

Síntesis de TiN y TiC por la técnica de PAPVD arco pulsado

Synthesis of TiN y TiC by pulsed arc PAPVD technique

Diego F. Devia-Narvaez, Francisco J. O. Escobar-González, Harold Duque-Sánchez

Departamento de Matemáticas, Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia

dfdevia@utp.edu.co

Harold1@utp.edu.co

osesco@utp.edu.co

Resumen— Los recubrimientos de TiN y TiC se depositaron utilizando la técnica de deposición en fase vapor asistido por plasma (PAPVD)-Arco Pulsado, variando la temperatura del sustrato en valores de 85-100-115°C. Los recubrimientos se analizaron por medio de Dispersión de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) y Difracción de Rayos X (XRD). A partir del tratamiento de las señales de los espectros angostos de XPS y los patrones de XRD, se determinó la formación de los compuestos TiN (Nitruro de Titanio), TiC (Carburo de Titanio) con grupo espacial fm-3m correspondiente a las fases FCC de los compuestos sintetizados.

Palabras clave— PAPVD, TiN, TiC, XRD, XPS.

Abstract—TiN y TiC coatings were deposited using pulsed arc plasma assisted physical vapor deposition technique, varying substrate temperature from 85 – 100 to 115 °C. The thin films were analyzed by X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-Ray diffraction (XRD). From the XPS signal processing of the narrow spectra, the formation titanium nitride (TiN), titanium carbide (TiC) with spatial group fm-3m were observed, corresponding to the FCC crystalline structure of the synthesized compound

Key Word — PAPVD, TiN, TiC, XRD, XPS.

I. INTRODUCCIÓN

La técnica de vacío por arco pulsado PAPVD (Deposición Física de Vapor Asistida por Plasma) se han utilizado para modificar las propiedades superficiales de los sustratos de acero mediante la deposición de recubrimientos con el fin de mejorar las propiedades tribológicas [1]. Los recubrimientos en bicapas presentan interacción entre las interfases de diferentes materiales que son determinantes para la adhesión, esta propiedad desempeña un papel importante en varias aplicaciones industriales para mejorar el rendimiento de la capa superficial [2,3]. Los recubrimientos sintetizados mediante la técnica de deposición de alta energía presentan alta mezcla atómica.

Una de estas técnicas de deposición de alta energía, es la deposición en arco catódico [4]. Las aplicaciones de esta técnica incluyen herramientas de corte, el uso de barreras térmicas y resistencia a la corrosión en las estructuras metálicas [5, 6]. En este caso, los recubrimientos de TiN y TiC fueron depositados sobre acero AISI 304 inoxidable, que muestra la interacción sustrato-capa. Los recubrimientos de TiN pertenece al tipo nitruro intersticial, debido a la diferencia de electronegatividad alta entre el titanio y el nitrógeno que confiere una alta dureza, alta conductividad térmica y eléctrica [7]. Las capas de TiC se utiliza comercialmente debido a las propiedades mecánicas y tribológicas [8], además, se utilizan como un material biocompatible y como un sistema de contacto en las células solares, entre otros [9]. Estos recubrimientos de TiC también pertenece a los carburos intersticiales y por lo general se cristaliza en NaCl (FCC) estructura. Su dureza es una de las características más prometedoras. Sin embargo, poseen baja adherencia al sustrato, debido a su alta densificación, produciendo reactividad sustrato bajo y evitando la interdifusión atómica. Por estas razones, los recubrimientos en bicapa pueden actuar como inhibidor de la formación de grietas que normalmente produce aumento de las fracturas. Estas fracturas pueden inducir la corrosión y baja resistencia al desgaste en las películas. En la literatura, hay muchas investigaciones sobre las propiedades de los recubrimientos de TiC [10,11] y TiC [12,13]. Sin embargo, no hay investigaciones sobre la comparación entre las propiedades estructurales de estos materiales producidas por la técnica de vacío arco pulsado.

II. DETALLE EXPERIMENTAL

Los recubrimientos de TiN y TiC se depositaron sobre sustratos de acero inoxidable 304, ampliamente utilizado en la industria química, procesamiento alimenticio, equipamiento quirúrgico, válvulas, tuberías, equipo de refrigeración. Variando la temperatura del sustrato entre 85, 100 y 115°C utilizando la técnica PAPVD arco Pulsado, se ha observado que este rango de temperatura presenta la menor presencia de esfuerzos residuales en la estructura del compuesto [14]. En la tabla 1 se muestra las

condiciones de deposición de las capas de TiN y TiC. 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 Cuka ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). 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.

	TiN	TiC
Gas de trabajo	Nitrogeno	Metano
Presión (mbar)	1.7	3.0
N° de descargas	4	4
Tiempo de descarga continua	5	5

Tabla 1. Parámetros de crecimiento de las capas de TiN y TiC.

III. ANALISIS Y RESULTADOS

Análisis de las monocapas de TiN

En la figura 1 se observan los patrones de difracción de los recubrimientos de TiN a temperaturas de 85-100-115°C. Estos patrones de difracción corresponden al compuesto TiN de estructura cristalina FCC, grupo espacial fm-3m de acuerdo con la base de datos ICDD # 064904 [15]. Se identificaron las orientaciones características (111), (200), (220) y (311). Se observan cambios de los patrones en función de la temperatura del sustrato. La muestra crecida a 85 °C presenta baja cristalinidad que de acuerdo a Cheng et al, se debe a la baja movilidad de los adátamos en la superficie, ocasionando que la formación de islas, la coalescencia de granos y la futura coalescencia de islas no se dé adecuadamente [16]. Esto implica que las películas tengan alto grado de defectos como vacancias en la red y el efecto Shadowing [17] el cual impide la llegada de iones incidentes en los espacios que deja la no coalescencia de islas formando estructuras muy porosas tal como lo reportan Petrov et al [18].

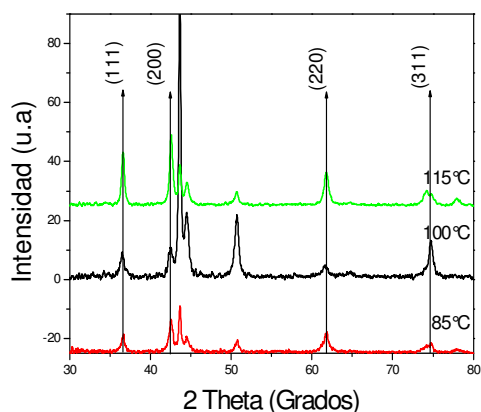


Figura 1. Patrones de difracción de TiN en función de la temperatura del sustrato.

En la figura 2 a, b, c y d se observa un espectro amplio y angosto de la monocapa de TiN, en la que se identificó la presencia del titanio, oxígeno, nitrógeno y argón. La película fue sometida a un ataque iónico con iones de argón y un tiempo de 20 minutos. En los espectros angostos se observan directamente en la zona del nitrógeno (N1s), titanio (Ti2p), oxígeno (O1s).

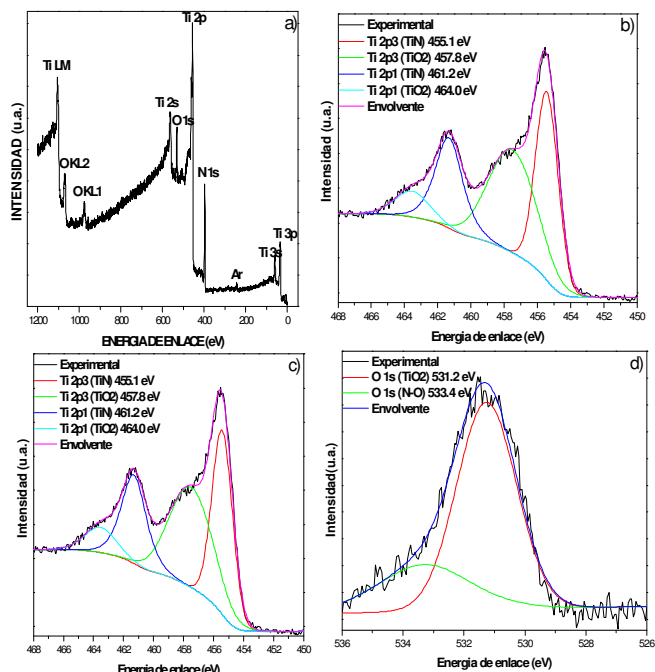


Figura 2. a) Espectro amplio de monocapa TiN. Espectro Angosto de la monocapa de TiN b) Ti2p, c) N1s y d) O 1s. b) Patrones de difracción de TiN en función de la temperatura del sustrato.

En la figura 2b se observa el espectro angosto para el Ti2p, se puede observar la deconvolución de los picos presentes, realizadas por medio de combinación de ajustes Gaussianos (30%) y Lorentzianos (70%), los cuales pertenecen, según las bases de datos, a los compuestos de TiN y TiO₂, con energías de enlace 455.3 eV [19] y 461.2 eV [20], 457.8 [21] y 464 [20], respectivamente; la aparición de los picos del dióxido de titanio corresponden al primer estado de oxidación del Ti en el recubrimiento. Los picos para el N1s característicos del enlace Ti-N, con energía 396.7 eV [21], y el pico correspondiente al enlace N-O con energía 532.5 eV [22]. Con los datos de XPS se puede corroborar los resultados obtenidos por el XRD ya que se encontró la fase TiN para la película crecida a 115°C.

Análisis de las monocapas de TiC

Los patrones XRD para los recubrimientos de TiC se observan en la figura 3. El TiC tiene características similares que el TiN, posee estructura FCC y grupo espacial fm-3m, son recubrimientos policristalinos con orientaciones en las direcciones (111), (200), (220) y (311) [23]. Los recubrimientos

muestran baja cristalinidad y picos ensanchados, posiblemente debido a la presencia de una fase amorfa. La aparición de esta fase amorfa es debido a varias causas durante el proceso de deposición. El metano tiene una sección eficaz o probabilidad de colisiones baja, por lo tanto, cuando se genera el plasma, muchos de estos iones arriban al sustrato al igual que especies iónicas evaporadas del blanco que mediante procesos de recombinación forman en la superficie carburo de titanio, pero con una fuerte contribución de enlaces entre carbonos y algunas veces hidrocarburos que forman compuestos amorfos [28].

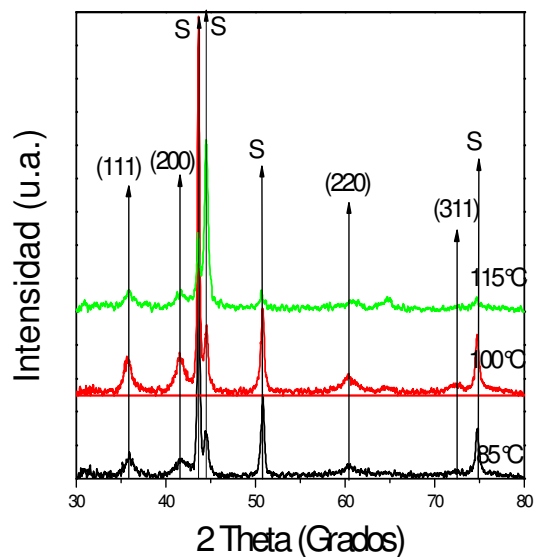


Figura 3. Patrones de difracción de TiC en función de la temperatura del sustrato.

En el espectro amplio de la monocapa de TiC, se identificó la presencia del titanio, oxígeno, carbono y argón (figura 4 a), luego del ataque iónico se observaron los espectros angostos directamente en la zona del Carbono (C1s), titanio (Ti2p), oxígeno (O1s) (Figura 4 b, c y d).

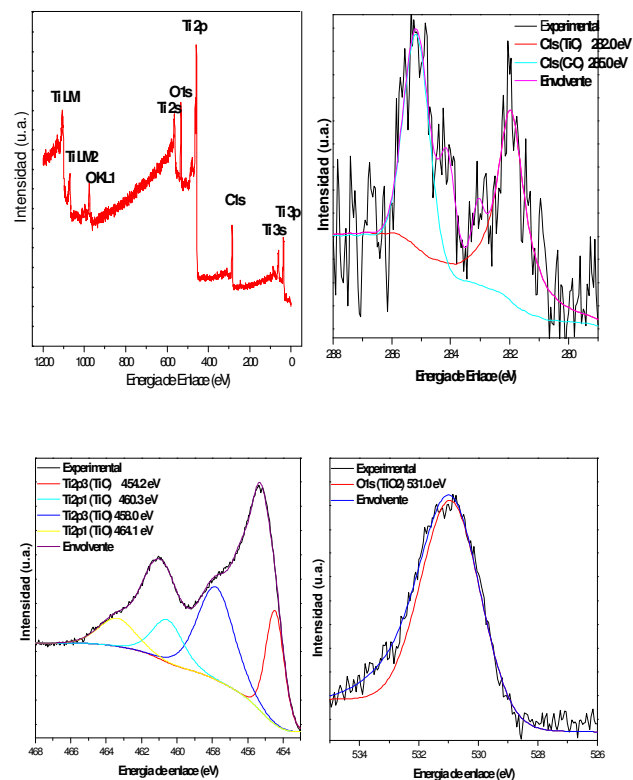


Figura 4. a) Espectro amplio de monocapa TiC. Espectro Angosto de la monocapa de TiC b) C1s, c) Ti2p y d) O 1s. b) Patrones de difracción de TiC en función de la temperatura del sustrato.

En el espectro angosto para el Ti2p, se observan las energías de enlace para el Ti-C y el Ti-O, con energías de enlace 454.2 eV [24] y 460.3 eV [25], 458 [26] y 464.1 [27], respectivamente; la aparición de los picos del dióxido de titanio corresponden al primer estado de oxidación del Ti en el recubrimiento. Los picos para el C1s característicos del enlace Ti-C, y C-C, con energía 282 eV [24] y 285 [28], respectivamente, y el pico correspondiente al enlace Ti-O con energía 532.5 eV [22].

IV. CONCLUSIONES

Se han producido los recubrimientos de TiN y TiC variando la temperatura del sustrato en 85, 100 y 115°C sobre sustratos de acero AISI 304, con grupo espacial fm-3m correspondiente a las fases FCC de los compuestos sintetizados. Mediante XRD y XPS se identificó la presencia de los compuestos TiN y TiC. La mayor densidad cristalográfica se presentó a 115°C para las monocapas de TiN. El aumento de la temperatura del sustrato mejoró la nucleación y difusión de las especies activadas, debido al cambio del gradiente de difusión atómica, disminuyendo las fronteras de grano e incrementando la densidad cristalográfica del recubrimiento. El ensanchamiento de los picos de difracción para la monocapa de TiC se deben a la posible inclusión de carbón amorfo en la red, como se observó en los espectros de

XPS por la aparición del enlace C-C. Se formaron enlaces entre los elementos en la intercara, confirmando los resultados de XPS.

REFERENCIAS

- [1] D.M. Devia, J. Restrepo, A. Ruden, J.M. González, and F. Sequeda, P.J. Arango, “*The Tribological Characteristics of TiN, TiC, TiC/TiN Films Prepared by Reactive Pulsed Arc Evaporation Technique*”, Society of Vacuum Coaters, pp. 32-36. 2009.
- [2] J. M. Lackner , W. Waldhauser, R. Major, L. Major, B. Major, “*Interface growth morphologies in pulsed laser deposited, room temperature grown multilayer hard coatings*”, Surface and Coatings Technology, vol. 201, pp. 4090–4093. 2006.
- [3] 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, pp. 604–614. 2006.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] H. O. Person. “*HandBook of Refractory Carbides and Nitrides Properties*” Noyes Publications. 1997
- [8] A. Azushima, Y. Tanno, H. Iwata, K. Aoki, “*Coefficients of friction of TiN coatings with preferred grain orientations under dry condition*”, Wear, vol. 265, pp. 1017–1022. 2008.
- [9] J. M. Albella, “*Láminas Delgadas y Recubrimientos*”, Concejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid – España. 2003.
- [10] J.M. Lackner, W. Waldhauser, R. Berghauser, R. Ebner, B. Major, T. Schoberl, “*Structural, mechanical and tribological investigations of pulsed laser deposited titanium nitride coatings*”, Thin Solid Films, vol. 453–454, pp. 195. 2004.
- [11] B. Wendler, “*Vacuum annealing studies of the structure and of mechanical properties of thin titanium nitride films deposited by activated reactive evaporation*”, Thin Solid Films, vol. 141, pp. 223-228. 1986.
- [12] M. Guemmaz, A. Mosser, R. Ahujab, B. Johansson, “*Elastic properties of sub-stoichiometric titanium carbides: Comparison of FP-LMTO calculations and experimental results*”, Solid State Communications, vol.110, pp. 299-303. 1999.
- [13] H. Wang, S. Zhang, Y. Li, D. Sun, “*Bias effect on microstructure and mechanical properties of magnetron sputtered nanocrystalline titanium carbide thin films*”, Thin Solid Films, vol. 516, pp. 5419-5423.2008.
- [14] 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, pp. 83–89. 2005.
- [15] Base de datos ICSD, Tarjeta 064904.
- [16] Y.H. Cheng, B.K Tay, S.P.Lau. “*Influence of deposition temperature on the structure and internal stress of TiN films deposited by filtered cathodic vacuum arc*”, Journal of Vacuum Science and Technology A , vol.20, pp. 1270-1274. 2002.
- [17] I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, J.E. Greene. “*Microstructural Evolution During Film Growth*”, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 21, pp. 117-128. 2003.
- [18] B. W. Callen, B. F. Lowenberg, S. Lugowski, R. N. S. Sodhi and J. E. Davies, “*Nitric acid passivation of Ti6Al4V reduces thickness of surface oxide layer and increases trace element release*”, Journal of Biomedical Materials Research, vol 29, pp. 279-290, 1995.
- [19] E. C. Onyiriuka, “*Rapid Assay for Polystyrene Surface Oxidation*” Applied Spectroscopy, Vol 47, N°1.1993.
- [20] V.I. Nefedov, D. Gati, B.F. Dzhurinskii, N.P. Sergushin, Y.V. Salyn, “*Simple and coordination compounds. An X-ray photoelectron spectroscopic study of certain oxides*”, Russian Journal of Inorganic Chemistry, vol 20, pp. 2307-2314. 1975.
- [21] Ch. Cardinaud - G. Lemperiere - M.C. Peignon - P.Y. Jouan, “*Characterisation of TiN coatings and of the TiN/Si interface by X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy*” Applied Surface Science, Vol 68, pp. 595-603. 1993.

- [22] XRD Database ICSD: 022259.
- [23] D. Briggs M.P. Seah. Practical Surface Analysis, John WILEY SONS., Vol. 1, second edition 1993.
- [24] 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, pp. 1835-1847. 1969.
- [25] A. Casagrande, A. Glisenti, E. Lanzoni, E. Tondello, L. Mirengi, M. Casarin, R. Bertocello, “*TiN, TiC and Ti(C, N) film characterization and its relationship to tribological behaviour*”, Surface And Interface Analysis, vol 18, pp. 525-531. 1992.
- [26] C. Ernsberger, J. Nickerson, T. Smith, A. E. Miller, D. Banks, “*Low temperature oxidation behavior of reactively sputtered TiN by xray photoelectron spectroscopy and contact resistance measurements*”, Journal of Vacuum Science and Technology A , vol. 4, pp. 2784-2788.1986.
- [27] V. Benavides, E. Restrepo, A. Devia, “*Study of TiN/TiC bilayers produced by plasma assisted arc vacuum at different temperatures*”, physica status solidi (c), vol. 2, pp. 3770 – 3773. 2005