

Dos nuevos métodos para determinar la adhesión mediante fricción interna en materiales recubiertos con películas*

H. A. Colorado**, ***, A. A. Ghilarducci****, H. R. Salva****

Resumen Se proponen dos modelos nuevos para determinar la energía de adhesión mediante la técnica de fricción interna (FI) en materiales recubiertos con películas delgadas. En el primer método se utiliza la medición de entalpía determinada por la técnica de FI, para el cual se ha determinado el trabajo de adhesión con valores experimentales. En la segunda propuesta se realizan ensayos de FI a temperatura constante.

Palabras clave Adhesión. Fricción Interna. Películas delgadas, Péndulo de torsión.

Two new methods to determine the adhesion by means of internal friction in materials covered with films

Abstract Two new models are proposed to determine the adhesion energy by means of the internal friction technique (IF) in thin films layered materials. For the first method is necessary to determine enthalpy by means of the IF technique, for which the adhesion work has been determined with experimental data. In the second method are necessary to perform IF tests at constant temperature.

Keywords Adhesion. Internal friction. Thin films. Torsion pendulum.

1. INTRODUCCIÓN

En los recubrimientos con películas y en los materiales compuestos, el problema más importante, en la actualidad, es cómo determinar la adhesión de la película al sustrato. La adherencia entre una película y un sustrato es la primera propiedad que debe ser revisada^[1]. En la forma de interpretar la adherencia y en los criterios de justificación para seleccionar el tipo de ensayo más pertinente para determinar la

adhesión, hay dos escuelas. La primera es la “pragmática”, que tiene una visión tecnológica enfocada en la calidad, durabilidad y estabilidad de la película. En esta escuela, se usan ensayos mecánicos de gran área y volumen que cuantifican la fuerza o la energía necesaria para separar la película del sustrato. Desde el punto de vista termodinámico, el trabajo por unidad de área (W_A) requerido para separar dos fases que forman una intercara se expresa en la ecuación (1):

* Trabajo recibido el día 23 de junio de 2005 y aceptado en su forma final el día 15 de noviembre de 2005.

** Universidad de Antioquia, Dpto. de Ingeniería Mecánica, Calle 67 # 53-108, Bloque 20-Ciudad Universitaria, Medellín, Colombia. E-mail: hacolora@udea.edu.co.

*** Universidad Nacional de Colombia, Escuela de Ingeniería de la Organización.

**** Laboratorio de Fricción Interna, Centro Atómico Bariloche e Instituto Balseiro, ArgentinaAv. Bustillo 9500 (8400) Bariloche R. N. Argentina. E-mail: friccion@cab.cnea.gov.ar.

$$WA = \gamma_f + \gamma_s - \gamma_{fs} \quad (1)$$

donde, γ_f , γ_s y γ_{fs} son las energías superficiales específicas de la película, del sustrato y de la intercara película-sustrato, respectivamente. Nótese que estas variables termodinámicas aparecen en la mecánica del medio continuo, para sistemas macroscópicos.

La otra escuela es la “académica”, la cual se fundamenta en la naturaleza del enlace y en los detalles microscópicos de las interacciones físico-químicas en la intercara película-sustrato, entre átomos y moléculas, y toma la energía del enlace atómico como medida significativa de la adherencia. Pese a los esfuerzos hechos con los modelos atomísticos en suministrar un claro entendimiento de los fenómenos en la intercara, éstos no han tenido mucho éxito cuando se extrapolan sus resultados para describir un comportamiento macroscópico. Hay varios modelos de este tipo^[1] que predicen el valor de W_A .

Hay diversos ensayos de adhesión, entre otros: tensión, cizalladura y rayado^[2]; halado^[3]; lámina adhesiva^[3]; micro-tensión^[4 y 5]; y, algunos que usan ambientes húmedos para debilitar la intercara durante el ensayo^[6]. Entre los problemas de los ensayos de adhesión están:

- La compleja interpretación de los mecanismos presentes debido al gran volumen de muestra utilizado y al complejo estado de esfuerzos generado por el tipo de sollicitación.
- La insensibilidad de la técnica para registrar pequeños cambios en las propiedades.
- La dificultad en estimar las áreas reales involucradas.
- La dificultad de realizar pruebas dinámicas.

El tipo de ensayo para determinar adhesión, es un tema abierto actualmente ^[1, 4 y 6-9]. Algunos de los anteriores problemas no los tiene la técnica de FI ^[10], que se caracteriza por ser de alta sensibilidad, los ensayos son dinámicos y se usan muestras de volúmenes muy pequeños. El problema de las áreas no se ha abordado en la teoría actual de FI para películas^[11 y 12].

En un espectro de FI se pueden obtener picos asociados, cada uno con un fenómeno de relajación al interior del material, por ejemplo, con la relajación de un defecto como el borde de grano. Del ancho del pico de FI, se obtiene la entalpía asociada al fenómeno que origina el pico. Si el fenómeno se activa térmicamente, se puede obtener un gráfico de Arrhenius para diferentes condiciones de temperatura y frecuencia del mismo pico, pudiendo determinarse la entalpía de la pendiente de la curva de Arrhenius. Este valor de la entalpía es más confiable que el obtenido por medio del ancho para un solo pico^[10]. La energía elástica almacenada, se determina

también en el ensayo de FI, es una función de la amplitud de deformación y del módulo elástico, determinados también en este ensayo.

Cuando la medición se hace bajo decaimiento libre de las oscilaciones, se obtiene el coeficiente de amortiguamiento, δ , la frecuencia natural de oscilación y el tiempo de relajación. δ está relacionado directamente con la FI por medio del desfase, ϕ , que se genera entre el esfuerzo y la deformación,

$$\delta = \mu\phi$$

Cuando se mide bajo vibraciones forzadas, se encuentra que la FI (Q^{-1}) está dado por

$$\phi = \frac{w_2 - w_1}{w_r} \equiv Q^{-1} \approx \frac{\delta}{\mu}$$

donde, Q^{-1} es un término con que se denota a la FI, adoptado de la teoría de circuitos eléctricos; $w_2 - w_1$ es el ancho de la curva de resonancia a la mitad de la altura del pico; y w_r es la frecuencia de resonancia de la muestra. La ecuación anterior es válida cuando ϕ es pequeño, es decir, cuando la FI es independiente de la amplitud del esfuerzo externo aplicado al sistema. Hay varios tipos de equipos para medir la FI, dos de los más usados son un péndulo de torsión invertido^[13] y el equipo de lámina vibrante^[10], usado en este trabajo. En este equipo, la probeta anclada en uno de sus extremos, vibra en el modo de flexión.

Algunos trabajos en otras áreas^[14] dan cuenta de la importancia de FI en procesos de unión como soldadura y adhesión, los cuales evidencian la potencialidad de esta técnica.

1.1. Teoría de Nishino y Asano de FI para materiales recubiertos con películas

En esta aproximación de Nishino y Asano^[9], la FI para vibraciones en el modo flexión, dada por el coeficiente de amortiguamiento promedio (δ_{av}) de una lámina recubierta con una película delgada totalmente coherente, depositada por ambas caras del sustrato es:

$$\delta_{av} = \delta_s + \frac{6t}{d} \frac{E_f}{E_s} \delta_f \quad (2)$$

donde, los subíndices s y f se refieren, respectivamente, al sustrato y la película; denota el módulo elástico; t y d son el espesor de la película y del sustrato, respectivamente; y δ es el coeficiente de amortiguamiento.

Para el modo torsión, la FI de un alambre de diámetro d , recubierto con una película de espesor t , está dada por:

$$\delta_{av} = \delta_s + \frac{8t}{d} \frac{G_f}{G_s} \delta_f \quad (3)$$

donde, G es el módulo de torsión. La teoría de mezclas para FI de películas^[11] es relativamente nueva, 1993, y es aceptada en trabajos muy recientes^[15 y 17].

1.2. Métodos que usan FI para estudiar adhesión

1.2.1. Método con parámetro cualitativo de adhesión

Quanmin, Hua y Manfred^[12] propusieron la siguiente ecuación, que relaciona la respuesta dinámica del sistema sustrato-película:

$$\frac{f_c^2 - f_s^2}{f_s^2} = \left(\frac{3E_f}{E_s} - \frac{\rho_f}{\rho_s} \right) \left(\frac{d_f}{d_s} \right) \quad (4)$$

donde, los subíndices c , s y f , denotan el sistema compuesto, el sustrato y la película, respectivamente; y E y ρ representan el módulo elástico y la densidad. Considerese un caso de adhesión imperfecta, con la adhesión caracterizada por el parámetro variando entre 1, indicando perfecta adhesión, y 0, indicando no adhesión. En la ecuación (4), Quanmin, Hua y Manfred^[12] introdujeron dicho parámetro:

$$\frac{f_c^2 - f_s^2}{f_s^2} = \left(\frac{3\gamma^2 E_f}{E_s} - \frac{\rho_f}{\rho_s} \right) \left(\frac{d_f}{d_s} \right) \quad (5)$$

La inclusión de este parámetro no permite cuantificar la adhesión y establecer comparaciones con otras técnicas muy usadas para determinar la adhesión.

1.2.2. Método con ondas de Lamb

Richard, Gremaud, Kulik y Behrend^[18] usaron Microscopia Acústica de Barrido para excitar y detectar las ondas de Lamb generadas en la muestra a partir de ondas ultrasónicas y, así, determinar las constantes elásticas de la película, adherida a un sustrato semi infinito. No se estimó la adhesión cualitativamente, se usaron diferentes estados de adhesión para estimar otras propiedades. Este ensayo no destructivo permite generar ondas muy localizadas

en la región de la muestra que se quiere estudiar, haciéndolo ideal para caracterizar el estado mecánico dinámico de la intercara película-sustrato.

1.3. Discusión sobre los principales métodos que usan FI para estudiar adhesión

En los trabajos de FI en materiales recubiertos con películas se vislumbra la esperanza de poder dar solución, con ayuda de esta técnica, al problema de la adhesión. La teoría de FI para materiales recubiertos con películas presenta limitaciones para alcanzar dicho fin^[19], siendo las tres fundamentales: a) los modelos no cuantifican la adhesión, b) no se incluyen variables relacionadas con la intercara película-sustrato, y c) en la teoría de FI de Nishino y Asano^[9], se supone una adhesión perfecta entre el sustrato y la película. Es necesario incluir variables como el trabajo de adhesión W_A , de la ecuación (1), para obtener valores comparables a los obtenidos por otros tipos de ensayos. La teoría tampoco tiene en cuenta la FI en la intercara, es decir, no hay un término de salto entre la FI de la película y la FI del sustrato pues, en algunos materiales a alta temperatura, podría presentarse una FI importante debido al deslizamiento viscoso, similar al deslizamiento de borde de grano^[20]. En la teoría de Nishino y Asano se desprecia el término de FI de la película, cuando Von der Hagen^[21] muestra picos de FI que incrementan su altura con el aumento del espesor de la película. Además, la FI interna es un fenómeno volumétrico, de modo que la FI de la película puede estar afectada por la FI del sustrato, lo que apoya la necesidad de incluir en la teoría un término de salto entre las propiedades del sustrato y las de la película. Sin embargo, el hecho de que la teoría de Nishino y Asano^[9] sea tan usada, actualmente, y criticada solo en unos pocos trabajos^[15], evidencia la dificultad existente para plantear una teoría que incluya las limitaciones mencionadas pues, además de involucrar el problema de la adhesión no muy bien comprendida en la actualidad, involucra la dificultad de cuantificar muchas de las variables que actualmente no aparecen involucradas en ella.

La teoría de FI para películas debe incluir el área de la intercara o, equivalentemente, la rugosidad del sustrato, pues la FI se ve alterada con esta variable, por ejemplo, por la presencia de más o menos dislocaciones de desajuste. También, debe involucrar la energía de adhesión, W_A , de la ecuación (1) y algunas de las variables más relevantes que inciden en los fenómenos que ocurren en la intercara, responsables de la adhesión entre la película y el sustrato^[22-24].

2. MÉTODOS PROPUESTOS

2.1. Método con entalpía determinada por FI

La parte determinante en la adhesión entre la película y el sustrato es la intercara, por lo que es necesario encontrar, allí, mecanismos que produzcan FI, de tal forma que pueda usarse ésta técnica para obtener información de la adhesión. Dos de ellos, podrían ser las dislocaciones de desajuste y el deslizamiento viscoso en zonas donde la coherencia entre las redes del sustrato y la película no es muy alta.

Mediante un pico de FI debido a la intercara, se puede determinar la entalpía de activación del mecanismo que lo produce, la energía interna, la energía disipada y la entalpía de adhesión en esta zona^[10]. Por estas razones, es posible plantear una sencilla relación entre el trabajo de adhesión por unidad de área, W_A , la energía libre en la intercara, γ_{fs} , y la entalpía de activación necesaria para producir una relajación en esta zona, es decir, correspondiente al mecanismo de amortiguamiento en la intercara (por ejemplo, dislocaciones de desajuste, deslizamiento viscoso, etc., o una combinación de varios de ellos) determinado por medio de FI. Considerando que la entalpía es la suma entre el trabajo mecánico, W , y la energía interna, U ,^[25] y con ayuda de la ecuación (1), se puede obtener la ecuación (6),

$$H_A + U = \gamma_f + \gamma_s - \gamma_{fs} \quad (6)$$

de donde se obtendría que

$$\gamma_{fs} = U - H_A + \gamma_f + \gamma_s \quad (7)$$

La relación dada por la ecuación (7) permite determinar la energía libre en la intercara mediante la entalpía de activación determinada por FI. Este valor, sustituido en la ecuación (1) permite obtener un valor experimental de la adhesión. La figura 1 ilustra como debe ser el procedimiento para obtener el trabajo de adhesión por medio de las ecuaciones (6) y (7). Las energías libres del sustrato y de la capa, deben conocerse o determinarse experimentalmente con otro tipo de ensayos como, por ejemplo, midiendo el ángulo de mojado de la superficie, de tal modo que se pueda obtener el trabajo de adhesión mediante la ecuación (1). Para encontrar los picos debidos a la intercara, se deben analizar muestras con y sin película, usar un sustrato monocristalino con baja FI, como el silicio, y la película debe tener muy pocos defectos fuera de la intercara. También, sería recomendable usar un proceso de deposición química de vapor (CVD) para obtener la película, pues no genera tantos defectos y esfuerzos de compresión en la intercara como si lo hace el PVD. Una posible limitación de este modelo puede ser que funciona en sistemas en los cuales el amortiguamiento en la intercara es alto.

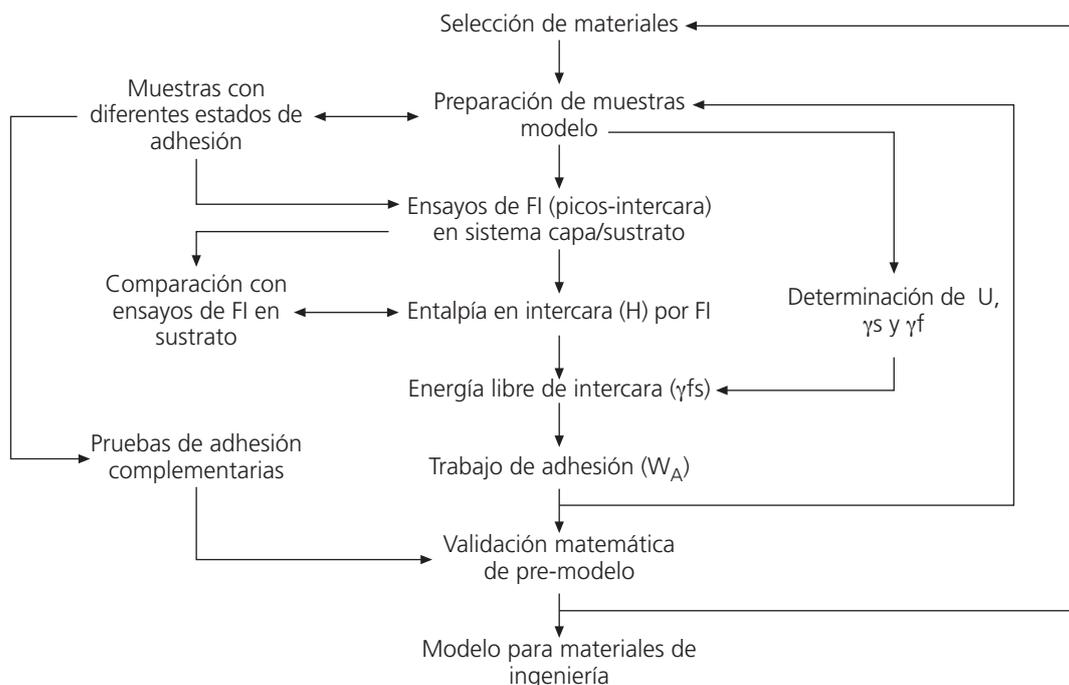


Figura 1. Diagrama de bloques del modelo con entalpía.

Figure 1. Blocks diagram of model with enthalpy.

2.1.1. Verificación experimental

Las mediciones se realizaron en un equipo de lámina vibrante, sobre muestras con un sustrato de acero AISI 304 de $3 \times 13 \times 0,2 \text{ mm}^3$, recubiertas por una sola cara con películas de $3 \mu\text{m}$ de espesor obtenidas por la técnica de deposición física de vapor PVD-magnetron sputtering. La muestra pesó 1g y si se tomó como referencia que 1 mol de Fe pesa 55,8g. La entalpía, ΔH_f , obtenida del ajuste del pico de FI en el sistema acero AISI 304/TiN fue de 4.300 cal/mol [19]. Las muestras se pulieron metalográficamente hasta obtener acabado espejo, pero, pese a este hecho, el área aparente sigue siendo menor que el área verdadera. Por esta razón, se hizo la aproximación de que el área verdadera, A_T , es cuatro veces el área aparente, A_A (para un solo lado de la lámina de $8 \times 10^{-6} \text{ m}^2$), para obtener valores de adhesión similares a los de otros ensayos. Esta aproximación, que requiere de una corroboración experimental planeada en un trabajo futuro, se apoya, además, en que el área en la intercara, después del proceso de deposición por PVD, puede estar muy alterada, debido a la mecánica de la deposición. De este modo, se tiene que

$$\frac{H_A}{A_T} = \frac{H_A}{4A_A} = \frac{0.322 \text{ mJ}}{32 \times 10^{-6} \text{ m}^2} = 10063 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2} \quad (8)$$

La energía libre para el sustrato (tomando el valor del hierro) es 1.830 mJ/m^2 ; y para la película de TiN (tomando el valor del Ti) es 1.500 mJ/m^2 , ambos valores para una intercara sólido-sólido [22].

La energía elástica almacenada, U , en un ensayo de FI, está dada por

$$U = \frac{1}{2} E \varepsilon^2 \quad (9)$$

donde, E es el módulo de Young y ε es la amplitud de torsión. Tomando $E = 160 \text{ MPa}$ para el acero y $\varepsilon = 1 \times 10^{-5}$ del ensayo de FI [19], se tiene que

$$U = 8 \text{ Pa} = 8000 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$$

Usando la ecuación (7) se obtiene el valor de la energía libre en la intercara, es decir,

$$\gamma_{fs} = (8000 - 10063 + 1500 + 1830) \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2} = 1268 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$$

Este valor de la energía en la intercara es muy similar al contemplado en la literatura para el acero,

en otros sistemas [22]. Con la ecuación (1) se puede determinar el trabajo de adhesión,

$$W_A = (1500 + 1830 - 1268) \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2} = 2062 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$$

El trabajo de adhesión para el sistema AISI 304/TiN es similar a otros valores ya descritos para sistemas acero-cerámico [22].

2.2. Método con ensayos de FI a temperatura constante

Esta propuesta consiste en realizar ensayos de FI a temperatura constante, usando películas delgadas que tengan diferentes estados de adhesión, con el fin de establecer la relación entre el trabajo de adhesión, la energía elástica almacenada y la energía disipada.

La figura 2 muestra el área bajo la curva de decaimiento de las oscilaciones libres, para el sustrato (Cu) y el sistema sustrato-película (Cu/TiN) [19]. Las mediciones se realizaron en un péndulo de torsión invertido, en muestras con un sustrato de alambre de cobre de $0,2 \text{ mm}$ de diámetro y 20 mm de longitud entre mordazas [13], recubiertas con películas $3 \mu\text{m}$ de espesor, obtenidas por la técnica PVD-magnetron sputtering. La amplitud de torsión puede convertirse a esfuerzo, conociendo la constante elástica del material y aplicando la ley de Hooke. El área bajo la curva (que tiene unidades de viscosidad), multiplicada por el flujo volumétrico, que es constante por tratarse del mismo sólido relajándose en el tiempo, permite obtener la energía elástica almacenada, ε_{EI} .

Los resultados de FI sobre el sustrato de cobre y sobre el sistema Cu/TiN [19], mostraron que,

$$\delta_{\text{Cu-TiN}} > \delta_{\text{Cu}} \text{ y que } \xi_{\text{EICu-TiN}} < \xi_{\text{EICu}} \quad (10)$$

donde, es el coeficiente de amortiguamiento determinado de la curva de decaimiento de las oscilaciones libres y ξ_{EI} es la energía elástica almacenada (área bajo la curva), (Figura 5).

Como el trabajo de adhesión resulta de la interacción entre el sustrato y la película, en la relación de adhesión propuesta, se incluyen los cambios o incrementos de estas variables. La energía elástica almacenada en la intercara es directamente proporcional a W_A , puesto que está relacionada con la fuerza de enlace. Además, es inversamente proporcional a W_A . Un mayor δ en la intercara se cree asociado con una menor adhesión (más desajuste entre las redes sustrato-película y más defectos), y viceversa.

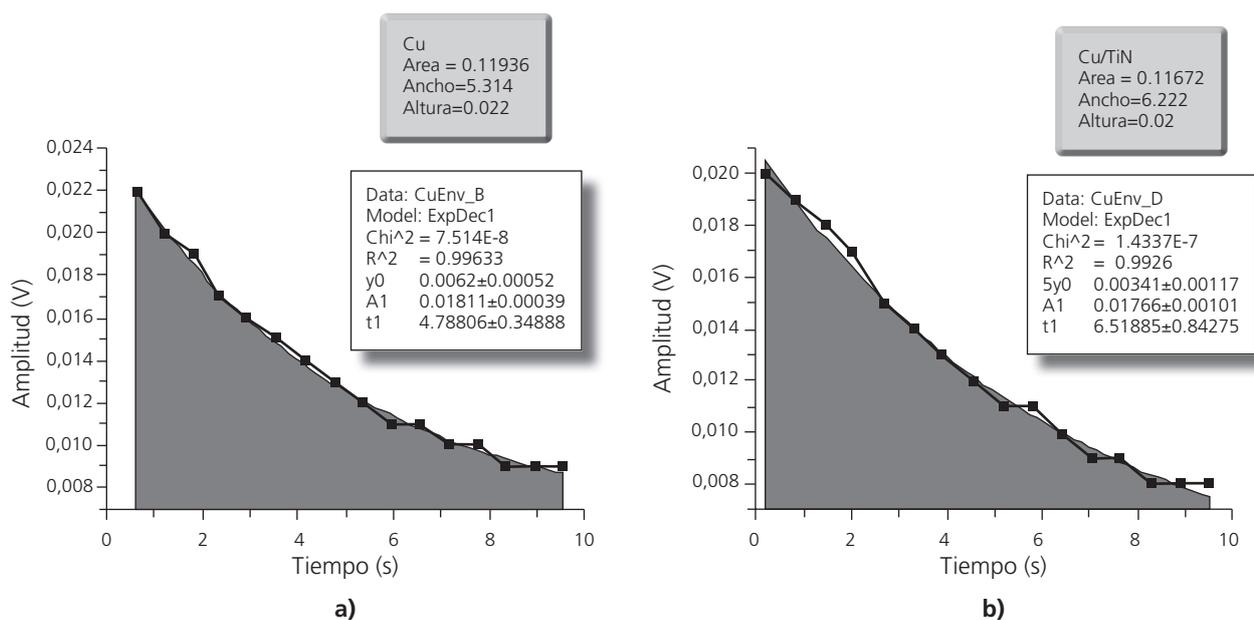


Figura 2. Área bajo la curva de una envolvente de decaimiento obtenida en un péndulo de torsión, el ajuste de la curva se realizó con el modelo de decaimiento exponencial de primer orden: a) sustrato de Cu, área = 0,11936, $\delta = 0,00159$; b) sistema sustrato de Cu-película de TiN, área = 0,11672, $\delta = 0,00171$.

Figure 2. Area under encircling decay curve obtained in a torsion pendulum, the fit was carried out with the exponential decay of first order model: a) Cu substrate, area = 0.11936, $\delta = 0.00159$; b) Cu substrate-TiN, area = 0.11672, $\delta = 0.00171$.

Con las condiciones anteriores, el trabajo de adhesión de la ecuación 1 se sugiere dado por,

$$W_A = k \frac{\Delta \xi_{EIS-C}}{\Delta \delta_{S-C}} \quad (11)$$

donde, $\Delta \xi_{EIS-C}$ es la diferencia de energía elástica entre el sistema compuesto (S-C) y el sustrato, $\Delta \delta_{S-C}$ es la diferencia de amortiguamiento, y k es una constante de proporcionalidad con unidades de longitud. Tomando los valores ajustados^[19] para el cobre y el sistema Cu/TiN, se tiene que:

$$W_A = k \frac{\Delta \xi_{EIS-C}}{\Delta \delta_{S-C}} = k \frac{0,11936 - 0,11672}{0,00171 - 0,00159} = k22$$

La constante de proporcionalidad, k , con unidades de longitud, depende del área de la intercara A_p , de la energía superficial de interacción γ_{fs} , del espesor de la película d y, posiblemente, de la fuerza de enlace por unidad de longitud F , en la intercara.

Considerando que la adhesión sería máxima cuando la energía libre de la intercara sustrato-película es mínima, que a bajo espesor de la película se obtiene una mejor adhesión y que a mayor fuerza de enlace y mayor área de intercara la adhesión es mayor, se propone la ecuación (12).

$$k = \frac{A_p F}{\gamma_{fs} d} \quad (11)$$

Donde el área de la intercara constituye una de las variables críticas a determinar y debe ser conocida de manera precisa.

Una limitación de esta propuesta, ecuación (11), es que no permite discriminar que porcentaje de δ es debido al incremento de volumen del sistema por la presencia de la película y cual es debido a la intercara. Esta limitación puede resolverse, como ya se planteó para el modelo "con entalpía determinada por FI", con películas con muy pocos defectos, de modo que la contribución de la intercara a δ es alta y la FI de los defectos de la película es despreciable. Una vez perfeccionado el modelo con materiales y películas de este tipo, que den explicación al problema fundamental de la adhesión, los resultados podrán implementarse para materiales más complejos.

La figura 3 ilustra como debe ser el procedimiento para obtener el trabajo de adhesión por medio de ensayos de FI a temperatura constante. Se deben analizar muestras con y sin recubrimiento, con el fin de determinar el efecto de la película en la FI del sistema sustrato-capa. Después, se determina el amortiguamiento y el valor de la constante k dado por la ecuación (12). Para encontrar el valor de la

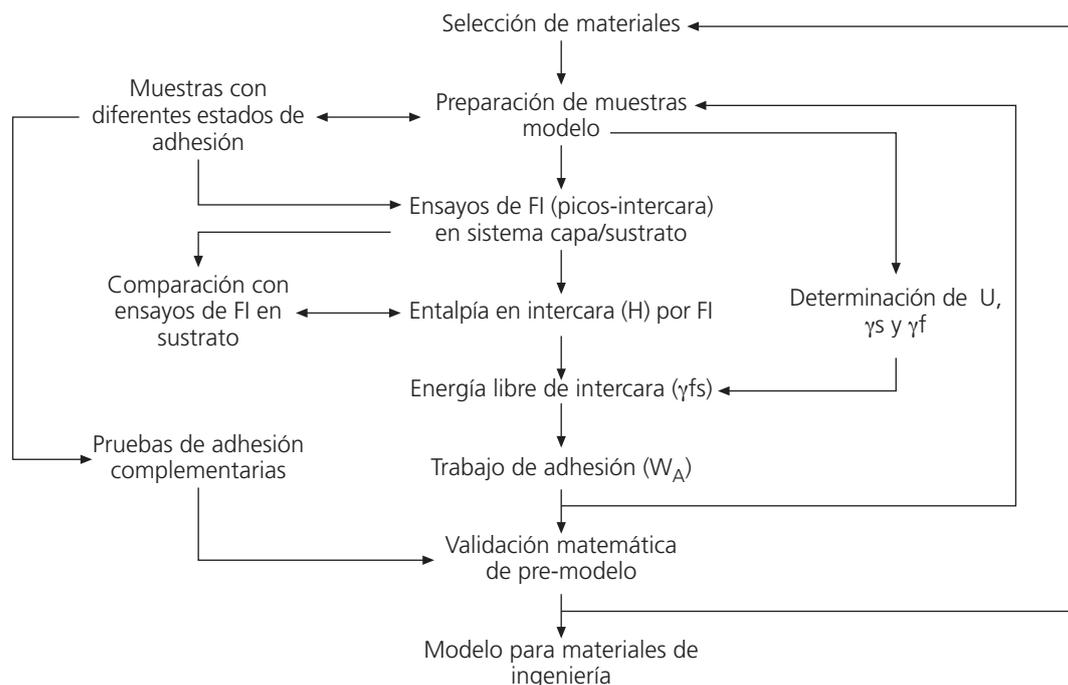


Figura 3. Diagrama de bloques del modelo con ensayos de FI a temperatura constante.

Figure 3. Blocks diagram of model with tests of internal friction at constant temperature.

energía libre asociado con la intercara sustrato-capa, se podrá usar el modelo con entalpía, figura 1 o algunos valores de la literatura, para solucionar la ecuación (12).

2.3. Sobre los dos métodos propuestos

Los dos pre-modelos planteados constituyen un método para estimar W_A mediante FI, incluyendo variables relacionadas con la intercara sustrato-película. Este trabajo es apenas un inicio encaminado en resolver, quizás, el problema mayor de los recubrimientos, en la actualidad: qué ensayo de adhesión utilizar. Éste, en particular, usa la técnica de FI. Hay una propuesta concreta para evaluar la adhesión de la película al sustrato mediante FI, el modelo de Quanmin, Hua y Manfred^[12], donde se incluye un parámetro cualitativo de adhesión, γ , en la ecuación de FI. Esta propuesta no incluye ninguna variable asociada directamente con la intercara sustrato-película, de modo que no permite relacionar la FI con W_A . Los dos modelos propuestos en este trabajo, incluyen variables de la intercara película-sustrato y permiten cuantificar el trabajo de adhesión, y evidencian la importancia de cuantificar el área de la intercara para hacer una buena estimación de la adhesión y, así, tener éxito en hacer coincidir los modelos teóricos con los resultados experimentales de los diferentes ensayos de adherencia.

3. CONCLUSIONES

- El modelo de adhesión para determinar adhesión en películas mediante FI, planteado por Quanmin *et al.*^[12] está muy limitado porque no incluye variables relacionadas con la intercara y no permite determinar la adhesión, dándose, solo, una medición cualitativa.
- El modelo “con entalpía determinada por FI” permite determinar la energía libre en la intercara γ_s mediante FI, la cual está relacionada con el trabajo de adhesión por unidad de área, W_A . El otro modelo planteado propone usar ensayos de FI a temperatura constante con muestras con diferentes estados de adhesión, y se presenta una relación que incluye variables que afectan la adhesión en la intercara.

Agradecimientos

Al Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología (Colciencias).

REFERENCIAS

- [1] M. OHRING, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, Second Edition, 2002.
- [2] Y. FU, H. DU Y S. ZHANG, *Thin Solid Films* 444 (2003) 85-90.

- [3] P. A. STEINMAN Y H. E. HINTERMANN, *J. Vac. Sci. Technol. A* 7 (1989) 2.267-2.272.
- [4] M. IGNAT, M. DUCARROIR, M. LOLOGEASIS Y J. GARDEN, *Thin Solid Films* 220 (1992) 271-276.
- [5] E. HARRY, A. ROUZAUD, M. IGNAT Y P. JULIET, *Thin Solid Films* 332 (1998) 195-201.
- [6] D. R. CLARKE, *Final Report 1997-98 for Micro Project 97-032*. ucop.edu/research/micro/97_98/97_032.pdf, (consultada en Marzo de 2004).
- [7] M. IGNAT, T. MARIEB, H. FUJIMOTO Y P.A. FLINN. *Thin Solid Films* 353 (1999) 201-207.
- [8] F. SPAEPEN, *Thin Film Mechanical Behaviour Conference*, Plymouth, EE. UU., 2000.
- [9] R. H. DAUSKARDT, *Mechanical Properties of Thin Films Conference*, Stuttgart, Germany, 2000.
- [10] NOWICK Y B. S. BERRY, *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*, Academic Press, N.Y., EE. UU., 1972, pp. 372-492.
- [11] Y. NISHINO Y S. ASANO, *Phys. Stat. Sol. A* 139 (1993) K97-K100.
- [12] Q. SU, S. Z. HUA Y M. WUTTING, *J. Adv. Sci. Tech.* 8 (1994) 625-633.
- [13] J. M. SAN JUAN, I. GALLEGOS Y M. L. NÓ, *Rev. Metal. Madrid* 37 (2001) 209-214.
- [14] J. M. ALBUQUERQUE, P. A. RAMOS, M. A. GOMES Y A. C. CRUZ, *Rev. Metal. Madrid* 41 (2005) 126-132.
- [15] Z. S. LI, Q. F. FANG, S. VEPREK Y S. Z. LI, *Mat. Sci. Eng. A* 370 (2004) 186-190.
- [16] Z.S.LI Y Q.F.FANG, *Rev. Sci. Instrum.*, 74 (2003) 2.477-2.480.
- [17] D. SAMATOWICZ. *J. Alloys Compounds* 310 (2000) 457-461.
- [18] RICHARD, GREMAUD, KULIK Y BEHREND. *J. Alloys Compounds*, 211/212 (1994) 438-441.
- [19] H. A. COLORADO, Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia, 2005.
- [20] T. S. KÊ, *Metall. Mater. Trans. A* 30 (1999) 2.267-2.295.
- [21] J. VON DER HAGEN, PhD thesis, Max-Planck-Institut Für Metallforschung (MPI-MF), 2003.
- [22] J. M. HOWE, *Interfaces in Materials*, University of Virginia, John Wiley and Sons, EE.UU., 1997, pp. 176-193.
- [23] BURKE, REED Y WEISS, *Surface and Interfaces*. Syracuse University Press, 1996, pp. 361-480.
- [24] H. LÜTH, *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*. Springer 3ª Edition, Germany, 1995, pp. 72-210.
- [25] M. HILLERT. *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations*. Cambridge University Press, U.K, 1998, pp. 4-56.