

INFLUENCIA DEL SUSTRATO, ESPESOR DE LA CAPA Y TÉCNICA DE DEPÓSITO EN LA TEXTURA CRISTALOGRÁFICA DE PELÍCULAS DELGADAS DE TiN

Mónica Monsalve ^{1*}, Esperanza López ¹, Fabio Vargas ¹, Andrés González ¹, Vicente Benavides ²

1: Grupo GIPIMME, Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, Universidad de Antioquia. Ciudad Universitaria, calle 67 Número 55, Medellín, Colombia.

2: Departamento de Física y Química, Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales. Carrera 27 # 64-60, Campus La Nubia - Bloque Y. Manizales-Caldas, Colombia.

* E-mail: emjma886@udea.edu.co

Recibido: Nov-2008; Revisado: 31-Jul-2009; Aceptado: 22-Jul-2009

Publicado On-Line: 23-Dic-2009

Disponble en: www.rlmm.mt.usb.ve

Trabajo presentado en el congreso "X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008; y seleccionado para ser remitido a la RLMM para su arbitraje reglamentario y publicación.

Resumen

Este trabajo presenta los resultados del depósito de recubrimientos de TiN sobre sustratos metálicos (acero AISI M2 y AISI 304) mediante diversas técnicas tales como la deposición física en fase vapor, Pulverización Catódica con Magnetron e Implantación Iónica. Con el fin de identificar las fases presentes, así como la estructura cristalina, la textura cristalográfica, y los parámetros de red de los recubrimientos, se utilizó difracción de rayos X con bajo ángulo de incidencia. El espesor de las películas se midió mediante análisis de las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de Barrido. Los recubrimientos de TiN obtenidos por Pulverización Catódica con Magnetron mostraron una orientación preferencial en el plano (200), lo cual está de acuerdo con la literatura. Este plano tiene la menor energía superficial. Los recubrimientos de TiN producidos por Implantación Iónica mostraron una alta textura cristalográfica en el plano (111), el cual tiene la menor energía de deformación elástica. Para recubrimientos depositados en el acero AISI 304, la intensidad del plano (200) pareció incrementar con el aumento del espesor del recubrimiento. Sin embargo, este no era el caso de los recubrimientos depositados sobre acero AISI M2.

Palabras Claves: Coeficiente de textura, Difracción de rayos X, TiN, PVD.

Abstract

This paper presents results on the deposition of TiN coatings on metallic substrates (Steel AISI M2 and AISI 304) by various techniques such as physical vapour deposition, Magnetron Sputtering and Ion Plating. In order to identify the phases present, as well as the crystalline structure, the crystallographic texture, and the lattice parameters of the coatings, X-ray diffraction at low incidence angle was used. The thickness of the coatings was estimated by image analysis of micrograph obtained by means of Scanning Electron Microscopy. The TiN coatings obtained by Magnetron Sputtering exhibited a preferential orientation for the crystalline reflection (200) and this is in agreement with the literature. This particular plane has the lowest superficial energy. Conversely the TiN coatings produced by Ion Plating showed a high crystallographic texture in relation to the crystalline reflection (111) which has lower elastic deformation energy. For the coatings deposited on AISI 304 steel, the intensity on plane 200 appeared to increase with increasing coating thickness. However this was not the case for the coatings deposited on AISI M2 steel.

Keywords: Texture coefficient, X-ray diffraction, TiN, PVD.

1. INTRODUCCION

En la actualidad el desarrollo de nuevos materiales duros y superduros es prioritario para diferentes aplicaciones: desde herramientas de uso industrial hasta piezas de armamento militar o aplicaciones aeroespaciales. Entre las nuevas tendencias tecnológicas para el endurecimiento de los materiales se encuentra el uso de películas delgadas

duras y superduras. Los recubrimientos han permitido que materiales convencionales como el acero puedan ser utilizados muy eficientemente porque incrementan el tiempo de vida de la pieza de trabajo y la calidad del producto final. Además de su utilización para el endurecimiento de diversos materiales, los recubrimientos también han sido empleados para fines anticorrosivos, decorativos, como filtros de luz, materiales inteligentes, o para

generar energía [1].

El término “recubrimiento duro” comprende un amplio espectro de materiales, como nitruros y carburos de metales de transición, óxidos, cermetes y algunos materiales metaestables como el diamante y el nitruro de boro cúbico. Estos materiales han logrado captar la atención, debido a su alta dureza y alta estabilidad química. La alta dureza en combinación con un bajo coeficiente de fricción disminuye la velocidad de desgaste abrasivo de la pieza recubierta, mientras la estabilidad química disminuye la interacción química entre la pieza recubierta y el medio de trabajo [2].

Uno de los compuestos que ha alcanzado mayor popularidad es el Nitruro de Titanio (TiN), que es ampliamente utilizado en productos para aplicaciones industriales, principalmente para herramientas de corte, porque confiere protección al desgaste, resistencia a la corrosión y al calor, buena adhesión y exhiben una alta dureza.

Frecuentemente se encuentra que se desarrolla una orientación cristalográfica preferencial o textura en las películas depositadas. Esta textura puede llevar a la formación de una película con propiedades anisotrópicas.

1.1 Modelos de la Orientación Preferencial O Textura

1.1.1 Modelo de Re-crecimiento o Canalización

La evolución de la textura está correlacionada con la dirección de acanalamiento en los granos cristalinos. Los iones que viajan en la dirección de

la canalización se caracterizan por una reducida energía de depósito, y por lo tanto, el desarrollo de la orientación preferencial se atribuye al fenómeno de la recristalización de los granos que tienen la más baja energía nuclear de depósito [3].

1.1.2 Modelo de minimización de la energía superficial

Este modelo considera que la fuerza motriz para el desarrollo de la orientación preferencial en las películas de TiN es la minimización de la energía superficial. Este proceso se caracteriza por un arreglo de los átomos depositados en los planos cristalinos que poseen la energía de deposición más baja [3].

La energía superficial de un plano se puede calcular usando la energía de sublimación y el número de enlaces libres por superficie de área. Para el TiN la energía superficial para los planos (111), (220) y

(200) es $4,0 \times 10^2$, $2,6 \times 10^2$ y $2,3 \times 10^2$ J/m², respectivamente (La energía de sublimación es $6,5 \times 10^{-19}$ J/atom). El plano (200) tiene la menor energía superficial [4].

1.1.3 Modelo de la Minimización de la Deformación de la Energía Elástica

Este modelo propone que la orientación preferencial está determinada por la competencia entre dos parámetros termodinámicos, como la energía libre de la superficie y la energía de deformación. Cuando la película tiene espesores muy pequeños, muestra una orientación que corresponde a la que posee la menor energía superficial. Este argumento se basa en la contribución de los enlaces rotos. A espesores más grandes la energía de deformación llegará a ser mayor que la energía superficial, debido a que la energía de deformación incrementa con el espesor, mientras que la energía superficial no varía con este parámetro. Según esto, la orientación preferencial está determinada por la competencia entre la energía de deformación y la energía superficial [3].

La energía de deformación total es proporcional al espesor de la capa y depende del módulo elástico medio que actúa en el plano (hkl) paralelo a la interfase.

Para un material con constantes elásticas isotrópicas, XEC (siglas de X ray elastic constant), la energía de deformación será independiente de la orientación del recubrimiento, y por lo tanto, está no juega un papel importante en el desarrollo de la textura.

En el caso del TiN las constantes elásticas $S_2^{(111)} > S_2^{(220)} > S_2^{(200)}$ son muy anisotrópicas y la energía de deformación se minimiza cuando el plano (111) es paralelo a la interfase. Por lo tanto cuando la energía de deformación es la fuerza motriz la orientación será en el plano (111) [4].

La orientación cristalográfica de los granos en la capa delgada está determinada por el crecimiento preferencial de ciertos planos sobre otros. Esta orientación puede ser alterada por el crecimiento epitaxial o por el bombardeo simultáneo de iones energéticos. Bajo condiciones de bombardeo a las cuales son obtenidas la mayoría de este tipo de películas, los planos cristalográficos más densamente empacados son paralelos a la dirección en la cual incide el bombardeo.

Si el sustrato es monocristalino y la película tiene la misma estructura cristalina, es posible que la cristalografía de la película sea similar a la del sustrato, fenómeno que llamamos heteroepitaxia. En

general esto sucede cuando el parámetro de red del sustrato y la película no difieren mucho.

En el caso de sustratos policristalinos como los utilizados en esta investigación la heteroepitaxia no es posible, lo que se obtiene es una película delgada con una textura que puede ser inducida por una orientación preferencial de los granos del sustrato. Los átomos que llegan al sustrato se adsorben e interactúan entre ellos formando núcleos críticos que pueden crecer. Cada uno de estos núcleos tiene ahora una orientación cristalográfica y crecen lateralmente hasta encontrarse con otro núcleo. En cada punto de contacto se genera una discontinuidad cristalográfica que da a origen a lo que denominamos borde de grano.

En materiales policristalinos, si bien la orientación relativa de los granos es al azar, puede existir una mayor o menor tendencia a que una orientación cristalográfica sea, en todos los granos, cercana a una dirección común, dirección común que es en muchos casos, la normal a la superficie y la textura puede ser extremadamente desarrollada.

La tendencia a la generación de una textura cristalográfica puede ser una característica propia de la película. En algunas estructuras cristalográficas, determinados planos cristalinos tienen una energía de superficie muy baja y por ese motivo, es probable que, si las condiciones son apropiadas, los núcleos crezcan de manera que exponen preferencialmente dichas superficies. En otros casos, se observa que está textura es inducida por el sustrato. La temperatura de depósito también tiene una gran influencia en el tipo de textura que se obtiene [5].

La orientación preferencial de los cristales tiene un profundo efecto sobre la anisotropía de las propiedades elásticas y la expansión térmica que son esenciales para la estabilidad mecánica de las capas [6].

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Depósito de las Películas de TiN

El depósito de las capas de TiN se realizó mediante dos técnicas de PVD, Pulverización Catódica con Magnetron e Implantación iónica. Antes de hacer el depósito de las películas, los sustratos de acero AISI M2 y AISI 304 fueron sometidos un proceso de pulido en lijas No. 320, 400, 600, 1000 seguido de un pulido manual en disco giratorio con paños y la adición de pasta, con partículas de diamante de 6, 3, y 1 μm .

A continuación se mencionarán los parámetros de depósito para cada una de las técnicas.

2.1.1 Técnica Implantación Iónica

El depósito de las capas cerámicas de nitruro de titanio (TiN) en ambos sustratos se realizó en un reactor Balzers de evaporación reactiva por arco, perteneciente a la empresa BRASIMET, unidad de Santo Amaro, en Sao Paulo, Brasil. Este reactor está constituido por varios blancos, los cuales son evaporados por un arco eléctrico, este arco se produce en zonas muy pequeñas del sustrato lo que genera concentraciones de corriente muy altas con la consecuente generación de microgotas. El sistema permite la evacuación e ingreso de gases, los cuales son ionizados por el flujo de electrones, de la misma manera que sucede con el vapor generado en los blancos. Los sustratos se colocaron en sistemas giratorios llamados árboles que están a un potencial negativo, que atrae los iones permitiendo un proceso de sputtering durante todo el proceso.

Para el caso de la capa de TiN, el material blanco es una pieza de titanio (Ti) el cual es evaporado por el arco eléctrico en presencia de gas nitrógeno (N_2) en la cámara, el cual reacciona con los iones de titanio para formar la capa que se deposita en el sustrato, bien sea de acero AISI M2 o de inoxidable AISI 304.

Las condiciones de depósito se resumen en la Tabla 1 y el esquema del reactor se puede observar en la Figura 1.

Debido a la naturaleza del proceso no es posible controlar la estequiometría de la capa depositada, es decir, se obtiene una relación Ti_XN_Y pero no es posible predecir con precisión los valores de X y Y.

Para determinar la relación Ti_XN_Y se realizó un difractograma a cada una de las muestras y se encontraron los picos (111), (200) y (220) característicos del TiN (Figuras 2 y 3).

Tabla 1: Parámetros usados para el depósito de las películas de TiN por Implantación Iónica

Parámetros	Valor
Limpieza Física	Pulverización catódica en Ar, 8×10^{-3} mbar
Temperatura del sustrato	450°C
Tiempo de depósito	100 min
Presión inicial (con entrada de N ₂)	14×10^{-3} mbar
Presión durante el depósito	$8,3 \times 10^{-3}$ mbar
Corriente del arco (DCP)	100-180 A
Tensión aplicada al cátodo	-50 V

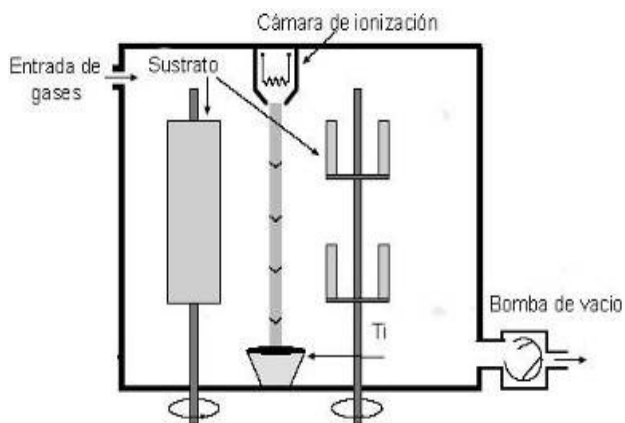


Figura 1. Esquema del reactor industrial Balzers [7].

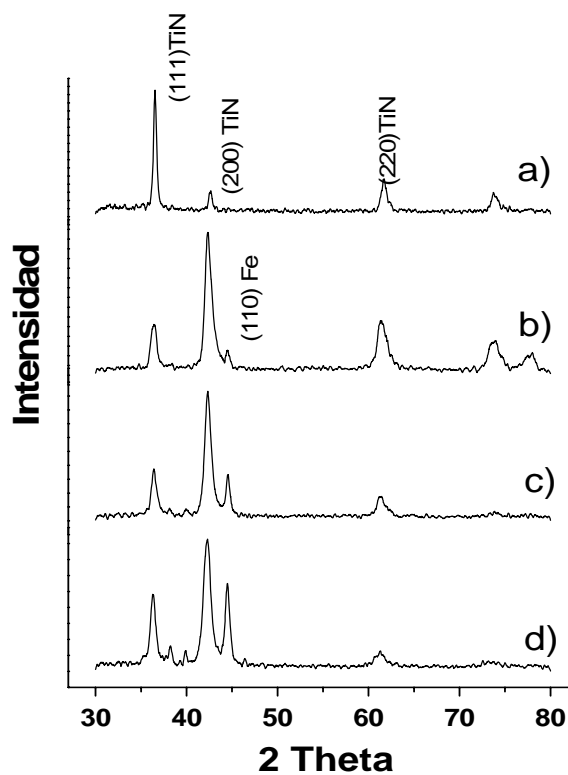


Figura 2. Películas de TiN depositadas sobre AISI M2 a) TiN 2 Micras de espesor depositada por Implantación Iónica b) TiN 3 Micra de espesor depositada por Pulverización catódica con Magnetron c) TiN 2 Micras de espesor depositada por Pulverización catódica con Magnetron d) TiN 1 Micra de espesor depositada por Pulverización catódica con Magnetron.

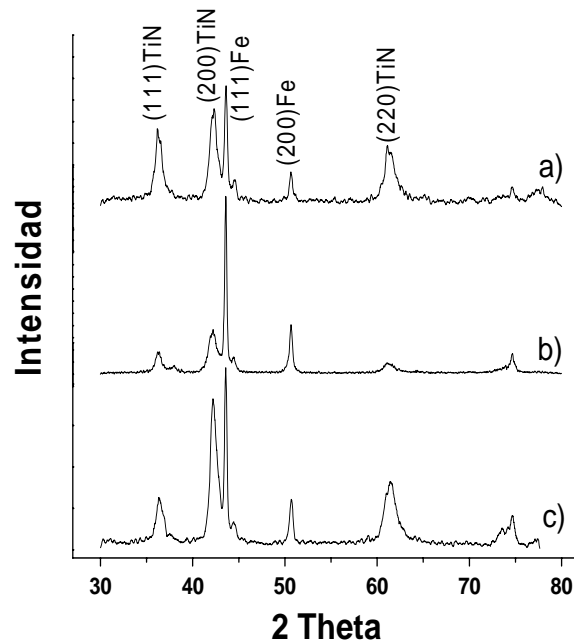


Figura 3. Películas de TiN depositadas sobre AISI 304 por pulverización Catódica con magnetrón a) TiN 1 Micra de espesor b) TiN 0.5 Micras de espesor c) TiN 2 Micras de espesor.

Es de anotar que los sustratos, antes del ingreso a la cámara Balzers, fueron sometidos al siguiente proceso de limpieza industrial:

- Desmagnetización.
- Baño con desengrasante alcalino en ultrasonido.
- Enjuague con agua desionizada.
- Baño con detergente alcalino en ultrasonido.
- Enjuague con agua desionizada.
- Enjuague con agua desionizada en ultrasonido.
- Enjuague en vapor de agua caliente (120°C).
- Secado en estufa a 80°C.

Posterior a la limpieza química industrial descrita anteriormente, las muestras fueron transportadas a la cámara de vacío PVD en donde sufrieron un proceso de pulverización catódica a una presión de argón de 8×10^{-3} mbar, por un tiempo de 20 min, a un voltaje entre 80- 200V y una corriente de arco entre 100-180 A. El control de la presión fue realizado indirectamente ajustando el flujo de Nitrógeno hasta los niveles de presión deseados.

Los espesores de capa de TiN depositados fueron aproximadamente de 2 μm , en los dos tipos de sustratos. El espesor aparente de las películas se

midió mediante análisis de las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de Barrido, como se muestra en la Figura 4.

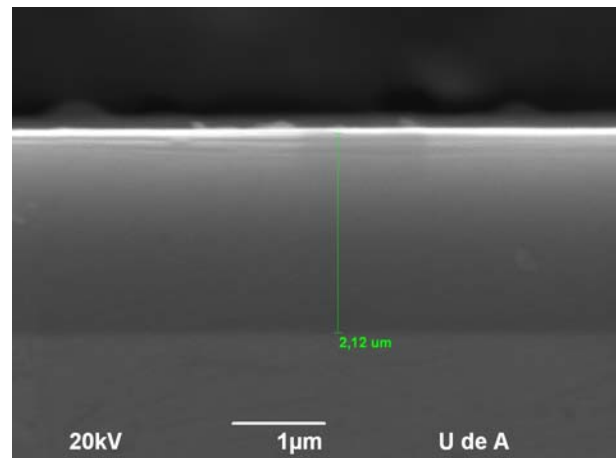
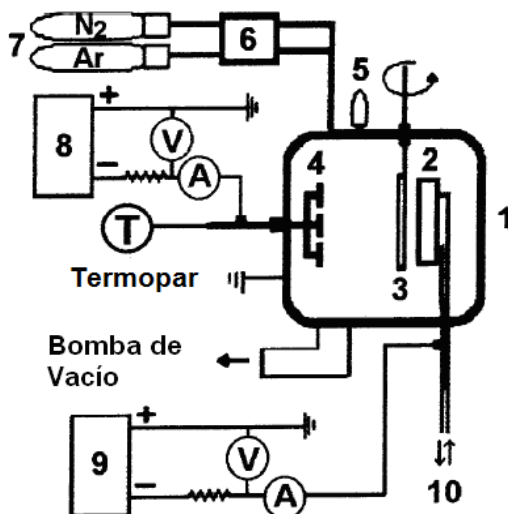


Figura 4. Imagen de la sección transversal obtenida por SEM de la película de TiN de 2,12 μm de espesor depositada por Implantación Iónica sobre acero AISI 304.

2.1.2 Técnica Pulverización Catódica con Magnetron

El acero AISI M2 y el acero AISI 304 fueron recubiertos con las capas cerámicas de TiN usando el sistema de Pulverización Catódica con Magnetron, ilustrado en la Figura 5, que pertenece

al Laboratorio de Física del Plasma de la UNIVERSIDAD DE SANTA CATARINA (Brasil). La cámara de vacío se evacuó por medio de una bomba de difusión acoplada a una bomba mecánica, hasta que la presión residual estuvo por debajo de $6,3 \times 10^{-5}$ mbar. Como gas a ionizar se utilizó una mezcla ultrapura de 60% Argón (99,999%) y 40% Nitrógeno (99,995%). La presión durante el depósito fue de 4×10^{-3} - $4,69 \times 10^{-3}$ mbar.



- 1. Cámara de deposición
- 2. Magnetron
- 3. Shutter
- 4. Portamuestras
- 5. Medidor de presión
- 6. Medidor de caudal
- 7. Gas de trabajo
- 8. Fuente de poder (Polarización del sustrato)
- 9. Fuente de poder (Magnetron)
- 10. Sistema de enfriamiento

Figura 5. Representación esquemática del equipo de Pulverización catódica con Magnetron [8].

Durante la descarga *glow* tanto el blanco rectangular de Titanio, como el cátodo fueron refrigerados con agua. Los voltajes aplicados fueron de 0 a 1000 V (6 A máximo) y fueron generados por una fuente de alimentación DC estabilizada, acoplando el ánodo de la cámara de vacío a tierra.

Las muestras se limpiaron en un baño ultrasónico con Percloroetileno y Alcohol Isopropil. Se instaló un paso de limpieza adicional en el sistema de pulverización catódica con magnetron, usando una mezcla de gas (50% Ar + 50% H₂) para una descarga a 4 mbar durante 20 minutos.

El sustrato fue sometido a un voltaje bias negativo por medio de una fuente de alimentación DC estabilizada de voltaje variable (0 a -300 V) y una corriente máxima de 0,2 A, con el fin de propiciar el bombardeo de iones [7].

Mediante esta técnica de pulverización catódica con magnetron, se han obtenido espesores de capa de TiN, de aproximadamente 0,5; 1; 2 y 3 μm , en los dos tipos de sustratos.

En la Tabla 2 se muestran los parámetros usados en el depósito de las películas de TiN.

Tabla 2: Parámetros usados para el depósito de las películas de TiN por Pulverización catódica con Magnetron

Parámetros	Valor
Limpieza Física	Pulverización catódica en Ar, $6,3 \times 10^{-5}$ mbar
Temperatura del sustrato	300°C
Tiempo de depósito	15, 30, 60 y 90 min
Presión inicial (con entrada de N ₂)	$6,3 \times 10^{-5}$ mbar
Presión durante el depósito	3-3,5 mtorr
Corriente del arco (DCP)	1 Amp
Tensión aplicada al cátodo	-600 V

El espesor aparente de las películas se midió mediante análisis de las imágenes obtenidas por Microscopia Electrónica de Barrido como se muestra en la Figura 6.

En la Figura 7 se observa que las capas tienen una estructura columnar, que es lo usual en deposiciones realizadas a bajas temperaturas donde los efectos de difusión no son significativos [8].

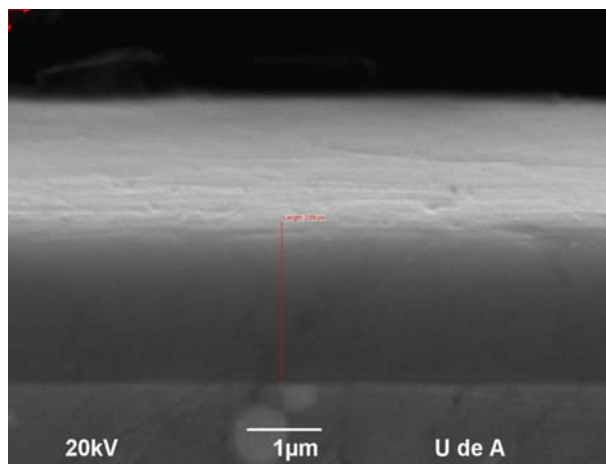


Figura 6. Imagen obtenida por SEM de la sección transversal de la película de TiN con 2,09 μm de espesor depositada por Pulverización Catódica con Magnetron sobre acero AISI M2.

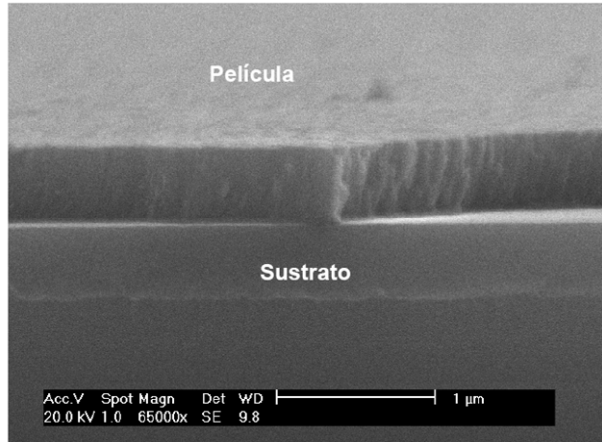


Figura 7. Imagen obtenida por SEM de la película de TiN de 0,5 μm de espesor depositada por Pulverización Catódica con Magnetron sobre acero AISI 304.

2.2 Medición de la Textura Cristalográfica

La textura cristalográfica se evaluó mediante difracción de rayos X, en un equipo BRUKER AX 5 D8 Advance, utilizando radiación de Cu K_α, con una longitud de onda λ = 1,5406 Å, geometría de haces paralelos y ángulo rasante. Se utilizó un ángulo rasante de 3° para espesores de 0,5 μm, de 5° para espesores de 1, 2 y 3 μm y de 7° para las películas depositadas por implantación iónica.

El generador fue operado a 40 kV y 30 mA. El paso de medida en el ángulo de barrido 2θ fue de 0,02° a un tiempo de 2 segundos por paso. A las muestras no se le hizo ninguna preparación superficial.

El procedimiento experimental se llevó a cabo a través del siguiente método [9-12]:

- Se estableció la intensidad normalizada (I_{n(hkl)}) de cada reflexión, como la relación entre las intensidades relativas I_(hkl) de la muestra analizada y las correspondientes a una muestra patrón de polvos (I_{p(hkl)}):

$$I_{n(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}}{I_{p(hkl)}} \quad (1)$$

- Las intensidades correspondientes a una muestra patrón de polvos se obtuvieron de la base de datos del programa X' Pert HighScore.
- El coeficiente de orientación CO_(hkl) se calculó como el cociente entre la intensidad normalizada del plano considerado y la intensidad normalizada promedio:

$$CO_{(hkl)} = \frac{I_{n(hkl)}}{\frac{1}{m} \sum I_{n(hkl)}} \quad (2)$$

De acuerdo con este método, un valor de coeficiente de orientación mayor que uno para un determinado plano cristalográfico indica que existe una orientación preferencial según ese plano cristalográfico en la muestra analizada [11].

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Las Tablas 3 y 4 muestran los valores de las intensidades relativas obtenidas en las cuatro muestras de TiN depositadas sobre AISI 304 y AISI M2 mediante las técnicas de Pulverización Catódica con Magnetron e Implantación Iónica y se las compara con las intensidades relativas teóricas del TiN obtenidas de la base de datos del programa X' Pert HighScore.

Tabla 3: Intensidad Relativa Acero AISI 304

Plano	I/I ₀ Patrón	I/I ₀	I/I ₀	I/I ₀	I/I ₀
		0,5 Micras (PC)*	1 Micra (PC)*	2 Micras (PC)*	2 Micras (IO)**
(111)	72	10,24	52,38	23,02	51,62
(200)	100	21,04	76,76	81,56	23,68
(220)	45	4,59	37,40	32,52	36,28

* (PC): Pulverización Catódica con Magnetron

** (IO): Implantación Iónica

Tabla 4: Intensidad Relativa Acero AISI M2

Plano	I/I ₀ Patrón	I/I ₀	I/I ₀	I/I ₀	I/I ₀
		1 Micra (PC)*	2 Micras (PC)*	3 Micras (PC)*	2 Micras (IO)**
(111)	72	55,03	37,25	28,83	100
(200)	100	100	100	100	17,05
(220)	45	12,40	14,54	28,47	28,84

* (PC): Pulverización Catódica con Magnetron

** (IO): Implantación Iónica

En la Tabla 3 se puede observar que las muestras depositadas por pulverización catódica sobre el acero AISI 304 tienen una orientación preferencial en el plano (200) y que dicho valor aumenta a medida que se incrementa el espesor de la película.

La capa depositada por la técnica de Implantación Iónica tiene una orientación preferencial en el plano (111) (Figura 8).

De acuerdo con la Tabla 4 se puede establecer que las muestras depositadas sobre el acero AISI M2 por la técnica de Pulverización catódica con Magnetron también tienen una orientación preferencial en el plano (200), este valor permanece constante con el espesor de la película. La capa depositada por Implantación iónica tiene una fuerte orientación en el plano (111) (Figura 9).

3.1 Influencia del Sustrato en la Textura Cristalográfica de las Capas Delgadas de TiN

El acero AISI M2 tiene en su microestructura

martensita revenida y no revenida y carburos probablemente del tipo M_6C y MC . Tiene una orientación cristalográfica preferencial en el plano (110) perteneciente a la martensita. La martensita tiene una estructura cristalina tetragonal con un parámetro de red $a = b = 2,8540 \text{ \AA}$ y $c = 2,9830 \text{ \AA}$. Por su parte el TiN tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras con un parámetro de red $a = 4,244 \text{ \AA}$. La relación entre el parámetro de red de ambas estructuras cristalinas es de 1:1.5 aproximadamente, lo que significa que un cristal de TiN podría crecer sobre 1,5 cristales de martensita, lo cual facilita que los cristales de TiN tengan un crecimiento en un plano preferencial que en este caso es el (200), que es el que posee menor energía superficial.

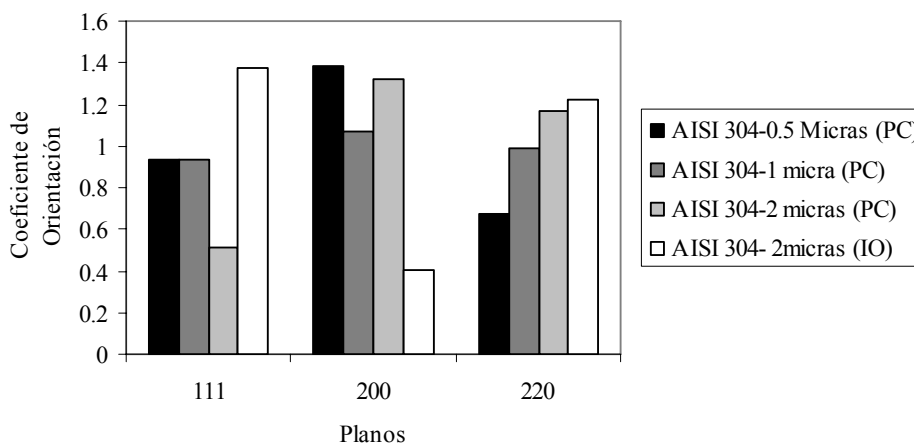


Figura 8. Orientación cristalográfica de las películas delgadas de TiN depositadas sobre acero AISI 304

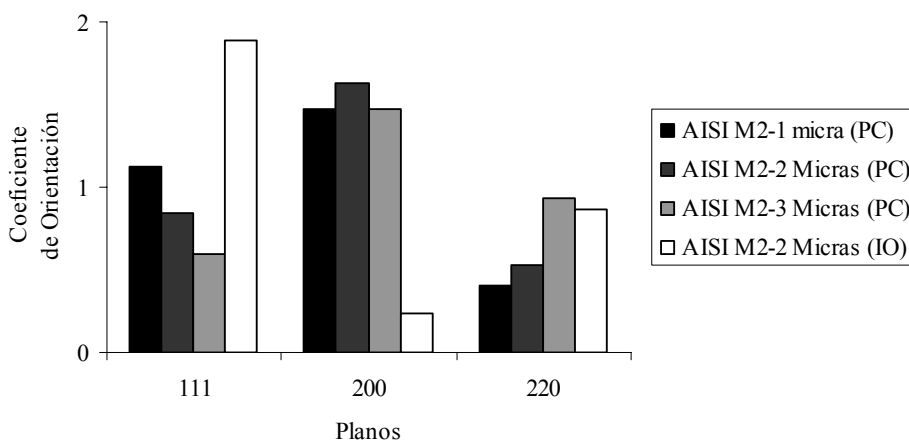


Figura 9. Orientación cristalográfica de las películas delgadas de TiN depositadas sobre acero AISI M2.

Esta diferencia en los valores de los parámetros de red de ambas estructuras cristalinas genera un desajuste en la intercara entre las redes de la martensita y la capa de TiN.

Para estimar el desajuste y la longitud media entre las dislocaciones de desajuste en la intercara se utilizó la ecuación

$$\delta = \frac{a_f - a_s}{a_s} \quad (3)$$

donde a_f y a_s son respectivamente los parámetros de red de la capa de TiN y del sustrato (Martensita para el caso del AISI M2).

De igual forma se puede calcular la distancia D_δ que hay entre las dislocaciones de desajuste en la intercara martensita α -TiN utilizando la ecuación

$$D_\delta = \left| \frac{(a_f + a_s)^2}{4(a_f - a_s)^2} \right| \quad (4)$$

Se encontró que el desajuste en la intercara entre las redes de la martensita y la capa de TiN es de 49,5% aproximadamente en todas las muestras, con una distancia promedio entre las dislocaciones de desajuste en la intercara Martensita – TiN de 9,01 Å.

La microestructura del acero AISI 304 consta de una matriz de austenita con algunas picaduras (picado generado por el proceso de pulido), precipitados y maclas, tiene una orientación preferencial en el plano (111) perteneciente a la austenita.

La austenita tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras con un parámetro de red $a = 3,5910$ Å. La relación entre el parámetro de red de ambas estructuras cristalinas es de 1:1.18 aproximadamente, lo que significa que un cristal de TiN podría crecer sobre 1,18 cristales de austenita, lo cual dificulta que los cristales de TiN tengan un crecimiento en un plano preferencial determinado.

Esta diferencia en los valores de los parámetros de red de ambas estructuras cristalinas genera un desajuste en la intercara entre las redes de la austenita y la capa de TiN de 18,90% aproximadamente en todas las muestras, con una distancia promedio entre las dislocaciones de desajuste en la intercara Austenita – TiN de 22,7 Å, valores obtenidos al aplicar las ecuaciones 3 y 4.

La resistencia eléctrica específica del acero AISI 304 es $0,75 \Omega \text{ mm}^2/\text{m}$ y la del acero AISI M2 es $0,54 \Omega \text{ mm}^2/\text{m}$ a 25°C [13]. El acero AISI M2 tiene

una resistencia eléctrica menor que el acero AISI 304, lo cual significa que el bombardeo iónico sobre este sustrato es mayor porque no se genera carga superficial que podría impedir el arribo de iones incidentes u ocasionar pérdida de energía de los mismos.

A medida que la película crece, se aleja de la influencia que ejerce sobre ella el sustrato (coeficiente de expansión térmica, esfuerzos residuales), y los átomos que llegan a depositarse se encuentran con una estructura más ordenada y se favorece la formación de planos con una orientación cristalográfica definida.

3.2 Influencia de la Técnica en la Textura Cristalográfica de las Películas Delgadas de TiN

La diferencia básica entre los procesos de pulverización catódica e implantación iónica es que los procesos por pulverización catódica están caracterizados por una baja energía (10 eV) [14] y predominan las partículas neutras del blanco dentro del vapor. Debido a la aplicación de un voltaje negativo al sustrato una parte de los iones del gas de trabajo, cerca a la fuente, son dirigidos al sustrato. Su energía es determinada por el voltaje bias y la presión del gas, la cual a su vez afecta la probabilidad de pérdida de energía por la dispersión y las colisiones de las partículas. La energía de los iones equivale a algunos cientos de eV, suficientes para producir defectos en la película en crecimiento [15]. Además el material particulado es generado por evaporación por impacto y transferido por un proceso de transferencia de momento [16].

En el caso de los procesos Implantación iónica no solo trabaja los iones del gas, sino también los iones del material del blanco que golpean con energías comparables (10^2 eV) [14] la capa en crecimiento, ambos contribuyen a formar una estructura con defectos en el interior de los granos en crecimiento. La evaporación es generada por evaporación térmica.

En resumen, se puede decir, que la principal diferencia de las técnicas discutidas es el amplio espectro de energía de las partículas cargadas o neutras que llegan a la superficie de la película en crecimiento y como ya se sabe el bombardeo de los iones y los efectos cinéticos influyen fuertemente en la orientación cristalográfica de la película.

La formación de los recubrimientos depositados por Pulverización Catódica con magnetron ocurren en

condiciones muy fuertes de no equilibrio.

Los modelos termodinámicos básicos de formación de textura en películas de TiN depositadas por Pulverización Catódica con Magnetrón asumen que la formación de una orientación preferencial de una dirección cristalográfica particular a lo largo de la superficie macro-normal (N), está determinada por la necesidad de minimizar dos parámetros termodinámicos, la energía superficial y la energía de deformación acumulada. Siguiendo un modelo simple de ruptura de enlaces, se ha evaluado la energía superficial de los planos cristalográficos principales en el TiN y de acuerdo con los resultados obtenidos, el plano (200) es el que tiene la menor energía. Así, los modelos creados de formación de textura en películas de TiN los cuales están basados en la suposición de que la principal fuerza motriz es la minimización de la energía superficial predicen que la textura cristalográfica (200) es debida a la formación preferencial de núcleos para los cuales los planos (200) son paralelos a la superficie del sustrato. Según los modelos propuestos la orientación preferencial está determinada por la competencia entre los dos parámetros, la energía superficial y la energía elástica superficial. Según estos modelos, para espesores muy pequeños la formación de la orientación preferencial está gobernada por la minimización de la energía mientras que para espesores más grandes el principal factor que influencia la formación de la textura viene a ser la energía de deformación acumulada, la cual incrementa linealmente con el espesor [17].

En los estados iniciales a baja temperatura el la película depositada en ausencia de un bajo bombardeo de iones (potencia baja), se producen mezcla de columnas con orientaciones (002) y (111). Los granos (002) tienen una base ancha mientras los granos (111) tienen una base estrecha. Esto sucede debido a que la difusión de los átomos depositados en la superficie a baja energía es fácil, orientación (002), ya que es como si existiera un solo enlace por átomo depositado, mientras la difusión en la orientación (111) es mucho más difícil (existen tres enlaces por átomo depositado). Así, mientras en el estado estacionario la densidad de átomos adheridos en los planos (002) es baja debido a una rápida migración de los átomos hacia los bordes de la película, las estrechas columnas (111) crecen rápidamente en la dirección normal de la superficie y consume gran fracción del flujo de

átomos que arriban a la superficie [18].

Para explicar la orientación preferencial de las muestras depositadas por implantación Iónica, la tendencia a la energía superficial más baja se acepta como una ley física, la cual determina el desarrollo de una orientación preferencial en un recubrimiento si la movilidad superficial de los átomos es lo suficientemente alta. Para materiales monoatómicos cúbicos centrados en la cara la energía superficial es mínima para el plano (111). El TiN no es un material monoatómico, pero tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras, y se puede asumir por lo tanto que la energía superficial es también mínima si el plano (111) es paralelo a la superficie del sustrato. Por lo tanto la minimización de la energía superficial podría explicar la orientación preferencial (111) observada en la película de TiN [19].

La presencia de esta textura no es sorprendente puesto que el plano (111) en el TiN es uno de los que posee más baja energía de deformación debido a la anisotropía en el modulo de Young. Por lo tanto, el alineamiento normal a la dirección de crecimiento reduce la energía total por debajo de la energía de deformación que domina el crecimiento [20].

3.3 Influencia del Espesor de la Capa en la Textura Cristalográfica de las Películas Delgadas de TiN Crecidas por Pulverización Catódica

En la figura 10 se puede notar que en las muestras depositadas por pulverización catódica, con el aumento del espesor de la película empieza a disminuir la intensidad del plano (111) y empieza a aparecer el plano (220), el cual posee una energía superficial menor que el plano (111) pero una energía de deformación muy parecida.

En la Figura 11 se observa que en las muestras depositadas por Pulverización catódica igual que en el acero AISI 304, a medida que aumenta el espesor de la capa disminuye la intensidad del plano (111) y comienza a aparecer el plano (220).

Durante el bombardeo de iones, ocurre la densificación de la película debido al aumento de la movilidad de los adatoms en la superficie, lo cual elimina la porosidad de la superficie y aumenta la energía de deformación en la película lo que influye en la formación de granos texturados durante el crecimiento de la capa [21].

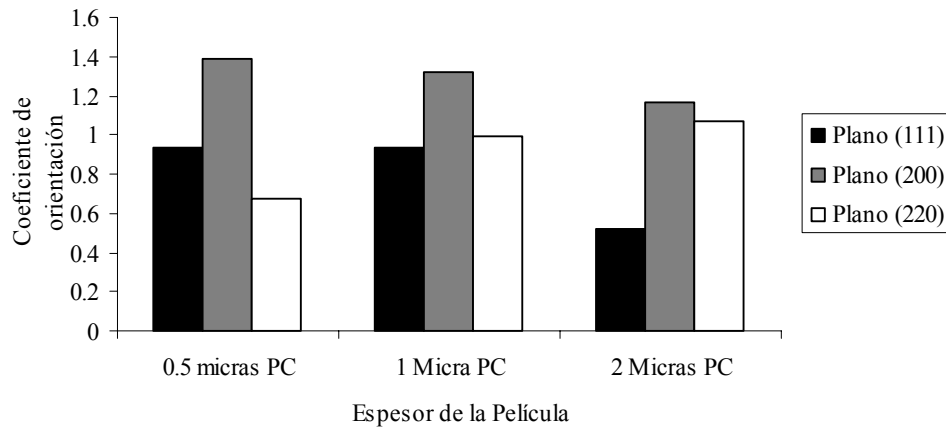


Figura 10. Variación del coeficiente de orientación con el espesor de la película del TiN depositada sobre acero AISI 304

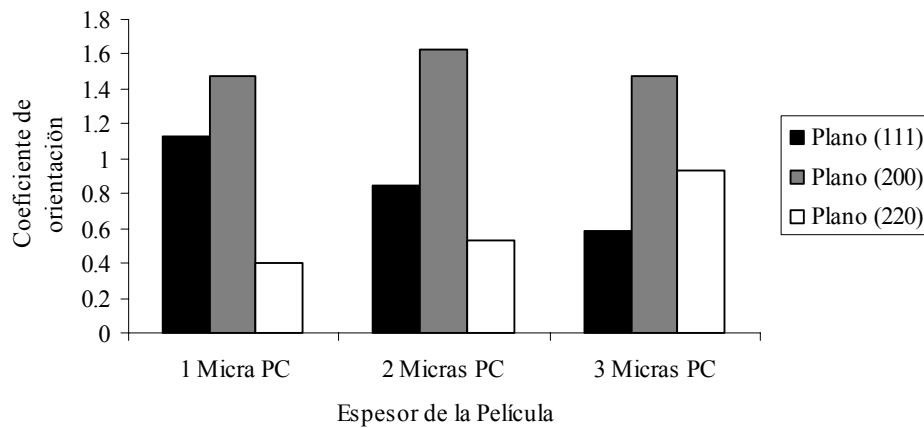


Figura 11. Variación del coeficiente de orientación con el espesor de la película del TiN depositada sobre acero AISI M2.

La movilidad de un átomo a través de una superficie dependerá de su energía, de las interacciones con otros átomos y con la superficie (enlace químico), y la temperatura de la superficie. Mientras la movilidad sobre una superficie puede variar debido a cambios en la química y en la cristalografía. Por lo tanto los diferentes planos cristalográficos de una superficie tienen diferentes energías libres superficiales lo cual afecta la difusión en la superficie. Esto significa que los diferentes planos cristalográficos crecerán a diferentes velocidades durante la condensación de los adatoms.

Con la continua deposición, el espesor de la película aumenta lo cual resulta en una competencia entre la energía de deformación y la energía superficial para determinar la orientación de la película en crecimiento. Con el incremento en el espesor la energía de deformación llega a ser

mayor que la energía superficial favoreciendo la formación de planos con energía de deformación muy baja como es el caso del plano (111) y (220) [22].

4. CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se estudió la influencia del sustrato, espesor de la capa y técnica de depósito en la textura cristalográfica de películas delgadas de TiN y se llegó a las siguientes conclusiones:

- La técnica de depósito es la que tiene mayor influencia en la orientación cristalográfica de la película. En las capas depositadas por Pulverización Catódica con Magnetron la orientación cristalográfica preferencial fue en el plano (200) que es el que posee menor energía de deformación superficial y en las

capas depositadas por Implantación Iónica la orientación preferencial fue en el plano (111) que es el que posee menor energía de deformación.

- En las capas depositadas sobre el acero AISI 304, la intensidad en el plano (200) aumentó con el espesor de la película, debido a que mientras más se aleja del sustrato disminuye el efecto que este ejerce sobre la película por la diferencia de los parámetros de red y los defectos cristalinos permitiendo que los átomos que llegan a la película crezcan con una orientación preferencial determinada. En cambio, en el acero AISI M2 la intensidad relativa del plano (200) permanece constante con el espesor.
- A medida que aumenta el espesor de la capa en ambos sustratos, empieza a aparecer el plano (220), dado que la energía de deformación de la película aumenta favoreciendo la aparición de planos con una energía de deformación menor.

5. AGRADECIMIENTOS

A la UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA, por la financiación del proyecto de investigación CODI mediana cuantía, MDC06-1-02: “*Determinación de Esfuerzos Residuales en Materiales Compuestos Mediante la Técnica de Difracción de Rayos X: CMM's y Capas Cerámicas sobre Sustratos Metálicos*” del cual hace parte este trabajo. Al Dr. Juan Manuel Meza por suministrar las muestras utilizadas en esta investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] Espinoza Beltrán FJ, González Hernández J, *Avance y Perspectiva* (México) 2002; **21** (Nov-Dic): 347-354.
- [2] Hultman L, Sundgren J, “Structure/Property Relationships for Hard Coatings”. En: *Handbook of Hard Coatings – Deposition Technologies, Properties and Applications*, Bunshah RF (ed.). New York (EE.UU.): Noyes Publications, 2001; p. 110-112.
- [3] Rauschenbach B, Gerlach JW, *Cryst. Res. Technol.* 2000; **35** (6–7): 675–688.
- [4] Zoestbergen E, *X-ray Analysis of Protective Coatings*, Tesis Ph.D. Groningen (The Netherlands): Rijksuniversiteit Groningen, [En línea] 2000. [citado 20-Dic-2009]. Disponibles en la web: < <http://dissertations.ub.rug.nl/faculties/science/2000/e.zoesterberg> en/>.
- [5] Pascual R, “Crecimiento y Estructura de Recubrimientos”. En: *Tercer Curso Latinoamericano: Procesamiento de Materiales por Plasma*. Buenos Aires (Argentina): CNEA. JICA, 2000, p. 163-176.
- [6] Falub CV, Karimi A, Fontaine F, Kalss W, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2007; **15** (2): 105-110.
- [7] Meza J, *Técnicas de Indentación Aplicadas al Estudio de Propiedades Mecánicas de Recubrimientos de Nitruro de Titanio*, Tesis M.Sc.. Medellín (Colombia): Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, 2004.
- [8] Rodriguez R, Hoyos N, *Scientia et Technica* 2004; **10** (26): 161-165.
- [9] Franco CV, Fontana LC, Bechi D, Martinelli AE, Muzart JLR, *Corros. Sci.* 1998; **40** (1): 103-112.
- [10] Culcasi JD, Elsner CI, Di Sarli AR, “Efecto del Tamaño de Cristales de Cinc Sobre la Deformación y el Comportamiento Electroquímico de Aceros Galvanizados”. En: *Anais do 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Foz do Iguaçu (Brasil): 2006, p. 5276-5287
- [11] Sacco E, Culcasi JD, Elsner CI, Di Sarli AR, “Efecto de la Deformación por Tracción sobre la Textura y Resistencia a la Corrosión de Chapas Galvanizadas”. En: *Anales SAM*. Córdoba (Argentina): 1999, p. 90-94.
- [12] Chou W-J, Yu G-P, Huang J-H, *Surf. Coat. Technol.* 2002; **149** (1): 7-13.
- [13] Manual aceros BOHLER.
- [14] Oettel H, Wiedemann R, *Surf. Coat. Technol.* 1995; **76-77** (1): 265-273.
- [15] Caykoylu M, “Ion Plating”. [En línea] 15-oct-2006 [citado 19-dic-2009]. Disponible en la web: <<http://www.makinamuhendisi.com/mechanical/mechanical-engineering-archives/321-Ion-Plating.html>>.
- [16] “How are PVD coatings deposited?: The Magnetron - What is a magnetron?”, Web sobre *Physical Vapour Deposition, PVD* (www.pvd-coatings.co.uk). [En línea] 2005 [citado 20-dic-2009]. Disponible en la web: <<http://www.pvd-coatings.co.uk/theory-of-pvd-coatings-magnetron.htm>>.
- [17] Iordanova I, Kelly PJ, Mirchev R, Antonov

- V, *Vacuum* 2007; **81** (7): 830–842.
- [18] Alfonso J, Pacheco EF, *Revista Colombiana de Física* 2003; **35**(1): 47-51.
- [19] Quaeysaegens C, Knuyt G, D'Haen J, Stals LM, *Thin Solid Films* 1995; **258** (1-2): 170-173.
- [20] Carvalho NJM, Zoestbergen E, Kooi BJ, De Hosson JThM, *Thin Solid Films* 2003; **429** (1-2): 179–189.
- [21] Vipin C, Jayaganthan R, Ramesh C, *Mater. Charact.* 2008; **59** (8): 1015-1020.
- [22] Douglas E, Jogender S, Krishnan N, *Surf. Coat. Technol.* 2002; **160** (2-3): 206-218.