

CAPAS DELGADAS PARA EL DESARROLLO DE SENSORES ELECTRICOS DE DEFORMACIÓN MECÁNICA.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de sensores flexibles de deformación mecánica se encuentra hoy en día a la cabeza de la industria electrónica, desplazando poco a poco a los sensores ópticos, oscilatorios y magnéticos, los cuales son de manufacturación más cara y de respuesta más lenta. Por ejemplo, los sensores micro capacitivos de presión son de los más prometedores para campos como la robótica o la biomedicina. Estos dispositivos tienen la finalidad de recoger datos de forma continua mediante métodos no invasivos de fuerza/presión. En estos sistemas, se usa un material flexible como dieléctrico con propiedades deformables, donde el principio de detección se basa en el cambio de capacitancia frente a tensiones externas. Para su diseño se juega con dos parámetros para ampliar la sensibilidad: el rango de variación y la tensión a la que se somete el sensor.

Sin embargo, es necesario optimizar este tipo de sensores para que sean más precisos, fiables, robustos y adaptables, ya que los actuales se deterioran con frecuencia. En particular, es necesario controlar el movimiento o deformación al que se somete el sensor. Un ejemplo concreto es el seguimiento de la pared torácica para un paciente con respiración asistida o la medida de las acciones de un deportista. Entre las aplicaciones biomédicas que pueden tener los sensores microcapacitivos se encuentra la posibilidad de:

- medir movimientos de partes del cuerpo, o medidas globales por acelerometría o giroscopía, que se puede conseguir con Sensores de Movimiento basados en Sistemas Microelectromecánicos (MEMS) de bajo consumo,
- realizar vigilancia diaria, detección de lesiones tempranas o enfermedades neurodegenerativas o conocer la presión necesaria en un vendaje.

En general estos sensores biomédicos se han fabricado empleando silicio u óxido de titanio, cuyas propiedades limitan su ámbito de aplicación y fabricación al ser rígidos y caros, composites poliméricos como el polidemetilsiloxano (PDMS)dopado con titanio, los cuales no son muy fiablesal no asegurar la interconexión de átomos de titanio.

En consecuencia, los recubrimientos tipo diamante (DiamondLike-Carbon o DLC) son una alternativa en la actualidad tecnológica gracias a su naturaleza piezorresistiva, cualidad prometedora para mejorar la precisión y calidad de estos sistemas de medida. Este material es una forma metaestable del carbono amorfo hidrogenado, con una cantidad importante de uniones sp^3 . El DLC destaca por un bajo coeficiente de fricción, alta dureza mecánica, inherencia química y transparencia óptica. Además, su resistividad eléctrica puede variar dentro de un amplio rango en función del cociente de

enlaces de carbono tipo sp^3/sp^2 y/o su dopaje con otros elementos químicos. Gracias a estas propiedades singulares, las capas delgadas de DLC se pueden aplicar tanto en elementos pasivos como activos, siendo de gran aplicación en componentes ópticos, discos magnéticos de memoria, herramientas de trabajo, partes del coche, recubrimientos biomédicos de prótesis, aparatos micro-electrónicos o celdas solares. No obstante, para emplear las capas de DLC en la fabricación de sensores flexibles de alta precisión es necesario poder controlar sus propiedades finales mediante el método y los parámetros de deposición.

El presente trabajo persigue el desarrollo de capas delgadas para la obtención de sensores eléctricos de deformación mecánica. La idea básica es obtener materiales de bajo espesor para su integración en sistemas micrométricos que presenten cambios en sus propiedades eléctricas cuando se someten a una tensión mecánica aplicada. Esto implica la búsqueda de las condiciones adecuadas para la fabricación del recubrimiento tipo diamante sobre diversos materiales flexibles, así como el desarrollo del sistema experimental para los ensayos de deformación mecánica en el rango de las micras. Esta respuesta sensora se basará, en concreto, en los cambios de la resistividad eléctrica de las capas de DLC cuando se deformen mecánicamente. Este sistema se presenta como un prototipo a escala de laboratorio de un sensor piezorresistivo de respuesta rápida a las tensiones y deformaciones en el que, al aplicarse una fuerza externa sobre el sensor, actúe como “válvula” de deformación, enviando una señal eléctrica al cambiar la resistividad de la capa delgada.

ESTADO DEL ARTE

En el carbono (número atómico $Z=6$) es posible la presencia de tres estados de hibridación: sp^3 , sp^2 y sp^1 . En la figura 1 observamos los tres tipos de enlaces de hibridación que puede tener el carbono. Esto le capacita para formar gran variedad de estructuras, pudiendo contener también otros elementos químicos. El contenido de estas tres configuraciones en una fase sólida determina las propiedades del material:

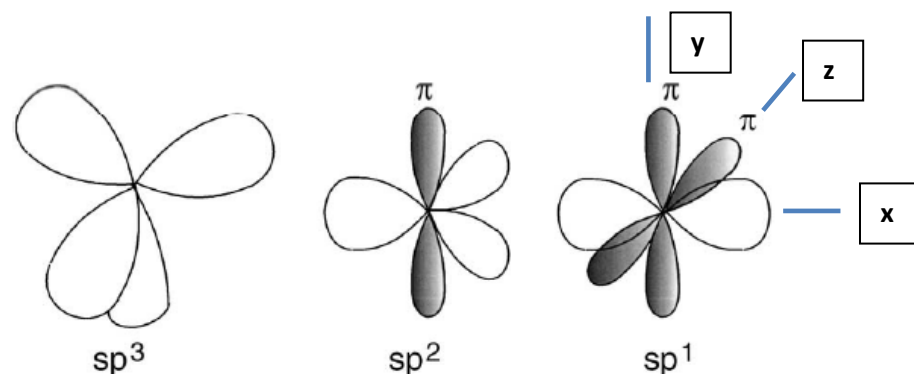


Figura 1.- Las uniones de hibridación sp^3 , sp^2 y sp^1

- *configuración sp^3* : estructura presente en el diamante, donde 4 electrones de valencia del átomo de carbono están asignados cada uno a un orbital sp^3 orientado

tetraédricamente, el cual forma una fuerte unión sigma al átomo adyacente. Los enlaces sp^3 le confieren al DLC algunas propiedades similares al diamante, como dureza mecánica, estabilidad química y amplio band gap;

- *configuración sp^2* : estructura presente en el grafito, con triple configuración sp^2 coordinada. Tres de las 4 valencias electrónicas entran en orbitales sp^2 orientados triangularmente, que forman uniones sigma en un plano. El cuarto electrón de sp^2 se orienta normal al plano de uniones sigma;
- *configuración sp^1* : dos de los cuatro electrones de valencia entran en orbitales sigma, cada uno formando una unión sigma dirigida a lo largo del eje x , y los otros dos electrones entran en orbitales pi en las direcciones yz .

La principal diferencia estructural entre el diamante y los recubrimientos tipo diamante es la presencia y la cantidad de carbono en fase sp^2 y el contenido en hidrógeno. La relación entre la cantidad de uniones sp^2 y sp^3 es una de las características más influyentes en las propiedades físicas y químicas de las películas DLC.

El DLC es un término general que se refiere, al menos, a 5 formas diferentes de materiales de carbón amorfo:

1. **a-C** = carbono amorfo libre de hidrógeno,
2. **ta-C** = carbono amorfo tetraédrico,
3. **a-C:H** = carbono amorfo hidrogenado,
4. **ta-C:H** = carbono amorfo hidrogenado tetraédrico,
5. **a-C:H:X** ($X = \text{Si, O, N, F, B...}$) = carbono amorfo hidrogenado modificado.

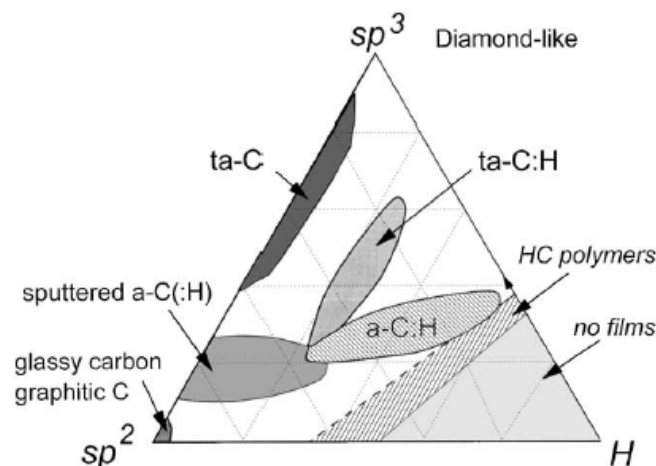


Figura 2. Diagrama de fases ternario de aleaciones carbono-hidrógeno.

En la figura 2 vemos el diagrama de fases ternario sp^2 - sp^3 -H: los vértices del triángulo sp^2 - sp^3 representan la cantidad de uniones de cada tipo, mientras que el vértice H indica la presencia de hidrógeno en el material. Cuanto más cerca del vértice sp^2 , más gráfica sería la capa de DLC. Al aumentar la concentración de uniones sp^3 , se promueve que los materiales posean una estructura tetraédrica, con propiedades parecidas al diamante. La

presencia de hidrógeno como sustituto de carbono en enlaces tipo sp^3 hace que el DLC cambie sus propiedades respecto del grafito y el diamante y, en particular, tienda a incrementar la resistividad eléctrica.

Para caracterizar el efecto piezorresistivo de los recubrimientos DLC bajo deformación mecánica, se necesitan controlar las propiedades eléctricas frente a esfuerzos mecánicos. Esto se parametriza mediante el factor gauge (FG), el cual relaciona la deformación producida por la tensión aplicada con la resistividad eléctrica de la muestra. Cuanto mayor sea el valor FG, más precisión tendrá ese sensor y más efectivo será el sistema, ya que con pequeñas deformaciones se podrán obtener cambios de resistividad eléctrica notables. Así, para pequeñas deformaciones, FG es proporcional al cambio de resistencia eléctrica a una deformación determinada y se expresa como:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(\varepsilon) - R(0)}{R(0)} = FG \cdot \varepsilon \rightarrow FG = \frac{\Delta R}{R} \frac{1}{\varepsilon} \quad (\text{Ecuación 1})$$

R: Resistencia eléctrica (Ω)

R(ε): Resistencia bajo deformación por una tensión aplicada (Ω)

R(0): Resistencia en estado de relajación (Ω)

ε : Deformación (mm), que se puede expresar como:

$$\varepsilon = \frac{l(x) - l(0)}{l(0)} \quad (\text{Ecuación 2})$$

l(0): longitud en estado de relajación (mm)

l(x): longitud tras la deformación (mm)

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

Elección del tipo de sustrato

Mediante la deposición de diferentes capas de DLC sobre sustratos de materiales diversos, se ha realizado un análisis del comportamiento mecánico y de la adherencia del recubrimiento DLC sobre los sustratos, comprobando visualmente y eléctricamente la estabilidad de los mismos.

Elección del tipo de electrodo

Mediante la deposición de diferentes capas de DLC sobre sustratos flexibles de PDMS y el uso de varios materiales a modo de electrodo, se comprueba la adherencia y la reproducibilidad de las medidas eléctricas.

Caracterización del recubrimiento DLC

El estudio de las propiedades de los recubrimientos tipo diamante se realizan en muestras depositadas sobre silicio. El análisis microestructural se realiza mediante microscopía electrónica de barrido en un equipo Hitachi S4800 SEM-FEG trabajando a 2kV y la caracterización química se realiza por espectroscopía Raman en un equipo LabRAM Horiba Jobin Yvon dotado de un microscopio confocal mediante excitación con un láser verde de $\lambda = 532 \text{ nm}$.

Para la caracterización eléctrica se miden las curvas Intensidad de corriente – Voltaje eléctrico (I-V) y se estima la resistividad a partir de las mismas. La figura 3a muestra una curva típica I-V de un material conductor, donde la gráfica obtenida es una recta (si fuera un conductor perfecto, la recta sería completamente vertical) y la resistividad se puede relacionar con la pendiente de la misma. Sin embargo, la figura 3b muestra una curva típica de un material semiconductor o aislante. En este caso, la resistividad del material se obtiene a partir de modelos y aproximaciones.

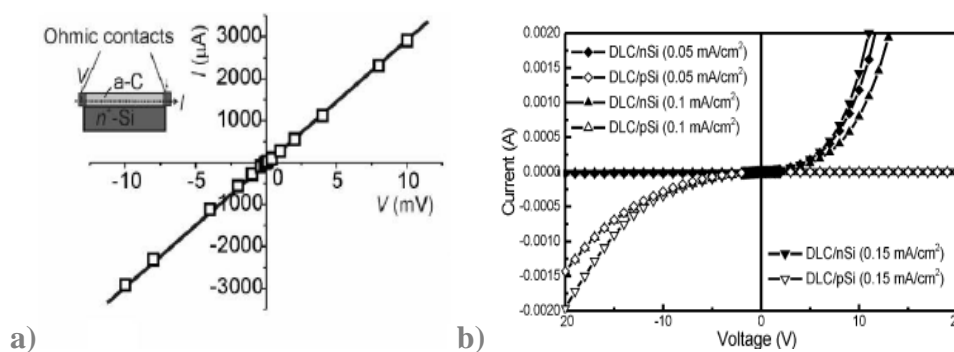


Figura 3.-a) Curva I-V de capas de a-C depositadas en óxido [4]; b) Curva I-V diodo de heterounión DLC/nSi y DLC/pSi

Por tanto, aplicando un barrido de voltaje eléctrico se detectará la corriente eléctrica que circula por el recubrimiento de DLC para obtener su curva Intensidad-Voltaje (I-V), donde la conductancia G , definida como la inversa de la resistencia eléctrica R , se aproximará a la pendiente de la región más lineal según la ley de Ohm:

$$V = I \cdot R \rightarrow I = \frac{V}{R} = G \cdot V \quad \text{(Ecuación 3)}$$

A partir de este valor también se estimará la resistividad ρ eléctrica del material:

$$\rho = R \cdot \frac{S}{L} \quad \text{(Ecuación 4)}$$

Siendo S la sección y L es la longitud de muestra donde se realiza la medida eléctrica.

Caracterización eléctrica del recubrimiento DLC bajo esfuerzos mecánicos.

Se ha estudiado el comportamiento eléctrico de capas de DLC depositadas sobre sustratos flexibles bajo esfuerzos mecánicos de flexión y tracción, estudiando la variación de la resistividad eléctrica. Para ello se ha empleado un paso de goniómetro de 0,5 mm hasta un total de 5 mm.

CONCLUSIONES

El objetivo del presente trabajo ha sido el desarrollo de sensores resistivos de deformación mecánica mediante capas delgadas. Así, partiendo del uso de materiales poliméricos flexibles y de recubrimientos tipo diamante DLC que presentan un comportamiento eléctrico y mecánico especial, en particular piezorresistivo, se ha fabricado un prototipo de sensor por deformación mecánica mediante tracción en el orden de la microescala que varía su resistividad eléctrica. Para ello se han estudiado las diferentes propiedades microestructurales del recubrimiento tipo diamante que se pueden variar mediante el cambio de los parámetros de deposición. Además se han propuesto distintos sustratos y se ha evaluado el tipo de electrodos más adecuado para la implementación del sistema. A continuación se ha realizado una evaluación exhaustiva de la variación de la resistividad eléctrica del recubrimiento DLC en sustrato rígido en función de las propiedades más influyentes, como puede ser el contenido de hidrógeno y de enlaces de carbono tipo sp^3 y sp^2 . Finalmente, se ha conseguido seguir el cambio de la resistividad eléctrica que produce una deformación mecánica sobre el recubrimiento tipo diamante cuando se embebe en un material flexible.

Entre las conclusiones específicas destacan que:

1. Se ha evaluado la adhesión de los recubrimientos tipo diamante depositados mediante RF PE-CVD sobre sustratos de distinta naturaleza: conductores, semiconductores y aislantes, en particular polímeros. De entre los sustratos rígidos, los de silicio, por la planitud y la buena adhesión con la capa de DLC, facilitaron la caracterización básica de las propiedades de los recubrimientos tipo diamante. Además, se ha demostrado que las medidas eléctricas sobre cualquier sustrato, conductor o aislante, pertenecen a las capas finas de DLC.
2. Se ha determinado una geometría adecuada para maximizar la respuesta eléctrica del sistema, realizando deposiciones de capas DLC en forma de acordeón sobre el sustrato polimérico de PDMS o sobre kapton que se embebe en PDMS, lo que ha permitido una manipulación mecánica más controlada y una mayor precisión en los cambios de resistividad del recubrimiento tipo diamante.
3. Se ha realizado un estudio de la funcionalidad de los electrodos, concluyendo que los más efectivos y óptimos son los de tipo fluido, destacando el electrodo de epoxi de plata por su adherencia, estabilidad y reproducibilidad para las mediciones eléctricas bajo manipulación mecánica.
4. Se ha estudiado la variación de la resistividad eléctrica del recubrimiento DLC sobre sustratos rígidos, comprobando que el aumento del voltaje de polarización y el contenido de acetileno en el plasma disminuyen la resistividad superficial

del DLC, mientras que el contenido de hidrógeno y de flúor en el gas reactivo la aumentan. La disminución de la resistividad se ha relacionado con la reducción del tamaño de dominios de carbono sp^2 y de su separación en la matriz de carbono sp^3 . Además, la resistividad a través del espesor de la capa ha resultado más baja que su valor en superficie.

5. Se ha implementado un dispositivo experimental para realizar las medidas eléctricas de las muestras sometidas a deformaciones mecánicas de manera controlada en la microescala.
6. La resistividad del recubrimiento tipo diamante embebido en la matriz flexible de PDMS aumenta conforme el sistema se somete a deformaciones por esfuerzos de tracción. La variación definida a través del cambio del factor gauge en función de la deformación sugiere la obtención de un prototipo de sensor piezorresistivo basado en el recubrimiento tipo diamante y en materiales flexibles con aplicaciones potenciales en campos tales como la biomedicina y la microelectrónica.