OBTENCIÓN Y CARACTERIZACION DE SISTEMAS TERNARIOS BASADOS EN PELÍCULAS DELGADAS DE AlNbN

J. Nieto[1], C. Amaya[1,2], J. C. Caicedo[2], H. Moreno[1], W. Aperador[2], L. Tirado-Mejía[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 *RLM*M 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): 1587-1592

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACION DE SISTEMAS TERNARIOS BASADOS EN PELÍCULAS DELGADAS DE AlNbN

J. Nieto[1], C. Amaya[1,2], J. C. Caicedo[2], H. Moreno[1], W. Aperador[2], L. Tirado-Mejía[3], P. Prieto[4]*

1: Laboratorio de Recubrimientos Duros, CDT-ASTIN SENA, Cali – Colombia.
2: Grupo de Películas Delgadas, Universidad del Valle, Cali –Colombia.
3: Laboratorio de Optoelectrónica, Universidad del Quindío, Armenia – Colombia
4: Centro de Excelencia en Nuevos Materiales CENM, Cali, Colombia

* E-mail: amayahoy@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

Se depositaron películas delgadas de Nitruro de Aluminio Niobio (AlNbN) sobre silicio (100) y substratos de acero AISI 4140 mediante un sistema multi-blanco magnetrón sputtering con r.f. (13.56 MHz), a partir de blancos de Nb y Al de alta pureza (99.99%) en una atmósfera compuesta de Ar/N_2, para diferentes voltajes de polarización del sustrato (voltaje bias), con el fin de estudiar el efecto del voltaje aplicado sobre la estructura y las propiedades electroquímicas. El patrón de XRD muestra de manera predominante los picos de Bragg de los planos [200] de la fase FCC del AlNbN, [100] de la fase hexagonal δ'-NbN y [220] de la fase hexagonal del AlN. Los espectros obtenidos por FTIR exhiben modos activos de vibración alrededor de 600 cm^{-1} y 680 cm^{-1} asociados a los enlaces Nb-N y Al-N respectivamente. También se puede observar una banda alrededor de los 1084 cm^{-1} la cual corresponde a modos activos de vibración asociados a los enlaces Al-Nb-N. Se caracterizaron muestras de acero AISI 4140 con y sin recubrimiento de AlNbN mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y curvas de polarización Tafel, encontrándose una influencia sistemática del voltaje de polarización sobre la velocidad de corrosión, lo cual permitió finalmente realizar una comparación de este comportamiento para películas delgadas de NbN y Al-Nb-N.

Palabras Claves: *Nitruro de aluminio niobio, magnetron sputtering, electroquímica, voltaje bias, corrosión.*

Abstract

In this paper were deposited Aluminum Niobium Nitride (AlNbN) thin films on silicon (100) and steel AISI 4140 substrates of through a multi-target r.f. (13.56 MHz) magnetron sputtering, with Nb and Al targets of high purity (99.99%) under gas mixture of Ar/N_2, for different substrate polarization voltages (bias voltage), in order to study the effect of polarization voltage on the structure and electrochemical properties. The XRD pattern in the sample showed predominantly Bragg peaks for the planes [200] correspond to FCC phase of the AlNbN, the planes [100] show the hexagonal δ'-NbN phase and [220] planes exhibit the hexagonal AlN phase. The FTIR spectra showed vibrational modes around 600 cm^{-1} and 680 cm^{-1} associated with Nb-N and Al-N bonds respectively. Also it is observed active modes around 1084 cm^{-1} associated with Al-Nb-N bonds. Steel substrates of AISI 4140 with and without Al-Nb-N coating were characterized through electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Tafel polarization curves, finding a systemic influence of voltage polarization on the corrosion speed, that permit to realize a contrast between the behavior of NbN and Al-Nb-N thin films.

Keywords*: Aluminum Niobium Nitride, magnetron sputtering , electrochemical, bias voltage and corrosion.*

1. INTRODUCCIÓN

En la década de los 60's y a principios de los 80 se sintetizaron las primeras películas basadas en Niobio compuestas con nitrógeno o carbono, mediante la técnica de sputtering; encontrando aplicaciones potenciales en la producción de superconductores de alta temperatura [1] y aplicaciones en recubrimientos resistentes al desgaste [2, 3]. A finales de los 90's y principios del 2000 se introdujo al NbN elementos como Al, Ti y C, generando un material ternario el cual presentó

mejores propiedades mecánicas, tribológicas y electroquímicas. Bajo esta premisa fue necesario un enfoque viable para obtener rápidamente películas de Al-Nb-N que abarque gran parte de la composición de los sustratos a utilizar en la industria espacial; produciéndose mediante la deposición de dos fuentes espacialmente separadas [4], junto con sustratos relativamente grandes, dado que este tipo de materiales presentan diversas aplicaciones [5]. Este y otros métodos similares para la obtención de materiales ternarios que contienen Nb son cada vez más importantes, no sólo para estudiar la dinámica de crecimiento de películas basadas en Al-Nb-N, sino también para descubrir nuevas fases ternarias, estudio en la descomposición de fases o reacción en las fronteras de grano en sistemas multi-compuestos y el desarrollo de recubrimientos que frente al medio ambiente presenten excelentes propiedades fisicoquímicas [6]. Los principales alcances de diferentes estudios se enfocan en investigar la formación del sistema $Al_xNb_{1-x}N_y$, mientras se mantiene al mismo tiempo la estructura metaestable Bl, estudiando los modos de crecimiento de la película ternaria y la estabilidad o descomposición de la fase analizando películas epitaxiales mediante técnicas de difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) [7]. El objetivo de este trabajo consiste en estudiar el efecto del voltaje de polarización (bias) r.f. sobre las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas de películas de Al-Nb-N, depositadas por la técnica de magnetrón sputtering r.f. reactivo. La estructura cristalográfica fue determinada por difracción de rayos X (XRD), los enlaces presentes en las películas fueron examinados por medio de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), y las propiedades electroquímicas con espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización Tafel. Finalmente todos estos análisis permiten comparar la respuesta a la corrosión que presenta el NbN cuando ha sido dopado con Al formando el sistema Al-Nb-N.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Películas de Al-Nb-N fueron crecidas sobre muestras de silicio (100) y de acero AISI 4140 utilizando la técnica *magnetrón sputtering* en la planta piloto del CDT-ASTIN SENA (Regional Valle), empleando una fuente r.f. (13.56 MHz), con dos blancos uno de Nb y otro de Al cada uno con un diámetro de 10 cm y una pureza de 99.99%. Los parámetros de deposición utilizados fueron: una potencia de 400 W para el blanco de Nb y 300 W para el blanco de Al, se varió el voltaje *bias* entre 0, -50, -75, y -100V, la temperatura del sustrato fue 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 *D8 Advance* de *Bruker* en el modo de haz rasante. Los análisis de las películas por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), se llevaron a cabo con un espectrómetro *Shimatzu 8000* (350 – 4600 cm^{-1}) en modo de transmitancia, el cual utiliza una fuente cerámica tipo Nerst. La caracterización electroquímica se realizó en un equipo *Gamry PC-14* mediante las técnicas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y medidas de polarización (Tafel), a temperatura ambiente, empleando una celda compuesta por el electrodo de trabajo con un área expuesta de 1 cm^2, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un alambre de platino como contra-electrodo en una solución de NaCl al 3.5% preparada con agua destilada. Los diagramas de Nyquist se obtuvieron realizando barridos de frecuencia en el rango de 100 kHz hasta 0.001 Hz, empleando una amplitud de la señal sinusoidal de 10 mV. Los diagramas de curvas de polarización Tafel se obtuvieron a una velocidad de barrido de 0.5 mV/s en un rango de voltajes de -0.25V a 0.25V. Por último se observó el proceso de degradación de la película de Al-Nb-N debido al ataque de la solución de NaCl mediante un microscopio óptico Olympus PME-3.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el fin de analizar la influencia del voltaje de polarización sobre las películas de Al-Nb-N, este se varió tomando valores entre 0, -50, -75 y -100 V dejando fijos todos los demás parámetros de deposición.

3.1 Análisis de XRD

En la figura 1 se muestra el difractograma obtenido para las de películas Al-Nb-N que fueron depositadas a -50V. Se presentan las estructuras cúbicas y hexagonal, formando como resultado una mezcla de fases de los sistemas cúbico y hexagonal (hcp) del Al-Nb-N, NbN y AlN respectivamente, lo cual está de acuerdo con los resultados de Wong *et al.* [8]. Las anteriores fases se pueden calificar como B1 cúbica FCC, δ'-NbN y AlN wurzita hexagonales. En estos espectros se asocia el máximo

de intensidad en 41.04° a la formación de la fase B1 del Al-Nb-N que exhibe una fuerte orientación en el plano (200); para el máximo en 35.3° se tiene la fase δ'-NbN (100), la fase hcp para w-AlN se presenta en 54.44° para el plano (220) [4].

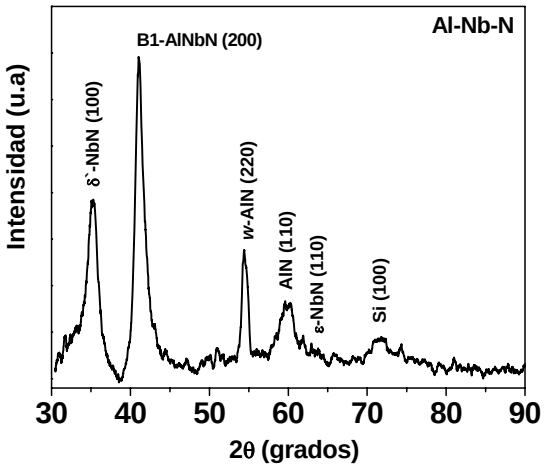


Figura 1. Espectro XRD obtenido para una película de Al-Nb-N

3.2 Análisis de FTIR

Los análisis de FTIR se realizaron a películas depositadas sobre sustratos de Si (100). En la figura 2 se observan numerosas bandas en la región del infrarrojo cercano y medio, las más relevantes están asociadas con las vibraciones correspondientes al NbN, *w*-AlN y Al-Nb-N consistentes con los diagramas para el nivel energético de acuerdo a Azuma *et al*. [9]. Se identifica principalmente una banda alrededor de 1084 cm^{-1} asociada a la transición correspondiente a los enlaces Al-Nb-N, también se encuentra un modo activo de vibración alrededor de 600 cm^{-1} para los enlaces Nb-N y finalmente se exhibe un banda de transición concerniente al Al-N alrededor de 680 cm^{-1}, las demás bandas emergentes son asociadas a posibles óxidos presentes [10]. Se observa que el voltaje acelerador crea un desplazamiento del modo asociado a $Al_xNb_{1-x}N_y$ en la película crecida con -50 V. En general se encuentra en la literatura, que el voltaje *bias* tiene una fuerte influencia sobre los modos activos de vibración asociados a los enlaces presentes en las películas, debido a los cambios producidos por el bombardeo iónico.

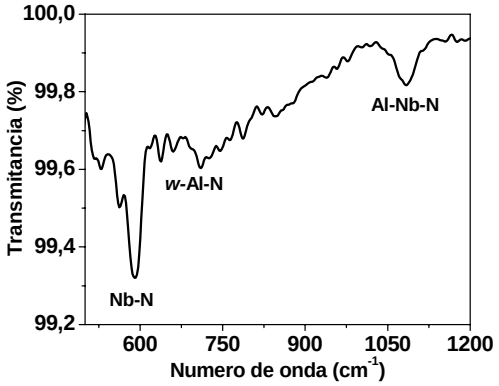


Figura 2. Espectro FTIR obtenido para una película de Al-Nb-N depositada a -50V.

3.3 Análisis de EIS y curvas de polarización Tafel

En la figura 3 se observan los diagramas de Nyquist correspondientes al substrato y los recubrimientos de Al-Nb-N depositados a diferentes voltajes de polarización. Para simular lo que ocurre en la interfaz de todos los recubrimientos obtenidos se utilizó el circuito que corresponde a la celda de Randles [11], el cual nos dice que la capacitancia de la doble capa está en paralelo con la impedancia debido a la reacción de traslado de iones [12]. Los valores de resistencia a la polarización (R_p) van disminuyendo a medida que se aumenta el voltaje *bias*. Estos valores, al igual que los de velocidad de corrosión, se observan en la tabla 1. Los valores de R_p se encontraron con los diagramas de Nyquist y las curvas de polarización Tafel se usaron para calcular las velocidades de corrosión.

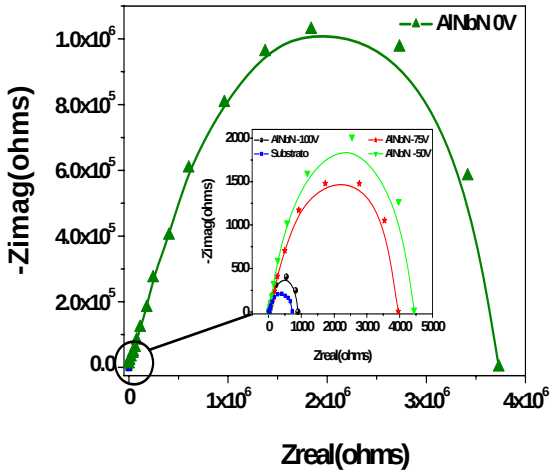


Figura 3. Curvas de EIS para acero sin recubrimiento y con Al-Nb-N a diferentes voltajes *bias*.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos del sustrato y el $Al_xNb_{1-x}N_y$.

	Acero 4140	0V	-50V	-75V	-100V
V_C [mpy]	18.840	6.906 x10^{-3}	3.567	3.996	7.583
R_P [KΩ]	6.50x10^2	3.73 x10^6	8.95 x10^3	3.95 x10^3	4.44 x10^3

V_C: Velocidad de corrosión.

Rp: Resistencia a la polarización.

En la figura 4 se presentan las curvas de polarización Tafel. Estas curvas permiten encontrar los valores de las pendientes anódica y catódica en cada caso, las cuales son necesarias para calcular un valor acertado de la velocidad de corrosión para cada uno de los casos estudiados. Podemos observar que el Al-Nb-N depositado a un *bias* entre 0 y -100 V, tiene un desplazamiento hacia la derecha y hacia la zona superior de la grafica con respecto al acero, lo que indica que se ha generando un potencial de corrosión más protector que el sustrato [12]. De otro lado podemos observar que el acero con Al-Nb-N depositado a un *bias* de -100V, presenta un amplio desplazamiento hacia la izquierda indicando una mayor susceptibilidad a la corrosión en la solución analizada. Lo anterior es debido a las porosidades producidas en el recubrimiento, por el bombardeo iónico a voltajes altos de polarización. Sin embargo los recubrimientos se pasivan generando una capa protectora que hace que se comporten mejor frente a fenómenos corrosivos a diferencia del acero 4140.

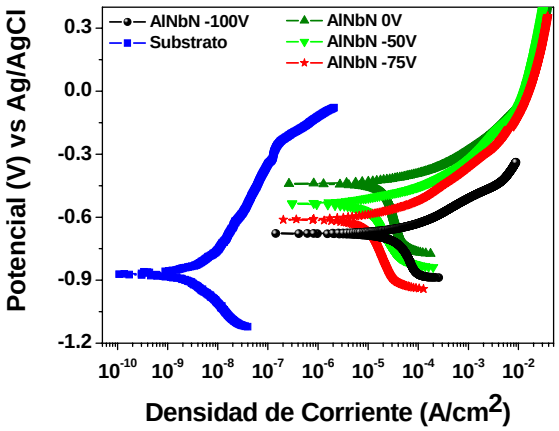


Figura 4. Curvas de polarización Tafel para acero sin recubrimiento y con Al-Nb-N a diferentes voltajes *bias*.

En la figura 5 se presentan curvas de resistencia a la polarización (Rp) y velocidad de corrosión (Vc) de recubrimientos de Al-Nb-N depositados a diferentes voltajes *bias*. Debido a que la Rp y Vc son inversamente proporcionales, es posible observar la tendencia que presentan como función del incremento del voltaje bias en las películas de Al-Nb-N. En esta gráfica se puede observar la influencia sistemática del voltaje polarizador sobre la Rp, dado que para el substrato de acero 4140 sin película se percibe muy baja resistencia a ser polarizada la superficie del mismo a diferencia del acero recubierto con (-100V); pero si se analiza la película depositada con (0V) esta presenta mayor Rp por lo mencionado anteriormente. La tendencia contraria se puede observar para el caso de la velocidad de corrosión (Vc) la cual presenta un incremento dramático para el substrato de acero 4140 sin recubrimiento lo cual difiere para el acero recubierto con (-100V) donde encontramos una velocidad de corrosión menor; sin embargo, si se analiza el recubrimiento con (0V) este presenta una menor Vc con respecto a todas las muestras del sistema.

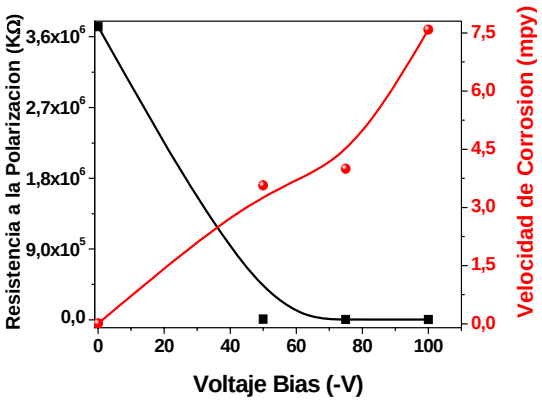


Figura 5. Curvas de resistencia a la polarización (Rp) y velocidad de corrosión (Vc) frente a la incremento del potencial aplicado al substrato; para el acero 4140 sin recubrimiento y recubierto con películas de Al-Nb-N.

3.4 Análisis de microscopia óptica

En la figura 6 mediante microscopia óptica se evidencia el proceso de degradación de la película de Al-Nb-N como función del ataque de la solución de NaCl. En estas imágenes se nota claramente el ataque superficial que sufre el substrato de acero 4140 sin recubrimiento (figura 6a) y el substrato recubierto con cada unas de las películas. El ataque corrosivo causa daños por picadura y rompimiento de la continuidad de las películas como lo muestran las figuras 6b, 6c, y 6d provocando un drástico incremento en la velocidad de corrosión como fue demostrado en los análisis anteriores, finalmente se observa que la película depositada con (0V) (figura

6e) ofrece mayor resistencia al ataque presentando una superficie poco degradada.

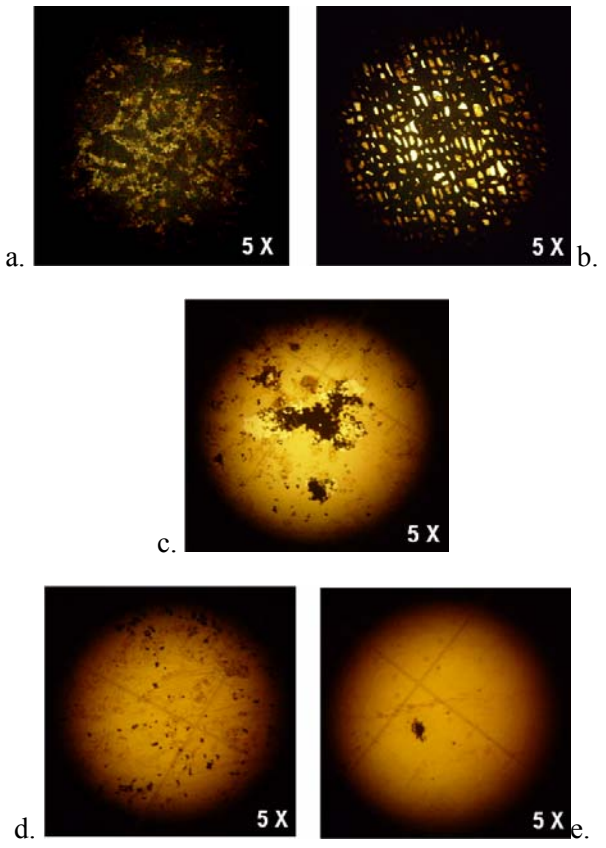


Figura 6. Microscopia óptica donde se muestra el proceso de degradación de la película de Al-Nb-N con diferentes valores de voltaje bias (a) acero 4140, (b) -100V, (c) -75V, (d) -50V y (e) 0V.

Estudios previos realizados con películas de NbN [13] obtenidas bajo los mismos voltajes de polarización presentados en este trabajo, permiten establecer una comparación entre estos sistemas binarios con películas de Al-Nb-N, con el fin de analizar el efecto de la adición del Al sobre el comportamiento frente a la velocidad de corrosión. En la figura 7 se puede observar la tendencia que presentan películas de NbN y Al-Nb-N depositadas a voltajes bias entre 0 y -100V.

Dado que el aluminio desplaza sustitucionalmente a algunos iones del Nb para formar una estructura estable tipo B1, se presenta una variación en la electronegatividad general de la molécula de $Al_xNb_{1-x}N_y$, generando una respuesta energética diferente debido a que el aluminio exhibe una

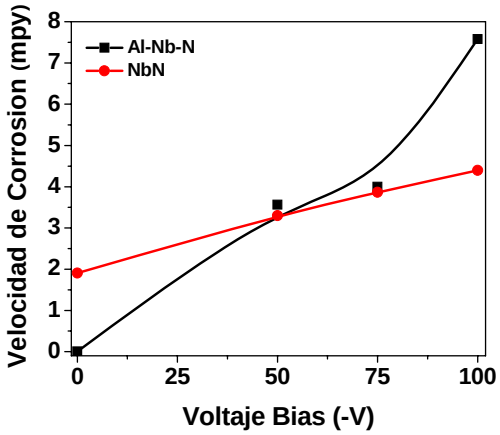


Figura 7. Velocidad de corrosión en función del voltaje bias para NbN [13] y Al-Nb-N.

electronegatividad de 1.61 a diferencia del Nb que es de 1.60. De este modo ocurre un desplazamiento de la curva, para valores bajos de voltaje bias (0V y -50V); presentado mayor resistencia a la corrosión cuando los iones polarizan la superficie de la película de $Al_xNb_{1-x}N_y$ con respecto a las películas de NbN.

4. CONCLUSION

Películas de Al-Nb-N fueron obtenidas sobre substratos de acero 4140 para estudiar el efecto del voltaje polarizador del substrato sobre el comportamiento a la corrosión. De los análisis de XRD se determinó la presencia de la fase B1 estequiométrica. De los resultados de EIS y curvas de polarización Tafel, se determinó una relación donde los recubrimientos con (0V) alcanzaron los mayores valores de resistencia a la polarización incrementando 4 órdenes de magnitud con respecto al acero 4140 y una reducción de un 60 % en la velocidad de corrosión comparada con el substrato de acero 4140 sin recubrir, mostrando el efecto nocivo del voltaje de polarización (bias) sobre las películas de $Al_xNb_{1-x}N_y$.

Se demostró que al introducir iones de Al en la molécula de NbN se forma películas con una fase estable $Al_xNb_{1-x}N_y$ tipo B1 la cual exhibe mejor respuesta frente a la corrosión que las películas de NbN cuando se trabaja en un rango de (0V y -50V) lo cual está directamente relacionado con la formación y permanencia de esta fase.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por COLCIENCIAS y el SENA bajo el contrato 2118-327-18492 y contó con el apoyo del Centro de Excelencia en Nuevos Materiales, CENM, y, el Laboratorio de Recubrimientos Duros del CDT – ASTIN – SENA.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] E. I. Alessandrini, et al. *J. Vac. Sci. Technol.* 1971, **8** (1), 188–191
[2] I.L. Singer, et al. *Thin Solid Films*. 1983, **107**, 207–215
[3] J. M. Molarius, et al. *Surf. Coat. Technol.* 1987, **33**,117–132,
[4] N. Saunders, et al. *Mar Sci Lett.* 1987, **6**, 1179–1188
[5] T I Selinder, et al. *MRS symposium proceedings*. 1994, **343**.
[6] X-D Wang, et al. *J. Mater Res*. 1994, **9**, 1449–1455
[7] T. I. Selinder, et al. *Vacuum*. 1995, **46** (12), 1401–1406
[8] M.S. Wong, et al. *J. Vac. Sci.Technol.* 1993, **11**, (A) 1528–1536
[9] Y. Azuma, et. al. *J. Chem. Phys.* 1994, **100**, 4133–4155
[10] R. S. Ram. et. al. *Journal of Molecular Spectroscopy.* 2000, **201**, 267–279
[11] J.E.B. Randles, *Discuss. Faraday Soc.,* 1947, **1**, 11–18,
[12] H. Schäfer, et. al. *Corrosion Science.* 2005, **47**, 953–960
[13] J. Nieto, et. al. *Revista Colombiana de Física*. 2008, **40,** (3), *(aprobado para publicación).*