que pasa una delgada película elástica. Ampliando de esta manera las capacidades de medición sobre sistemas pequeños y/o muy blandos, que cada vez abundan más en ingeniería.

Finalmente, como se cuenta con un montaje funcional, las perspectivas de este trabajo se centran en continuar con el estudio sobre películas ultradelgadas, ahora enfocándose en la forma y desarrollo de los patrones de arrugas (largo y número de arrugas) al llevar a cabo una indentación. Sin embargo, como los resultados experimentales se vieron afectados considerablemente por no haber medido la tensión superficial en el momento que se realizó la indentación y en menor medida por el efecto del nivel de agua. Se sugiere en trabajos futuros, medir la tensión superficial del agua, verificar que el nivel de agua corresponde al nivel óptimo de visualización y por último, utilizar un sector angular cercano a 360° , para de esta forma observar completamente la película y así descartar la influencia de defectos en la forma del patrón de arrugas.

Anexo A

Riesgos y medidas de seguridad al trabajar con Tolueno

El Tolueno o Metilbenceno es un hidrocarburo aromático, que a temperatura y presión ambiente es un líquido transparente, volátil e inflamable que forma mezclas explosivas con el aire. Está clasificado como un compuesto orgánico volátil (VOC), donde sus vapores son peligrosos para la salud humana [29, 30].

El Tolueno es una sustancia de rápida absorción por vía pulmonar y gastrointestinal. La absorción por la piel es menor (1 %) comparada con la absorción en pulmones para casos de presencia de vapores de Tolueno en el ambiente, no obstante, representa una vía de irritación local y de entrada directa a la sangre. El 60 % ó 70 % del Tolueno absorbido por el organismo luego de una exposición se excreta por la orina en forma de ácido hipúrico en el transcurso de 12 horas; entre el 10 % y el 30 % del Tolueno absorbido se transforma y elimina por medio del glucoronil benzoilo; otra cantidad equivalente a la anterior de Tolueno se elimina sin alteraciones por la respiración [29, 30, 31, 32], de tal manera que el Tolueno no es una sustancia que se acumule en el organismo [29, 30].

La exposición a Tolueno por inhalación es la forma mas común de exposición en la mayoría de los casos tanto en ambientes industriales como en domésticos, ya en el aire, el Tolueno se puede oler a partir de concentraciones alrededor de las 8 ppm, que es un valor muchas veces menor a los valores considerados como peligrosos por diferentes instituciones internacionales y por tal razón se considera que el olor es una buena forma de advertencia ante peligros respiratorios que se puedan presentar con esta sustancia. Como los vapores de Tolueno son más pesados que el aire, tienden a permanecer en niveles cercanos al suelo; de esta manera, pueden causar asfixia en lugares cerrados, pobremente ventilados o en áreas bajas donde se puede acumular [30].

La inhalación de grandes cantidades de Tolueno por periodos de tiempo cortos afecta de forma adversa el sistema nervioso, los riñones, el hígado y el corazón. Los efectos adversos que se presentan dependen del tiempo y cantidad o concentración en la exposición; éstos pueden incluir temblores musculares, hormigueo en los dedos, fuertes dolores de cabeza, convulsiones, somnolencia, ausencia de sensaciones, pérdida de la conciencia y muerte de la persona expuesta [29].

Luego de la inhalación, el contacto con la piel y ojos es la forma más común de exposición al Tolueno, pues su uso como solvente hace necesaria su manipulación y muchas veces no existe ropa de protección adecuada como guantes, caretas y trajes impermeables. La absorción de Tolueno por la piel se puede presentar ya sea por el contacto con Tolueno en forma líquida o por el contacto con sus vapores. Por esta vía se absorbe de forma más lenta que en comparación con la inhalación o la ingestión y su valor puede estar en el intervalo de 14 a 23 mg/cm²/hora. El Tolueno que se absorbe por la piel se distribuye por todo el organismo igual que en el caso respiratorio y de la misma forma se puede eliminar por la orina o por su exhalación en la respiración [30, 31].

En humanos, el contacto dérmico con Tolueno de forma prolongada puede causar daños en la piel porque remueve los lípidos allí presentes causando resequedad, agrietamiento y dermatitis; a estos efectos puede seguir un rompimiento y caída de la

piel expuesta. El contacto repetido de la piel con Tolueno provoca disminución del grosor natural de la epidermis [29, 30, 31, 32].

Debido al alto riesgo que existe para la salud manipular y trabajar con Tolueno, es necesaria la utilización de un equipo de protección personal, y seguir una serie de recomendaciones para evitar cualquier accidente, las cuales se detallan a continuación:

- Los operarios deben estar provistos y obligados a usar ropas impermeables, guantes, caretas y otros materiales de protección apropiados para prevenir el contacto repetido o prolongado de la piel con Tolueno en forma líquida [35]. Para lo cual es necesario la utilización de guantes de protección de Viton[®] o PVA, aunque éste último se deteriora si es expuesto a soluciones basadas en agua [33].
- Donde exista alguna posibilidad de exposición del cuerpo a Tolueno líquido, se deben proveer de instalaciones adecuadas en el área inmediata de trabajo para el rápido lavado [35].
- Para concentraciones superiores a las 200 ppm en el ambiente de trabajo se debe utilizar equipo de protección respiratoria mínima [35]. La máscara debe ser de rostro completo y utilizar un filtro que proteja contra compuestos orgánicos volátiles, como lo es el filtro 430 ABEK2HgP3 R, el cual consiste en la combinación de un filtro de gas y un filtro de partículas, de modo que protege contra gas (gas y vapores) y partículas (polvo, humo y niebla) contaminantes. Específicamente protege contra compuestos orgánicos con punto de ebullición superior a 65°C, gases inorgánicos, ácidos y vapores, amoníaco y derivados orgánicos de este, mercurio y vapores, partículas sólidas y líquidas peligrosas, como solventes, ácido clorhídrico, dióxido de cloro, dióxido de azufre, entre otros. Es un filtro clasificado en el nivel clase 2 de filtro de gas (filtro de capacidad mediano) y clase P3 de filtro de partículas (filtros de eficiencia elevada) [36].
- La ropa no impermeable que se humedezca con Tolueno debe ser removida inmediatamente y no ser usada hasta que el Tolueno sea removido por completo.

Las partes expuestas de la piel se deben lavar con abundante agua y jabón. Si luego del lavado se encuentra algún tipo de irritación, la víctima debe recibir atención médica [34, 35].

- En caso de ingestión, no se debe inducir el vómito. La boca se debe lavar con abundante agua. Luego de la ingestión, la víctima se debe remitir a un centro asistencial para que reciba ayuda médica lo antes posible [34, 35].
- El almacenamiento de Tolueno debe ser en lugares ventilados, frescos y secos. Lejos de fuentes de calor, ignición y de la acción directa de los rayos solares. Separar de materiales incompatibles. Rotular los recipientes adecuadamente. No fumar en lugares de almacenamiento por el peligro de acumulación de vapores inflamables de Tolueno [34].

Referencias bibliográficas

- [1] L. Landau, E. Lifshitz, Theory of Elasticity. Pergamon, New York (1986).
- [2] Martín J.M.A.. Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones [en línea]. [s.l.] Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003. [Fecha de consulta: 21 Diciembre 2017]. Disponible en: <https://books.google.es/books?id=0ofVZ0pBh-4C>
- [3] Juan Pedro Espinós Manzorro. Aplicaciones tecnológicas de películas delgadas [en línea]. [s.l.] [Fecha de consulta: 13 Junio 2019]. Disponible en: <http://digital.csic.es/bitstream/10261/40689/1/Pi%C3%A1ginas%20de%20EVENTOS309994%5b1%5d.pdf>
- [4] BCC Research. Global Markets, Technologies and Materials for Thin and Ultrathin Films. U.S. (2016).
- [5] C. Lee, X. Wei, J. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. Science 321 (2008).
- [6] G. López-Polín, C. Gómez-Navarro, V. Parente, F. Guinea, M. Katsnelson, F. Pérez-Murano, J. Gómez-Herrero, Increasing the elastic modulus of graphene by controlled defect creation. Nat. Phys. 11, No. 1, 01.2015, p. 26-31 (2015).

- [7] R. Bernal, C. Tassius, F. Melo, and J Ch. Géminard, Elastic response and wrinkling onset of curved elastic membranes subjected to indentation test. *The European Physical Journal E* 34(2):1-5 (2011).
- [8] V. D. Gordon, X. Chen, J.W. Hutchinson, A.R. Bausch, M. Marquez, and D.A. Weitz, Self-assembled polymer membrane capsules inflated by osmotic pressure. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 14117 (2004).
- [9] D. Vella et al.. The indentation of pressurized elastic shells: from polymeric capsules to yeast cells. *J. R. Soc. Interface* 9, 448 (2012).
- [10] W. Bao, F. Miao, Z. Chen, H. Zhang, W. Jang, C. Dames, C.N. Lau. Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes. *Nat. Nano* 4 562 (2009).
- [11] M. Hetenyi, *Beams on elastic foundation*. Baltimore, MD: Weverly Press (1946).
- [12] E. Cerda, L. Mahadevan, Geometry and Physics of Wrinkling. *Phys. Rev. Lett.* 90, 074302 (2003).
- [13] D. Vella, J. Huang, N. Menon, T. Russell, B. Davidovitch, Indentation of Ultrathin Elastic Films and the Emergence of Asymptotic Isometry. *Physical Review Letters*. PRL 114 (2015).
- [14] Polymer Source, Inc. Description of the product. Quebec, Canada (2015).
- [15] M. Quezada, Permeabilidad de gases en láminas ultradelgadas. Tesis para optar al título profesional de ingeniero físico. Universidad de Santiago de Chile, Facultad de Ciencia, Departamento de Física, Santiago (2013).
- [16] Wikipedia, Limpieza ultrasónica [En línea] [s.l], [s.a]. [Fecha de consulta: 29 Junio 2019]. Disponible en: https://es.wikipedia.org/wiki/Limpieza_ultras%C3%B3nica
- [17] First contact. Photonic Cleaning Technologies (2013).

- [18] J. Espinós, Aplicaciones tecnológicas de películas delgadas [En línea]. [s.l], [s.a]. [Fecha de consulta: 05 Junio 2017]. Disponible en: <http://digital.csic.es/bitstream/10261/40689/1/P%C3%A1ginas%20de%20EVENTOS309994%5B1%5D.pdf>
- [19] M.N.Kamalasanan, Subhas Chandra, Sol-gel synthesis of ZnO thin films, Thin Solid Films. 288, 112-113 (1996).
- [20] Schubert, Dirk, Dunkel, Thomas, Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution, Materials Research Innovations. 7, 314 (2003).
- [21] Filmetrics Inc., Operations Manual for the FILMETRICS F20 Thin-Film Analyzer (2011).
- [22] J. Huang, B. Davidovitch, C. Santangelo, T. Russell and N. Menon. Cascade of Wrinkles at the Edge of a Floating Elastic Film. Physics Department Faculty Publication Series. Paper 1104 (2010).
- [23] Wikipedia. Polystyrene [En línea] [s.l], [s.a]. [Fecha de consulta: 29 Junio 2019]. Disponible en: <https://en.wikipedia.org/wiki/Polystyrene>
- [24] Especificaciones y datos técnicos de la película de retro-proyección ProFilm DUAL [En línea].[s.l], [s.a]. [Fecha de consulta: 11 Abril 2018]. Disponible en: <http://www.projectionfilm.com/2011/06/dual-side-vision.html>
- [25] ASTM International. Standard Test Methods for Surface and Interfacial Tension of Solutions of Paints, Solvents, Solutions of SurfaceActive Agents, and Related Materials. ASTM D1331-14. West Conshohocken, PA (2014).
- [26] A. Ponce-Torres, E.J. Vega, The effects of ambient impurities on the surface tension. EPJ Web of Conferences, 114 02098 (2016).
- [27] Resolución celda de carga Futek LSB200 [En línea].[s.l], [s.a]. [Fecha de consulta: 14 Septiembre 2018]. Disponible en: <http://www.futek.com/resolutioncalc.aspx>

- [28] Especificaciones técnicas del nanoposicionador Thorlabs MTS25/M-Z8 [En línea]. [s.l], [s.a]. [Fecha de consulta: 14 Septiembre 2018]. Disponible en: https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=3423&pn=MTS25/M-Z8
- [29] Environmental Protection Agency (EPA). Toxicological Review of Toluene [En línea]. Washington D.C., 2005. [Fecha de consulta: 18 Abril 2017]. Disponible en: <https://www.epa.gov/foia/toxicological-review-toluene-cas-no-108-88-3-pdf>
- [30] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Medical Management Guidelines for Toluene [En línea] [s.l], [s.a]. [Fecha de consulta: 18 Abril 2017]. Disponible en: <https://www.atsdr.cdc.gov/mmg/mmg.asp?id=157&tid=29>
- [31] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ASTR). Toxicological Profile for Toluene [En línea]. [s.l], 2016. [Fecha de consulta: 18 Abril 2017]. Disponible en: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=161&tid=29>
- [32] World Health Organization. Environmental Health Criteria 52, Toluene [En línea]. Geneva, 1986. [Fecha de consulta: 18 Abril 2017]. Disponible en: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc52.htm>
- [33] European Solvents Industry Group (ESIG). Guía para el uso correcto de guantes: trabajando con disolventes [En línea]. [s.l], 2011. [Fecha de consulta: 15 Enero 2017]. Disponible en: https://sistemamid.com/panel/uploads/biblioteca/2014-07-14_02-42-25106962.pdf
- [34] Centers for Disease Control and Prevention (CDC), The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). International Chemical Safety Cards, Toluene [En línea]. [s.l], [s.a]. [Fecha de consulta: 18 Abril 2017]. Disponible en: <https://www.cdc.gov/niosh/ipcsneng/neng0078.html>
- [35] Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Occupational Health Guideline for Toluene diisocyanate [En línea]. [s.l], 1988. [Fecha de consulta: 18 Abril 2017]. Disponible en: <https://www.cdc.gov/niosh/docs/81-123/pdfs/0621.pdf>

[36] BLS. Ficha técnica filtro 430 ABEK2HgP3 R [En línea]. Milano, 2012. [Fecha de consulta: 15 Enero 2017]. Disponible en: http://186.64.113.100/~masprotc/wp-content/uploads/2017/01/430_ABEK2HgP3-R_8011014_ES.pdf