

Propiedades de las Películas de TiN/TiC Crecidas por la Técnica de Arco Pulsado

Properties of the films of TiN / TiC Grown by Pulsed Arc Technique

Diana M. Devia-Narvaez, Harold Duque Sanchez, Diego F. Devia Narvaez
Departamento de Matemáticas. Universidad Tecnológica de Pereira
 dianadevia@gmail.com

Resumen— Los recubrimientos de TiN/TiC fueron depositados por la técnica de Deposición Física en Fase de Vapor asistida por Plasma (PAPVD) por Arco Pulsado. Los recubrimientos fueron analizados por Espectroscopia de fotoelectrones de Rayos X (XPS) y Difracción de Rayos X (XRD). El tratamiento de la señal del espectro angosto XPS y los patrones XRD confirmaron la presencia de TiN (Nitruro de Titanio), TiC (Carburo de Titanio) y TiCN (Carbonitruro de titanio), con grupo espacial $fm-3m$, correspondiente a la fase FCC de los compuestos sintetizados.

Palabras clave— TiN/TiC, Interface, PAPVD.

Abstract— The TiN/TiC bilayers have been deposited by Plasma Assisted Physical Vapor Deposition Technique (PAPVD) - Reactive Pulsed Arc. The coatings were analyzed by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and X-Ray Diffraction (XRD). From the signal treatment of the narrow XPS spectra and the XRD diffraction patterns, the formation of TiN (titanium nitride), TiC (titanium carbide) and TiCN (titanium carbonitride) was confirmed, with $fm-3m$ spatial group, corresponding to the FCC phase of the synthesized compounds.

Key Word — TiN/TiC, Interphase, PAPVD.

I. INTRODUCCION

El desarrollo industrial en los últimos años ha generado varias demandas en tecnología de materiales enfocados a mejorar el comportamiento de la superficie de piezas industriales. Los recubrimientos duros de metales de transición se utilizan para mejorar las propiedades de superficie de los materiales y para aumentar su resistencia al desgaste y a la corrosión. Carburos, nitruros, y compuestos de boro se han utilizado en la industria de corte y conformación [1,2]. En los recubrimientos en multicapas la interacción entre las diferentes interfases de los materiales son determinantes en la adherencia, por lo tanto, desempeña un papel principal en las aplicaciones industriales [3,4]. La adherencia es mejorada con técnicas de deposición de alta energía. Una de estas técnicas de deposición de alta energía es la deposición física de vapor por arco catódico [5]. Las aplicaciones incluyen

herramientas de corte, el uso de barreras térmicas y resistencia a la corrosión en las estructuras metálicas [6,7]. El nitruro de titanio se utiliza ampliamente como una capa protectora para aplicaciones tribológicas [8-10]. Se ha demostrado que los recubrimientos de varias capas de metal /cerámico o cerámico/cerámico que implican materiales como el TiN han mejorado las propiedades mecánicas (dureza y resistencia al desgaste) en comparación con los recubrimientos de TiN homogéneos estándar [11,12]. Se han producido numerosas multicapas protectoras basadas en TiN tales como TiN/CrN [13], TiN/ZrN [14], TiN/WN [15], TiN / AlN [16], Ti/TiN [17], TiN/TiCN [18] Otros tipos de recubrimientos importantes basados en Ti que se ha utilizado para crecer recubrimientos duros, incluso como multicapas combinarse con otros metales o de materiales cerámicos es TiC [19,20]. Las aplicaciones de recubrimientos de TiC son de gran interés, particularmente para comprender las propiedades de compuestos estructurales y superficiales [21,22], el control sobre las propiedades de estos recubrimientos se realizan a partir de los parámetros de deposición. Los recubrimientos de TiN, que está en contacto con el sustrato, tiene la función de promover la adherencia, disminuir las tensiones de la interfaz [23]. La capa de TiC se utiliza para dar alta dureza en el sistema, bajo coeficiente de fricción y resistencia al desgaste [24]. El objetivo de este trabajo es observar el comportamiento de la interfase de los recubrimientos de TiN/TiC.

II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los recubrimientos de TiC/TiN fueron depositados por la técnica de arco pulsado [25] sobre sustratos de acero AISI 304. En la figura 1 se observa la técnica de arco pulsado, esta técnica está constituida por un sistema de vacío el cual incluye la cámara de acero inoxidable. Dentro de la cámara se encuentra el ánodo y cátodo enfrentados. Uno de los electrodos es el blanco de Ti y el otro es el sustrato de acero 304 el cual va a ser recubierto. Este sistema esta ensamblado con un sistema de vacío compuesto por una bomba mecánica y turbo-molecular con sus respectivos sensores y controles de presión. El sistema eléctrico está formado por dos fuentes de potencia, la primera es una fuente de DC para producir descarga luminosa (glow) y la segunda constituida por un banco de capacitores la cual es utilizada para producir el arco pulsado. Un pulso de la fuente trigger de aproximadamente 5 milisegundos de duración, se

encarga de iniciar la ruptura dieléctrica del gas entre el ánodo y el cátodo para que los condensadores se descarguen produciendo una corriente aproximada de 177 amperios y un voltaje de descarga que oscila entre 320 y 340 voltios según el material del blanco. El proceso es manejado automáticamente a través de un panel de control [26].

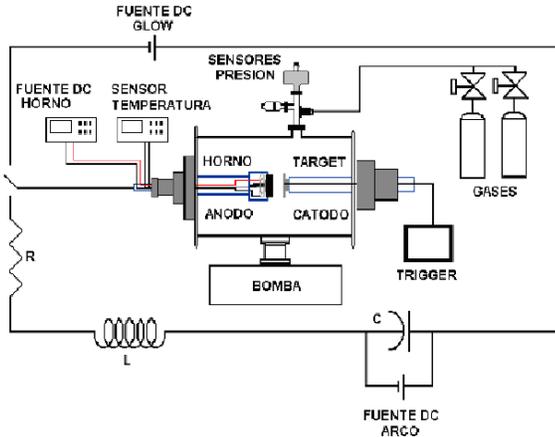


Fig. 1. Esquema del Sistema de Deposición

En la tabla 1 se observan los parámetros de deposición, para el crecimiento de las bicapas de TiN y TiC se utilizó un blanco de titanio con una pureza del 99,99%, en atmósferas de Nitrógeno y Carbón, respectivamente. La caracterización estructural se realizó por medio de un Difractómetro de Rayos X (XRD) Bruker D8 Advanced con geometría θ - θ de haces paralelos y se utilizó la técnica de incidencia rasante de 3° , con un barrido 2θ a un paso de 0.02° a una velocidad de $2s/paso$ y utilizando una fuente de radiación $Cu\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). Para el análisis químico se utilizó un equipo XPS ESCALAB 250 Thermo VG Scientific XPS/155, con una fuente de rayos X de Al y un analizador de energía hemisférico entre $-10eV$ y $1200 eV$. Se realizó una simulación en el programa Gaussian 98W [27], con el fin de observar algunas de las propiedades de la interfase entre los dos materiales, el tiempo de duración de la simulación fue de 45 horas, 20 minutos, 54 segundos; realizado en un computador DELL, Service Pack 2.

TABLA I

Condiciones	TiN	TiC
Atmosfera	N ₂	CH ₄
Presión (mbar)	1.7	3.0
Voltaje	300	280
Numero de pulsos	4	4
T _s (°C)	110°C	110°C

Tabla 1. Parámetro de deposición de las bicapas de TiN/TiC

I. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis XRD

En la figura 2 se observa el patrón de difracción para las bicapas de TiN/TiC. El patrón muestra la orientación de los planos cristalográficos correspondientes a la fase de FCC de los compuestos TiN, TiC, TiCN, en las direcciones (111), (200), (220) y (311) [28-29]. Los picos de difracción se solapan, esto es debido al mismo grupo espacial $fm-3m$, además, sus parámetros de red son similares [30,31], como lo confirmo Kim [32] y Benavides [33]. El patrón de difracción de los picos de las capas coinciden con los reportados en la base de datos ISDD # 064904 [30], que corresponde a un patrón de difracción con bajas tensiones residuales, este efecto es debido a la temperatura de crecimiento, ya que presenta la mejor gradiente de difusión atómica, disminución de los límites de grano y el aumento de la cristalinidad de recubrimiento [34].

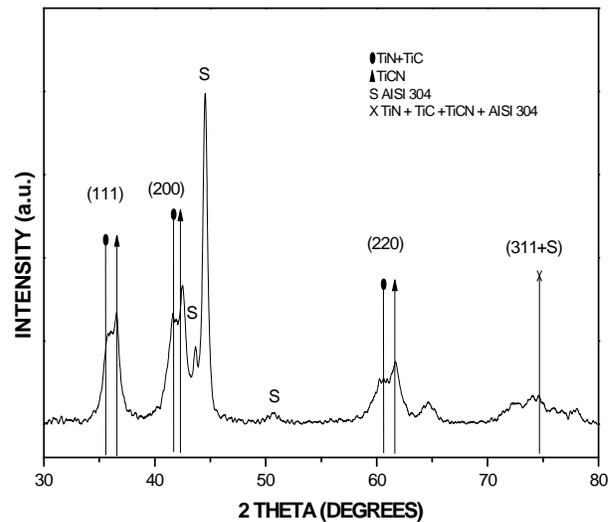


Fig 2. Patrones de XRD para las bicapas de TiN/TiC, se observa los picos (111), (200) y (311) para una temperatura de sustrato de $110^\circ C$.

Análisis XPS

En los análisis XPS se corroboran los análisis de XRD. En la figura 3a, 3b y 3c muestran los espectros angostos de XPS para elementos de la bicapa de TiN/TiC ($Ti2p_{1/2}$, $Ti2p_{3/2}$, $C1s$ y $N1s$), los recubrimientos se depositaron a $110^\circ C$. La señal fue deconvolucionada para obtener las energías de enlace para TiC [35], TiCN [36], CN [37] y Ti-N [38], los valores de estas energías se muestran en la Tabla 2. La Figura 3b muestra el pico correspondiente al enlace C-C, que está formada por moléculas no reactivas del gas (CH_4) en la deposición de TiC.

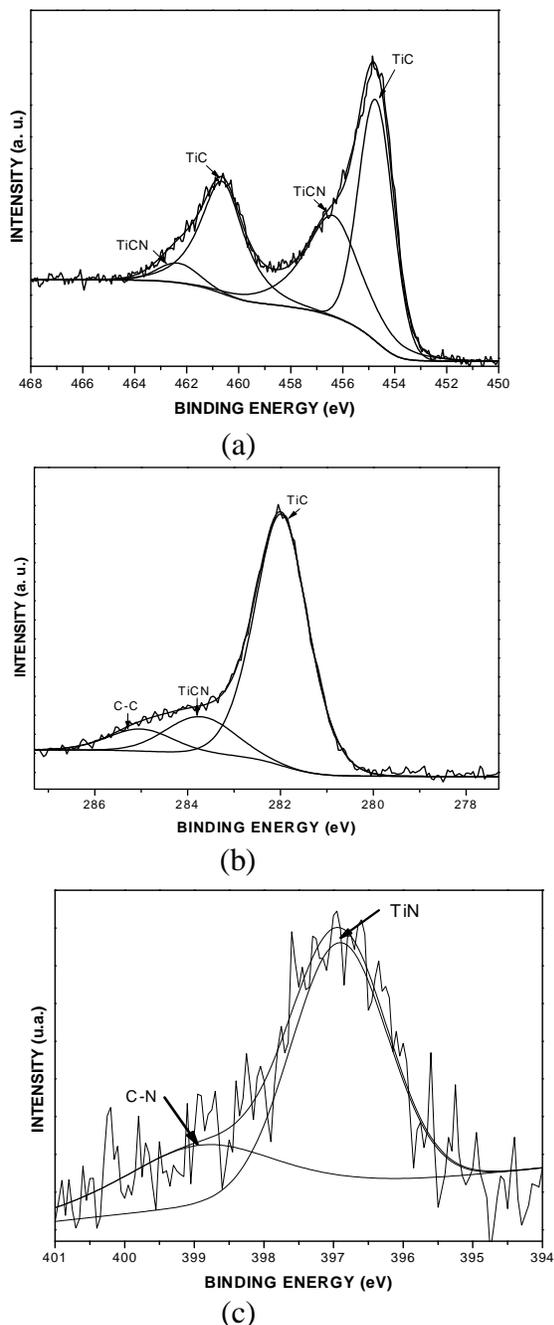


Fig 3. (a) Espectro angosto para el Ti2p en la bicapa de TiN/TiC (b) Espectro angosto para C1s en la bicapa TiN/TiC (c) Espectro angosto para N1s en la bicapa de TiN/TiC.

Análisis de la simulación

La figura 4a y 4b muestra la simulación del sistema de TiN y TiC, con un radio atómico a una escala del 50% y los resultados de la simulación, de igual manera con una escala del 50% respectivamente; la figura 4a muestra el sistema, el cual consiste en una celda de TiN y TiC superpuestas, con el propósito de simular la intercara entre los materiales. La simulación en la figura 4b muestra la formación de numerosos enlaces en la intercara TiN – TiC debido a la

formación de esfuerzos internos como los observados en los patrones de difracción en la figura 2; estos esfuerzos se reflejan en el cambio de posición y ensanchamientos de los picos del patrón de difracción por la formación de TiN/TiC, como muestra los análisis de XPS y XRD. La densidad atómica en la intercara es alta, esto lleva a la formación y destrucción de enlaces con el propósito de estabilizar el sistema; también se aprecia reacomodación atómica, que es una forma de liberar tensión.

TABLA II

Elemento	Enlace	Energía de enlace (eV)
Ti 2p1/2	Ti-C-N	462.4
	Ti-C	460.5
Ti 2p3/2	Ti-C	454.4
	Ti-C-N	456.3
C1s	Ti-C	282
	C-C	285
N1s	Ti-N	396,9
	C-N	398,7

Tabla 2. Energías de los elementos en las bicapas de TiN/TiC

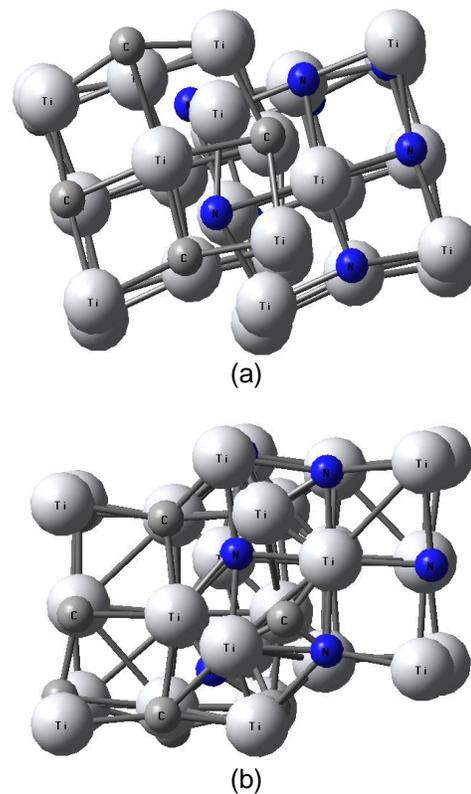


Fig. 4. (a) Simulación del sistema con un radio atómico en escala del 50% para las bicapas de TiN/TiC. (b) resultados obtenidos con radio atómico en escala del 50% para las bicapas de TiN/TiC.

II. CONCLUSIONES

A través del XPS se identificó las energías de enlace para los elementos de TiC, TiCN, CN y Ti-N. Se observa en los patrones de DRX de la orientación de los planos cristalográficos para la fase de FCC de los compuestos analizados previamente por XPS, TiN, TiC, TiCN, en las direcciones (111), (200), (220) y (311). De la simulación de la bicapa se puede concluir que se han creado números enlaces en la interfase entre los dos materiales, lo cual se confirma con los patrones de XRD y los análisis XPS. Se forman enlaces entre los elementos en la intercara, lo cual conduce a la formación del compuesto TiCN, el cual es eléctricamente neutro y energéticamente estable.

REFERENCIAS

- [1] M. MacKenzie, A.J. Craven AJ, P. Hatto, "Erosion and deposition during the sputter cleaning of substrates prior to the cathodic arc evaporation of transition metal nitride coatings". *Thin Solid Films*, vol. 349, p.p 176–85. 1999.
- [2] J.E. Sundgren, A. Rockett, J.E. Greene, U. Helmersson, "Microstructural and microchemical characterization of hard coatings". *Journal of Vacuum Science & Technology*, vol. 4, p.p. 2770–2783. 1986.
- [3] L. Major, J. Morgiel, B. Major, J.M. Lackner, W. Waldhauser, R. Ebner, L. Nistor, G. Van Tendeloo, "Crystallographic aspects related to advanced tribological multilayers of Cr/CrN and Ti/TiN types produced by pulsed laser deposition (PLD)". *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, p.p. 6190–6195. 2006
- [4] W.H. Kao, Y.L. Su, S.H. Yao, "Tribological property and drilling application of Ti–C:H and Cr–C:H coatings on high-speed steel substrates", *Vacuum*, vol. 80 p.p. 604–614. 2006.
- [5] A. Devia, Y.C. Arango, D.M. Devia, "Implementation of a switched DC arc power supply for the production of hard coatings", *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 2919–2924. 2006.
- [6] Y. C. Zhu, K. Yukimura, C. X. Ding, P. Y. Zhang, "Tribological properties of nanostructured and conventional WC–Co coatings deposited by plasma spraying", *Thin Solid Films*, vol. 388, pp. 277–282. 2001.
- [7] T. Liskiewicz, S. Fouvry, B. Wendler, "Development of a Wöhler-like approach to quantify the Ti(CxNy) coatings durability under oscillating sliding conditions", *Wear*, vol. 259, pp. 835–841. 2005.
- [8] I. Efeoglu, R.D. Arnell, "Multi-pass sub-critical load testing of titanium nitride coatings", *Thin Solid Films*, vol. 377–378, p.p. 346–353. 2000.
- [9] P. LeClair, G.P. Berera, J.S. Moodera, "Titanium nitride thin films obtained by a modified physical vapor deposition process", *Thin Solid Films*, vol. 376, p.p. 9–15. 2000.
- [10] E. Zoestbergen, J.Th.M. De Hosson, "Asymmetrical strain distribution in sputtered TiN layers", *Thin Solid Films*, vol. 371, p.p. 10–16. 2000.
- [11] C. Sant, M. B. Daia, P. Aubert, S. Labdi, P. Houdy, "Interface effect on tribological properties of titanium–titanium nitride nanolaminated structures", *Surface and Coatings Technology*, vol. 127, p.p. 167–173. 2000.
- [12] M. Nordin, M. Larsson, S. Hogmark, "Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN, TiN/MoN, TiN/NbN and TiN/TaN coatings on cemented carbide", *Surface and Coatings Technology*, vol. 106, p.p. 234–241. 1998.
- [13] H. C. Barshilia, K. S. Rajam, "Performance evaluation of reactive direct current unbalanced magnetron sputter deposited nanostructured TiN coated high-speed steel drill bits", *Journal of Materials Science*, vol. 30, p.p. 607–614. 2007.
- [14] C.J. Tavares, L. Rebuta, B. Almeida, J. B. Sousa, M.F. da Silva, J.C Soares, "Deposition and characterization of multilayered TiN/ZrN coatings", *Thin Solid Films*, vol. 317, p.p. 124–128. 1998.
- [15] T. Hurkmans, T. Trinh, D.B. Lewis, J.S. Brooks, W.-D. Münz, "Multilayered titanium tungsten nitride coatings with a superlattice structure grown by unbalanced magnetron sputtering", *Surface and Coatings Technology*, vol. 76–77, p.p. 159–166. 1995.
- [16] M. Setoyama, A. Nakayama, M. Tanaka, N. Kitagawa, T. Nomura, "Formation of cubic-AlN in TiN/AlN superlattice", *Surface and Coatings Technology*, vol. 86–87, p.p. 225–230. 1996
- [17] S. Santucci, P. Giuliani, P. Picozzi, A.R. Phani, M. De Biase, R. Alfonsetti, G. Moccia, M. Misso, "X-ray reflectivity study on TiN/Ti/Si structures before and after annealing", *Thin Solid Films*, vol 360, p.p. 89–95. 2000
- [18] C. Wei, J. F. Lin, T.H. Jiang, C.F. Ai, "Tribological characteristics of titanium nitride and titanium carbonitride multilayer films: Part II. The effect of coating sequence on tribological properties", *Thin Solid Films*, vol. 381, p.p. 104–118. 2001.
- [19] W.J. Meng, R.C. Tittsworth, L.E. Rehn, "Mechanical properties and microstructure of TiC/amorphous hydrocarbon nanocomposite coatings" *Thin Solid Films*, vol. 377–378, p.p. 222–232. 2000.
- [20] J. Wang, W.Z. Li, H.-De Li, "Mechanical properties of nanoscaled TiC/Fe multilayers deposited by ion beam sputtering technique", *Thin Solid Films*, vol. 382, p.p. 190–193. 2001
- [21] N. Liu, W. Yin, L. Zhu, "Effect of TiC/TiN powder size on microstructure and properties of Ti(C, N)-based cermets" *Materials Science and Engineering A*, vol. 445–446, p.p. 707–716. 2006.
- [22] I.W.M. Brown, W.R. Owers, "Fabrication, microstructure and properties of Fe–TiC ceramic–metal composites" *Current Applied Physics*, vol. 4, p.p. 171–174. 2004.

- [23] T.A. Rawdanowicz, V. Godbole, J. Narayan, J. Sankar, A. Sharma, "The hardnesses and elastic moduli of pulsed laser deposited multilayer AlN/TiN thin films", *Composites: Part B*, vol. 30 p.p. 657–665. 1999.
- [24] A. A. Voevodin, M. A. Capano, S. J. P. Laube, M. S. Donley, J. S. Zabinski, "Design of a Ti/TiC/DLC functionally gradient coating based on studies of structural transitions in Ti–C thin films", *Thin Solid Films*, vol. 298, p.p.107–115. 1997.
- [25] A. Devia, E. Restrepo, B. Segura, Y. Arango, D.F. Arias, "Study of TiN and Ti/TiN coatings produced by pulsed-arc discharge", *Surface and Coatings Technology*, vol. 190, p.p. 83–89. 2005.
- [26] L.E. Moreno, E. Restrepo, M. Arroyave, A. Devia, "Producción y caracterización de recubrimientos de zno usando un plasma de arco pulsado" *Revista Colombiana de Física*, vol. 34, p.p. 138-141. 2002.
- [27] D.M. Devia, "Produccion y caracterización de películas de TiN/TiC por arco pulsado variando la temperatura del sustrato", *Universidad Nacional de Colombia*. 2010.
- [28] T. Yamasaki, Y.J. Zheng, Y. Ogino, M. Terasawa, T. Mitamura, T. Fukami, "Formation of metal–TiN/TiC nanocomposite powders by mechanical alloying and their consolidation", *Materials Science and Engineering A* vol. 350, p.p.168-172. 2003.
- [29] A. Devia, V. Benavides, E. Restrepo, D.F. Arias, R. Ospina, "Diagnostics of pulsed vacuum arc discharges by optical emission spectroscopy and electrostatic double-probe measurements", *Vacuum*, vol. 81, p.p. 378- 384. 2006
- [30] ICSD data base, card 064904
- [31] ICSD data base, card 043369
- [32] J. M. Hong, Y. R. Cho, D. J. Kim, J. M. Baek, K. H. Lee, "Plasma post-oxidation process for nitrocarburized layer", *Surface and Coatings Technology*, vol. 131, p.p. 547-551. 2003
- [33] V. Benavides, E. Restrepo, A. Devia. "Study of TiN/TiC bilayers produced by plasma assisted arc vacuum at different temperatures", *Physical status solid (c)*, vol.2, p.p. 3770–3773. 2005
- [34] U. Gosele. *Diffusion-Induced Defects in Silicon*, *Encyclopedia of advanced materials*, R.J.B.D, M.C. Flemings and S. Mahajan, Eds., Pergamon Press. 1994
- [35] D. Briggs M.P. Seah. *Practical Surface Analysis*, John WILEY SONS, Vol. 1, second edition 1993.
- [36] D.R. Chopra, G. C. Smith, S. Kunar, "Photoemission study of low pressure chemical vapor deposited and reactively sputtered titanium nitride in W/TiN/Si", *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 10, p.p. 1218-1220. 1992.
- [37] A. Fahlman, C. Nordling, G. Johansson, K. Hamrin. "Charge transfer in transition metal carbides and related compounds studied by ESCA", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 30, p.p. 1835-1847. 1969
- [38] T.J. Moravec, T.W. Orent. "Electron Spectroscopy of Ion Beam and Hydrocarbon Plasma Generated Diamondlike Carbon Films", *Journal of Vacuum Science & Technology*, vol. 18, p.p 226-228. 1979.