DEPENDENCIA DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE $TiC_{1-x}N_x$ CON EL VOLTAJE BIAS

J. C. Caicedo[1], C. Amaya[1,2], M. E. Gomez[1], F. Correa[3], J. Alvarado-Rivera[3], J. Muñoz-Saldaña[3], P. Prieto[4]*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (4): 1487-1492

DEPENDENCIA DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE $TiC_{1-x}N_x$ CON EL VOLTAJE BIAS

J. C. Caicedo[1], C. Amaya[1,2], M. E. Gomez[1], F. Correa[3♦], J. Alvarado-Rivera[3], J. Muñoz-Saldaña[3], P. Prieto[4]*

1: Grupo Películas Delgadas, Departamento de Física Universidad del Valle Cali, Colombia
2: Laboratorio de Recubrimientos Duros CDT ASTIN SENA, Cali, Colombia
3: Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro, México.
4: Centro de Excelencia en Nuevos Materiales CENM, Cali, Colombia
♦En pasantía de: Grupo de Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Autónoma de Occidente, Cali, Colombia

** E-mail: jcesarca@calima.univalle.edu.co*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008
Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

Monocapas de carbonitruro de titanio ($TiC_{1-x}N_x$) fueron depositadas sobre sustratos de silicio [100] mediante la técnica de erosión catódica (sputtering) r.f. (13.56 MHz) con magnetrón; empleando un blanco estequiométrico de TiC; como gas de trabajo se utilizó una mezcla de gas Ar (76%) y N_2 (24%). Los recubrimientos se depositaron con una temperatura de sustrato de 300°C y a una densidad de potencia de 4 W/cm^2. Las capas de $TiC_{1-x}N_x$ se depositaron a diferentes voltajes de polarización (voltaje bias) del sustrato de 0, -20, -50 y -100V, para analizar la influencia del potencial del sustrato sobre evolución de las propiedades mecánicas del $TiC_{1-x}N_x$. Las películas se caracterizaron estructural, química, morfológica y mecánicamente mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de energía dispersiva (EDS), microscopía electrónica de barrido (SEM) y nanoindentación, respectivamente. Los resultados de DRX muestran la presencia predominante de los picos cristalográficos de los planos [111] y [200] de la fase FCC. La intensidad y localización de los picos indica la influencia del voltaje bias sobre la cristalinidad y orientación preferencial. El análisis de los ensayos de nanoindentación muestran un incremento de 60% en la dureza y de 47% en el módulo de elasticidad para los recubrimientos depositados a -100V comparados con los recubrimientos de 0V. Este resultado sugiere que al incrementar el número de iones que impactan la superficie del sustrato aumenta la densidad del recubrimiento y por ende la microdureza; de este modo la energía aplicada por la carga puede ser absorbida y distribuida por el material debido al incremento de la densidad. Basado en los resultados obtenidos para $TiC_{1-x}N_x$, estos recubrimientos ofrecen grandes expectativas para aplicaciones industriales.

Palabras Claves: *$TiC_{1-x}N_x$, voltaje bias, propiedades mecánicas*

Abstract

Titanium carbonitride ($TiC_{1-x}N_x$) monolayers were deposited on silicon substrates [100] via R.F. (13.56 MHz) magnetron sputtering technique using a TiC stoichiometric target. During sputtering a mixture of Ar (93%) and N_2 (7%) was used as the working gas, the power density was set to 4 W/cm^2 and the substrate temperature was 250 °C. $TiC_{1-x}N_x$ layers were grown at polarization voltages (bias voltage) of 0, -20, -50 and -100V, in order to analyse its influence on $TiC_{1-x}N_x$ mechanical properties. The $TiC_{1-x}N_x$ films were characterized by X-ray diffraction, energy dispersive spectroscopy (EDS), scanning electron microscopy (SEM) and nanoindentation to evaluate and determine the structure, morphology, chemical composition and mechanical properties, respectively. The X-ray results show diffraction peaks along the [111] and [200] planes corresponding to a FCC phase. The intensity and location of the peaks show the influence of bias voltage on the crystallinity and orientation. The Nanoindentación measurements show a 60% increase in the hardness and a 47% increase in Young's modulus when coatings are deposited at -100V rather than at 0V. This result indicates that the number of impacting ions on the substrate surface is probably increasing the coating density, which then leads to an increase in hardness. Based on the results obtained, $TiC_{1-x}N_x$ coatings offer great expectations for industrial applications.

Keywords*: TiC1-xNx, bias voltage, mechanical properties*

1. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos duros basados en carbonitruro de titanio [Ti(CN)] son considerados como materiales de alta tecnología comúnmente utilizados en microelectrónica, en la tecnología de semiconductores y mecanizado industrial debido a sus características únicas, como elevados valores de dureza y módulo de elasticidad, bajo coeficiente de fricción, alta resistencia a la corrosión, buena conductividad térmica, mayor conductividad eléctrica [1, 2]. El TiCN es aceptado en gran medida ya que incrementa el rendimiento de herramientas y componentes para usos tribológicos, corrosivos y mecánicos. Los resultados obtenidos en la reducción del desgaste y la corrosión, muestran un incremento sustancial de la vida útil de las herramientas recubiertas. Por todas estas razones se ha justificado plenamente la utilización a gran escala de recubrimientos de TiCN [3, 4]. Este tipo de material en película delgada fue desarrollado para cumplir con los requisitos industriales en la obtención de mejores rendimientos a menor costo de producción. Es conocido que las propiedades del recubrimiento dependen en gran medida de su estequiometria, estructura cristalina, el espesor del material, entre otras características. De este modo, es importante establecer una correlación entre los parámetros de deposición y las características de la película lo cual es necesario a fin de proporcionar el camino para obtener recubrimientos con requisitos predeterminados. Por lo tanto, entender las características nanomecánicas de una película delgada es esencial para comprender como los parámetros de deposición afectan la estructura y las propiedades del material utilizado en aplicaciones avanzadas [5]. El objetivo de este trabajo consiste en estudiar el efecto del voltaje de polarización (*bias*) r.f. sobre las propiedades estructurales y mecánicas de las películas de $TiC_{1-x}N_x$, depositadas por la técnica de *magnetron sputtering* r.f. reactivo. La estructura cristalina fue determinada por difracción de rayos X (DRX), la composición química fue analizada por espectroscopía de energía dispersiva (EDS), la morfología de la superficie por microscopía electrónica de barrido (SEM) y las propiedades mecánicas por nanoindentación.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las películas de $TiC_{1-x}N_x$ fueron crecidas sobre muestras de silicio (100) y de acero AISI 4104 utilizando la técnica del *magnetrón sputtering* en la planta piloto del CDT ASTIN, SENA Regional Valle), empleando una fuente r.f. (13.56 MHz) y un blanco de TiC con un diámetro de 10 cm y una pureza de 99.9%. Los parámetros de deposición utilizados fueron: una potencia de 400 W, el voltaje *bias* de 0, -50 y -100V, y la temperatura del sustrato de 300°C, con una mezcla de gases, 76% de Ar y 24% de N_2, a una presión de trabajo de $6x10^{-3}$ mbar. Para determinar la estructura cristalina se empleó un difractómetro *Siemens D-500,* en el modo de haz rasante con una radiación Cu Kα (α=1.5406 Å). El estudio de la estequiometría y la morfología, se llevo a cabo con un microscopio electrónico de barrido Philips XL 30 FEG, y un detector de rayos x y un detector de electrones secundarios de Berilio Litio dentro de la cámara para ampliar la señal para análisis de EDS

La caracterización mecánica se realizó en un nanoindentador Hysitron Ubi 1 utilizando una punta de diamante de geometría Berkovich con radio de curvatura de 806 nm ± 10.74 nm. Los ensayos de nanoindentación se llevaron a cabo en experimentos de carga múltiple variable, en el rango de 0.1 a 9 mN, con descarga parcial. De cada muestra se obtuvieron 90 puntos experimentales en función de la profundidad de penetración que fueron analizados mediante el método de Oliver y Pharr [6]. Los datos que varían en función de la profundidad de penetración por el efecto del comportamiento del sustrato de acero fueron ajustados utilizando el modelo efectivo del trabajo de indentación reportado por Korsunsky et al. [7] para la obtención de las propiedades del recubrimiento, independiente de la influencia del sustrato.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para realizar el estudio de la influencia del voltaje de polarización en las películas de TiC, este se modificó tomando los valores 0, -50, -75 y -100 V r.f dejando fijos todos los demás parámetros de deposición.

3.1 Análisis de DRX

La figura 1 muestra los espectros de rayos X, intensidad en función de 2 theta, para las películas de $TiC_{1-x}N_x$ obtenidas para diferentes valores de voltaje bias entre 0 y -100 V. El patrón de DRX muestra de manera predominante los picos cristalográficos de los planos [111] y [200] de la fase FCC, a las que se asocia el máximo de intensidad en 33.00 ^oC y 56.74 ^oC [8]. La intensidad y localización de los picos indica la influencia del

voltaje bias sobre la estructura y orientación preferencial para las películas $TiC_{1-x}N_x$. En todos los espectros se observa un crecimiento altamente texturizado con la dirección (111) como orientación preferencial. Se puede observar que el centroide del pico cristalográfico (111) se desplaza hacia ángulos de Bragg menores a medida que el voltaje bias aumenta, indicando que el parámetro de red aumenta; muy probablemente debido a la sustitución gradual de átomos de carbono por átomos de nitrógeno como función del incremento del voltaje bias [9]. Levi et al. [10] y sus colaboradores han clasificado un modelo de refinamiento estructural para $TiC_{1-x}N_x$. Si comparamos la Figura 1 con el modelo de Levi, los picos de ángulos son casi idénticos a los del propuesto, en donde se propone que el Ti ocupa sitios (000) y los átomos de C y N ocupan al azar los sitios. (½ ½ ½). Esto demuestra una vez más que la orientación de $TiC_{1-x}N_x$ es fuertemente afectada por la orientación inicial (111). La microestructura de las películas de $TiC_{1-x}N_x$ depositadas a 300 °C por magnetrón sputtering se ajustan al modelo de Levi, es decir, los átomos de Ti ocupan los sitios (000), (½ ½ 0), (½ 0 ½) y (0 ½ ½), algunos átomos de N ocupan los sitios (0 0 ½) y (½ ½ ½) y algunos átomos de C ocupan sitios (0 ½ 0) y (½ 0 0) [11].

3.2 Análisis de EDS

En la Figura 2 se muestra el espectro de energía dispersiva de rayos-X en el que se analiza la composición química de los recubrimientos tipo monocapas de $TiC_{1-x}N_x$ depositados con 24% de N_2, obtenidos por análisis de EDS. El resultado nos indica que los elementos Ti, C y N están presentes.
De los análisis de EDS podemos observar una dependencia del contenido de nitrógeno en la película con relación al incremento del voltaje bias. Indicando que el impacto superficial generado por los iones de argón favorece la sustitución de iones de carbono por iones de nitrógeno como se grafica en la Figura 3, lo cual esta acorde con los resultados de DRX [12]. Se observó además el incremento de la relación (Ti+C)/N a medida que aumenta el voltaje polarizador debido al incremento de N (ver Tabla 1).

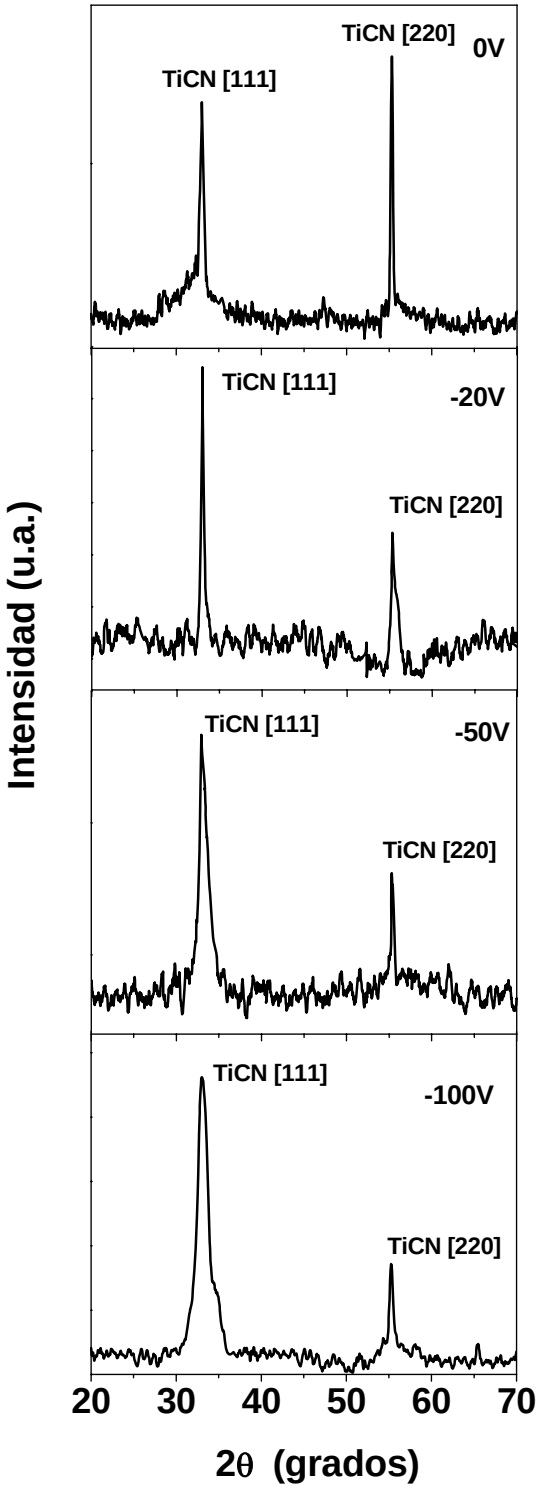


Figura 1. Espectros de difracción de rayos X para películas de $TiC_{1-x}N_x$ depositadas sobre sustratos de Si con diferentes valores de voltajes bias.

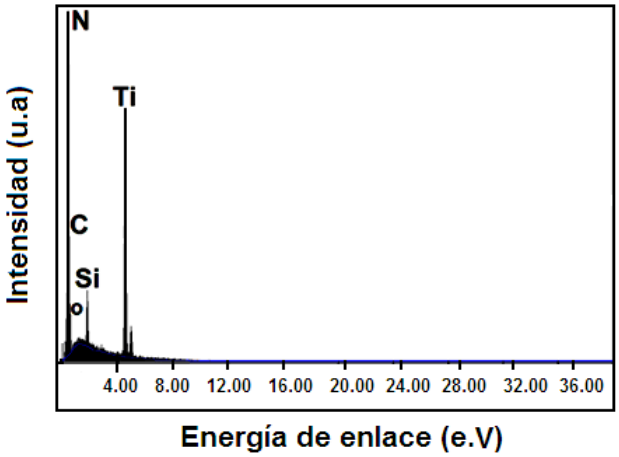


Figura 2. Espectro de EDS para una película de TiC1-xNx depositada sobre (Si) a 300 ^{O}C con -50 V para una relación de (Ti+C)/N = 0.8).

Además se detectó la presencia de pequeñas cantidades de oxigeno provenientes probablemente de las impurezas contenidas en la superficie del blanco y en la atmósfera de la cámara, así como de la contaminación de la muestra durante el manejo de ésta antes del análisis de composición [11,12].

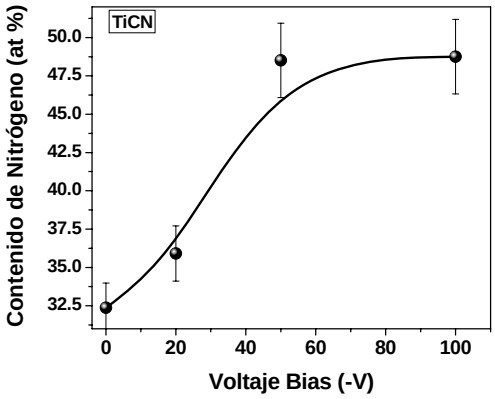


Figura 3. Dependencia del contenido de nitrógeno como función del voltaje bias para una película de TiC_xN_y depositada sobre (Si) a 300 ^{O}C.

Tabla 1. Concentraciones relativas de varios elementos para películas de $TiC_{1-x}N_x$ en función del voltaje bias.

Voltaje bias	*(Ti+C)/N*
0	1.8
-20	1.3
-50	0.8
-100	1.0

3.3 Análisis de SEM

En la Figura 4a. se muestran una micrografía de la supefice de la película de $TiC_{1-x}N_x$ crecida con un voltaje bias de -50 V. La superficie en el área de observación es homogénea y plana, en la escala de observación, sin porosidades. Sin embargo, estas porosidades se presentan en la superficie de la película solo cuando se aplica un voltaje bias alto, generando así el fenómeno de re-sputtering [11]. La Figura 4b es una micrografía en corte transversal de la película de $TiC_{1-x}N_x$ crecida sobre sustito de Si con voltaje bias de -50V. Podemos apreciar una película compacta, libre de poros. Al valor del voltaje bias utilizado el continuo bombardeo durante el crecimiento generado por los átomos neutrales, iones y moléculas que colisionan y compactan la película acercándola la densidad del material en bloque [13].

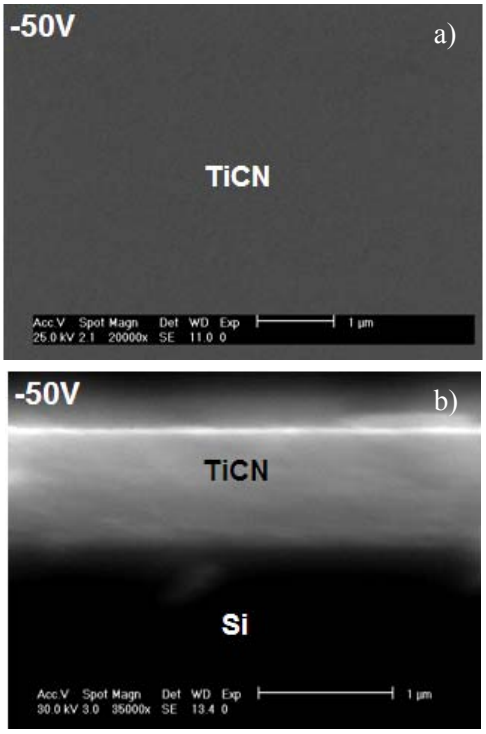


Figura 4a. Micrografías obtenidas por SEM de una monocapa de $TiC_{1-x}N_x$ donde se muestra a) la morfología superficial y b) la sección transversal.

3.4 Análisis de las propiedades mecánicas por Nanoindentación

La Figura 5 muestra la dependencia de los valores de dureza (eje izquierdo) y módulo de elasticidad (eje derecho) obtenidos de las medidas de propiedades mecánicas como función del voltaje bias aplicado a la muestra durante el crecimiento

con espesores alrededor de 800 nm. Se puede apreciar un incremento, tanto de la dureza (H) como del módulo de elasticidad reducido (Er), con el aumento del voltaje de polarización. El análisis de nanoindentación muestra un incremento de 60% en la dureza y de 47% en el módulo de Young para los recubrimientos depositados a -100V comparados con aquellos depositados a 0V. Este resultado nos podría indicar que al incrementar el número de iones impactando la superficie del sustrato aumenta la densidad del recubrimiento y por ende la dureza [13]. De esta manera, la energía aplicada por la carga puede ser absorbida y distribuida por el material debido al incremento de la densidad, generando así un bloqueo del desplazamiento de las dislocaciones que se refleja en el incremento de las propiedades mecánicas [14].

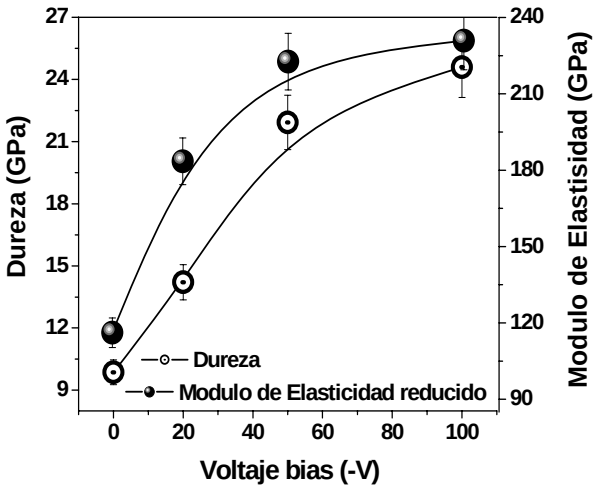


Figura 5. Dureza y Modulo de elasticidad reducido como función del voltaje bias aplicado durante el crecimiento en muestras de $TiC_{1-x}N_x$

4. CONCLUSIONES

Recubrimientos de $TiC_{1-x}N_x$ fueron depositados sobre sustratos silicio (100) mediante la deposición vía magnetrón sputtering reactivo (13.6 MHz) usando un blancote alta pureza de TiC y siendo el gas de descarga Ar y N en la concentración 76%/24% y temperatura de sustrato de 300 ^oC Los recubrimientos depositados con estos parámetros crecen texturizados con dirección preferencial (111) perpendicular a la superficie del sustrato. Al aplicar un voltaje bias se encuentra que las capas crecen más compactas (-50V), La dureza y el modulo de elasticidad reducido aumentan en la medida en que el voltaje bias aumente.

De los análisis de EDS, se pudo apreciar una, variación de la relación (Ti+C)/N con el aumento del voltaje bias, dado que el contenido de nitrógeno en las películas presenta una fuerte dependencia con el nivel de impacto de los iones de argón en la superficie de las películas.

De las pruebas de nanoindentación se cuantificó el incremento de las propiedades mecánicas de hasta 60% en la dureza (aprox. 25 GPa) y de 47% en el módulo de elasticidad (aprox. 230 GPa) para las películas de $TiC_{1-x}N_x$ depositados a -100V comparados con los recubrimientos de 0V. Estos recubrimientos tipo película delgada son candidatos potenciales para ser aplicados sobre piezas donde se requiera una buena resistencia mecánica de componentes metálicos empleados para alto desempeño en la industria metalmecánica.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo contó con el apoyo del Centro de Excelencia en Nuevos Materiales, CENM, bajo el contrato RC-043-2005 suscrito con COLCIENCIAS

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] B.E. Jacobson, et al. *Thin Solid Films.* 1984, **118,** 285-290.

[2] H.M. Gabriel, et al. *Thin Solid Film.s* 1984, **118**, 243-250

[3] F.C. Stedile, et al. *Vacuum.* 1994, **45**, 441-446

[4] K.-T. Rie. A, et al. *Surf. Coat. Technol*. 1995, **74/75**,375- 379.

[5] X.D. Li, B. Bhushan et al, *Thin Solid Films.* 2001, **398**, 313-318.

[6] W.C. Oliver, et al. *J. Mater. Res.* 1992, **7**, 1564.

[7] A. M. Korsunsky, et al. *Surf. Coat.Technol.* 1998, **99**, 171-183.

[8] George Levi, et al. *Mat. Lett.* 1998 **35**, 344-350

[9] S.W. Huang et al. *Wear*. 2002, **252**, 566–579

[10] J.M. Schneider, et al., *Surf. Coat. Technol.* 1995, **74/75,** 312-319

[11] Y.S. Yang et al. *Surf. Coat. Technol.* 2001,

141, 78-87

[12] M. Balaceanu et al. *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 1084–1087

[13] S. J. Bull et al. *Surf. Coat. Technol.* 2003, **163**, 507–514

[14] T.-H. Fang et al. *Applied Surface Science.* 2004, **228**, 365–372