

# Curvas de presión para el crecimiento de recubrimientos de TiAlN por la técnica Magnetron Sputtering Tríodo

## Curves for the growth of TiAlN coatings by Triode Magnetron Sputtering technique

Diana Marcela Devia Narváez<sup>1\*</sup>, Diego Fernando Devia Narváez<sup>2</sup>, Harold duque Sánchez<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>Ph.D, Departamento de Matemáticas, Grupo de Investigación: Laboratorio de física del plasma (LAFIP),  
 Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia  
 dmdevian@utp.edu.co  
<sup>2,3</sup>M.Sc. Departamento de Matemáticas, Grupo de Investigación: Laboratorio de física del plasma (LAFIP),  
 Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia

**Resumen**— Se depositó recubrimientos de Nitruro de Titanio (TiAlN) por medio de la técnica Magnetron Sputtering Tríodo variando la presión. El análisis se realizó aumentando y disminuyendo la presión de trabajo, para determinar las curvas de presión. Estas curvas se realizaron en una atmosfera de N<sub>2</sub>/Ar y utilizando un blanco de Titanio-Aluminio. Se observó un cambio en la microestructura a partir de los análisis de difracción de rayos X.

**Palabras clave**— Curvas de Presión, Histéresis, Magnetron Sputtering Tríodo, Microestructura, TiAlN.

**Abstract**— Coatings deposited titanium nitride (TiAlN) through Triode Magnetron Sputtering technique by varying the pressure. The analysis was performed by increasing and decreasing the working pressure, determining the pressure curves. These curves were performed on a N<sub>2</sub>/Ar atmosphere and using a titanium-aluminum target. There was a change in microstructure from the analysis X-ray diffraction

**Key Word** — Pressure curves, hysteresis, Triode Magnetron Sputtering, Microstructure, TiAlN.

### I. INTRODUCCIÓN

El desarrollo industrial en los últimos años ha generado varias demandas en tecnología de materiales enfocados a mejorar el comportamiento superficial de piezas industriales. Los recubrimientos duros de metal de transición se utilizan para mejorar las propiedades de superficie de materiales y para aumentar su resistencia al desgaste y a la corrosión. Carburos, nitruros y compuestos de boro se han utilizado en la industria

[1]. Las películas delgadas de nitruros de metales de transición se han estudiado ampliamente debido a sus propiedades interesantes como alta dureza, buena resistencia al desgaste y estabilidad química. Sin embargo, en las últimas décadas, varios elementos nitruros habían ganado una atención especial a la mejora de las propiedades de nitruro ternario y cuaternario. Una de las películas delgadas más prometedoras es TiAlN, especialmente debido a su resistencia a la oxidación [2], alta dureza, bajo coeficiente de fricción, y la resistencia al desgaste [3]. Por otra parte, TiAlN es uno de los recubrimientos más utilizados en el mecanizado de alta velocidad y en las herramientas de conformado [4]. Los procesos de deposición física de vapor (PVD) son ampliamente utilizados para la producción de recubrimientos resistentes al desgaste y la corrosión en herramientas u otros componentes [5-7]. Una de las técnicas más utilizadas es la pulverización catódica, que ha sufrido varias modificaciones como el paso del tiempo, con el objetivo de mejorar los procesos de deposición, una de estas técnicas es el Magnetron Sputtering Tríodo. En comparación con el Magnetron Sputtering Diodo, ofrece una mejora en la tasa de ionización mediante la introducción de una rejilla polarizada en frente del blanco [8]. Aunque los recubrimientos de TiAlN se han producido por varias técnicas como arco pulsado catódica [1], pulverización catódica con magnetron [9] y la ablación con láser [10], solo se encuentran reportes de TiAlN crecidas por la técnica de Magnetron Sputtering diodo. En la deposición reactiva, el gas de trabajo puede reaccionar químicamente con el material de aporte. El gas de aporte debe tener una cantidad equilibrada para formar el compuesto que se desea crecer sobre el sustrato. Sin embargo, en muchos casos, se presenta saturación de la cantidad de gas reactivo para reaccionar también con la superficie del blanco. Este fenómeno

se conoce como envenenamiento del blanco, generalmente resulta en una disminución en la tasa de deposición y rendimiento del proceso [11]. Esto es debido a que el enlace químico del compuesto es más fuerte que la del metal puro. Los parámetros de descarga para la deposición reactiva deben tener un control fino, lo que hace que el equipo convencional sea difícil de operación. En este artículo, se presentan los resultados de la deposición de recubrimientos de TiAlN utilizando la técnica de Magnetron Sputtering Trío. Se realizó un análisis de la microestructura a partir de las curvas de presión.

## II. DETALLE EXPERIMENTAL

Los recubrimientos de TiAlN fueron depositados por la técnica de Magnetron Sputtering Trío sobre sustratos de Acero O1 [12]. En la figura 1 se observa el sistema. Este sistema consta de los siguientes componentes: Reactor de deposición fabricado en acero AISI 316 con dimensiones 400 mm de diámetro por 350 mm de altura. Este sistema está ensamblado con un sistema de vacío compuesto por una bomba mecánica y difusora con sus respectivos sensores y controles de presión. La presión de la cámara es regulado por dos medidores de presión: tipo Pirani con un rango de operación entre 760 Torr y  $10^{-3}$  Torr y otro tipo Penning con rango de operación entre  $10^{-3}$  Torr y  $10^{-7}$  Torr. Para mayor confiabilidad en las medidas de presión durante la deposición se usa un medidor absoluto tipo Barocel, con escala de 1,0 Torr. El flujo de los gases de Ar, N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> es controlado por cuatro flujómetros marca MKS. La fuente DC utilizada para la generación del plasma durante la deposición tiene el control del poder máximo de 5 kW. La fuente de tensión continua con 500W de potencia es utilizada para la polarización de las muestras. El control y la medición de la temperatura se realizan por medio de un dispositivo micro-controlado de marca NOVUS conectado a un termopar de cromo-aluminio y está acoplado al porta-muestras [13].

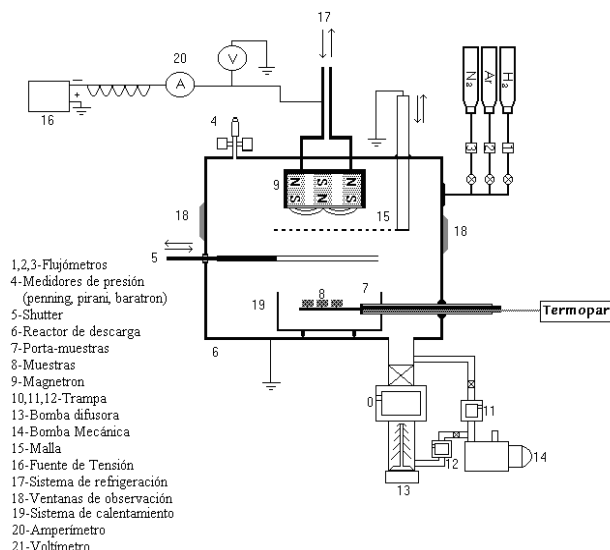


Figura 1. Representación esquemática del reactor Magnetron Sputtering Trío

El blanco utilizado para la deposición consta de una aleación Ti-Al 50:50. Para el análisis de la deposición se realiza un pre-vacío del orden de  $4.0 \times 10^{-6}$  mTorr con el fin de evacuar residuos gaseosos e impurezas, posteriormente se realiza una limpieza por medio de una descarga auto sostenida utilizando una fuente de nitruración. Se realiza nuevamente el vacío para garantizar una atmosfera libre de Ar<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> para realizar los recubrimientos de TiAlN con atmosfera reactiva de N<sub>2</sub> estableciendo las condiciones a partir de la presión, la temperatura del proceso se conservó constante a 300 °C.

## III. ANALISIS Y RESULTADOS

### Curvas de presión

Los gases de argón y nitrógeno fueron inyectados dentro de la cámara en un flujo constante de gas. Para obtener las condiciones del flujo de crecimiento del N<sub>2</sub> se realizó una curva de histéresis con la presión en función del flujo (sccm) manteniendo el flujo de Ar constante como se observa en la figura 2; El flujo de nitrógeno se incrementó y decremento en rangos de 0.5 sccm desde un valor 0 a 14sccm. A través de trazadores lineales se realizó un análisis numérico sobre las curvas de histéresis para calcular el valor de flujo de nitrógeno en el cual se forma el compuesto TiAlN. Se tomaron dos regiones para cada una de las curvas, ascendente y descendente del flujo de nitrógeno, donde existía una variación aparente en la pendiente, calculando así cuatro relaciones lineales, como se muestra a continuación:

La relación lineal de la curva ascendente de presión parcial de N<sub>2</sub> (Donde: P es la presión y N, es el flujo de nitrógeno):

Antes del aparente cambio de pendiente ( $R^2=0.982$ ):  
 $P(N)=3.033+0.052N$

Después del aparente cambio de pendiente ( $R^2=0.9928$ ):  
 $P(N)=2.4381+0.16033N$

Solucionando el sistema de ecuaciones, se obtiene que el flujo de nitrógeno para la curva ascendente es de: 5.2 sccm.

La relación lineal de la curva descendente de presión parcial de N<sub>2</sub> (Donde: P es la presión y N, es el flujo de nitrógeno):  
 Antes del aparente cambio de pendiente ( $R^2=0.992$ ):  
 $P(N)=2.9881+0.06143N$

Después del aparente cambio de pendiente ( $R^2=0.973$ ):  
 $P(N)=2.38288+0.17088N$

Solucionando el sistema de ecuaciones, se obtiene que el flujo de nitrógeno para la curva descendente es de: 5.1 sccm. Obteniendo el promedio y aproximando por redondeo, se tomó un flujo experimental de nitrógeno de 5.0 sccm. Este procedimiento es necesario para evitar el envenenamiento del blanco, lo cual es evitar la formación de una capa sobre el material de aporte, lo cual influiría en la reducción de campo de pulverización y por consiguiente en la tasa de deposición. Antes del proceso de deposición, la presión en la cámara alcanzó un valor de  $3 \times 10^{-6}$  Torr y la presión de trabajo utilizada fue de 3.3 mTorr.

fase cúbica [1]. Se tiene como referente teórico para el análisis las orientaciones [111] y [200]. Para aplicaciones industriales donde es fundamental las propiedades mecánicas y tribológicas a partir de la microestructura, se toma como referencia el plano compacto [111], en el cual se origina el deslizamiento cuando actúan esfuerzos, produciendo un bajo esfuerzo al cortante. La orientación [200], el cual teóricamente contiene la orientación con menor energía para recubrimientos tipo NaCl [14].

Se observa que la intensidad de los picos [111] cambia de un estado amorfo a un estado cristalino, esto se observa en el ensanchamiento. La transformación de la orientación preferencial de [111] a [200] con la variación de la presión es ocasionada por la reducción de la energía promedio de los iones que llegan a la superficie induciendo la desorción de especies activas [16] quien afirma que la variación de la presión influye en la movilidad y transferencia de masa en la orientación [111] cambiando a [200] donde se puede encontrar una estructura menos compacta. Otro factor que influye en el comportamiento de las orientaciones [111] y [200] es la modificación en la tasa de deposición, lo que permite que los átomos en la superficie tengan menor tiempo para acomodarse en la dirección preferencial [111] del TiAlN y orientarse en la dirección [200].

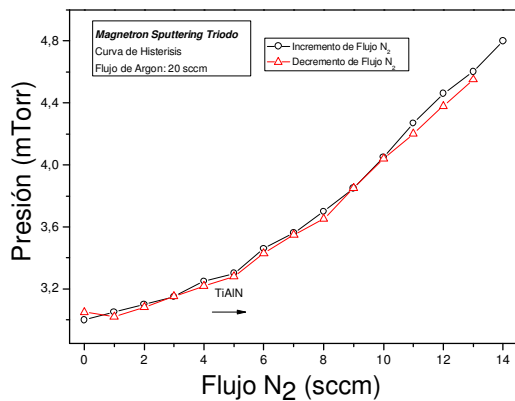
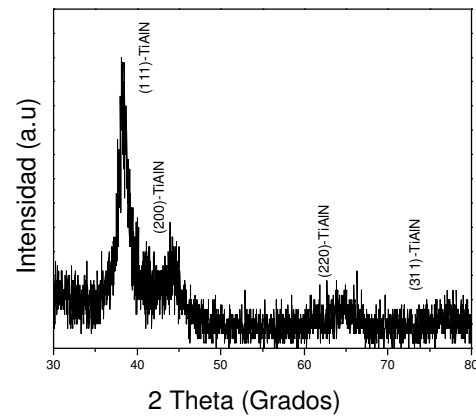


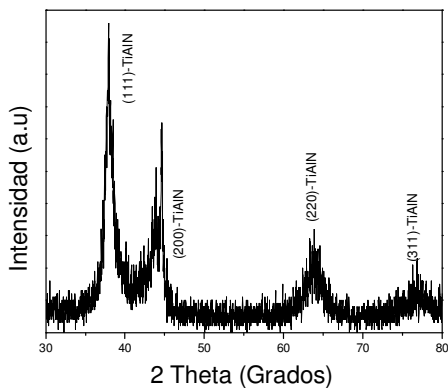
Figura 2. Variación de la presión en la cámara de descarga con una mezcla mixta gaseosa (N<sub>2</sub>+Ar) en función del flujo de N<sub>2</sub>.



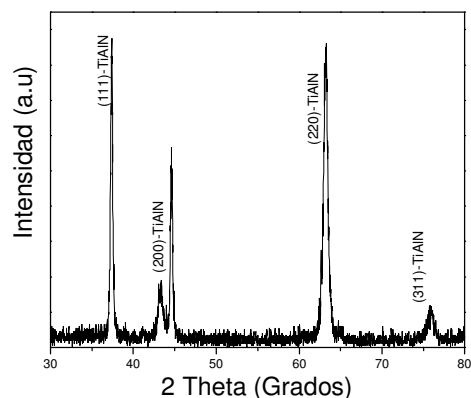
(a)

*Análisis microestructural*

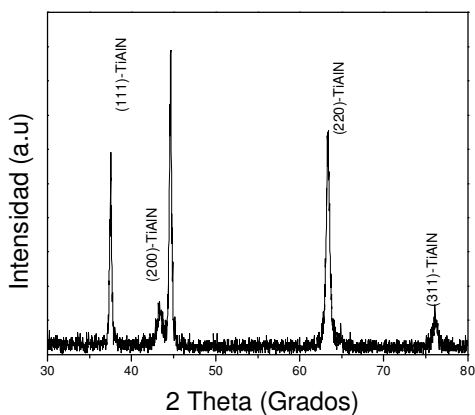
El estudio de estructura cristalina en función de la variación de la presión se observa en las figuras 3a, b c, d, e y f. Estos análisis muestran que los planos cristalográficos para los recubrimientos de TiAlN sintetizados a los diferentes voltajes de polarización están orientados en las direcciones preferenciales [111], [200], [220] y [311] a ángulos de Bragg (2 theta) de aproximadamente 37.5°, 44°, 64° y 72° respectivamente, que corresponden al compuesto de TiAlN en



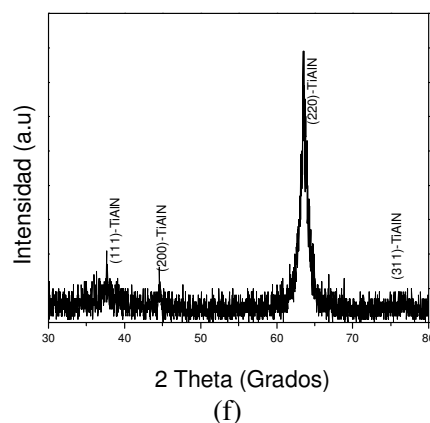
(b)



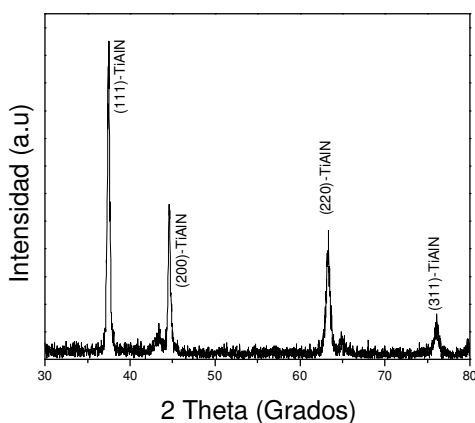
(e)



(c)



(f)



(d)

Figura 3. Variación de la microestructura a partir de la curva de presión. a) 2 sccm, b) 3 sccm, c) 4 sccm, d) 5 sccm, e) 6 sccm y f) 7 sccm.

En las figuras 3a, b, c, d, y e solo se aprecia la estructura FCC del compuesto de TiAlN; para la figura 3f se observa un pico en ángulo de Bragg de  $33^\circ$  correspondiente a la fase hexagonal del AlN [17]. Se puede evidenciar la presencia de una doble fase HCP-FCC por el exceso de aluminio donde la estructura tipo sal puede precipitarse a una estructura HCP [15].

El recubrimiento de TiAlN posee una estructura hexagonal compacta con orientación preferencial en el plano (002). El incremento del flujo de nitrógeno en la presión parcial durante el proceso de deposición, resulta en una mayor cantidad de nitrógeno incorporado en la estructura de la capa de TiAlN. En una relación de presión de 4 a 5 sccm no ocurre envenenamiento del blanco de TiAlN por el gas reactivo, dando como resultado una mayor cantidad de Titanio-Aluminio. El inicio de la formación de la fase de TiAlN tipo NaCl, ocurre para las condiciones de 4 a 5, con orientación preferencial [111] más definida que para las muestras de 1, 2, 3 y 6 sccm. Esta información facilita el control del proceso

durante la deposición, debido a que el flujo de 5 sccm es el adecuado para obtener una microestructura más definida.

En los patrones de difracción se observa un corrimiento hacia la izquierda cuando incrementa el flujo de nitrógeno, el cual se atribuye a la incorporación de nitrógeno en la estructura del TiAlN, influyendo en la variación del parámetro de red. Por tanto incrementos en la concentración de nitrógeno, producen aumentos en el tiempo de movimiento de los átomos en la superficie del sustrato elevando su estado energético y como consecuencia generando una distribución estructural donde existe menor energía de Gibbs, esto hace que se incremente la densidad y se aumente el espaciado interatómico [17].

#### IV. CONCLUSIONES

La curva de presión es establecida por la configuración del magnetron sputtering triodo. Se observó que al incrementar el flujo de nitrógeno se modifica la estructura cristalina, determinando una microestructura NaCl más definida para un flujo de 5 sccm. La tasa de deposición disminuyó a medida que la cantidad de gas reactivo en la mezcla aumenta de gas. Esto indica que hay un equilibrio entre desvenenamiento y el envenenamiento del blanco, ya que no hay histéresis en el proceso.

#### REFERENCIAS

- [1] H. Jiménez, D.M. Devia, V. Benavides, A. Devia, Y.C. Arango, P.J. Arango, J.M. Velez, "Thermal protection of H13 steel by growth of (TiAl)N films by PAPVD pulsed arc technique". *Materials Characterization*, vol. 59, p.p. 1070–1077. 2008.
- [2] J.G. Han, J.S. Yoon, H.J. Kim, K. Song, "High temperature wear resistance of (TiAl)N films synthesized by cathodic arc plasma deposition", *Surface and Coatings Technology*, vol. 86–87, p.p. 82-87. 1996.
- [3] L. Cunha, M. Andritschky, L. Rebouta, R. Silva, "Corrosion of TiN, (TiAl)N and CrN hard coatings produced by magnetron sputtering", *Thin Solid Films* vol. 317, p.p. 351–355. 1998.
- [4] C.P. Constable, D.B. Lewis, J. Yarwood, W.-D. Münz, "Raman microscopic studies of residual and applied stress in PVD hard ceramic coatings and correlation with X-ray diffraction (XRD) measurements", *Surface and Coatings Technology*, vol. 184, p.p. 291-297. 2004.
- [5] J. Vetter, A.J. Perry, "Advances in cathodic arc technology using electrons extracted from the vacuum arc", *Surface and Coatings Technology*, vol 61, p.p. 305-309. 1993.
- [6] O. Knotek, W.D. Manz, T. Leyendecker, "Industrial deposition of binary, ternary, and quaternary nitrides of titanium, zirconium, and aluminum", *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 5, p.p. 2173–2179. 1987.
- [7] O. Knotek, F. Löffler, G. Krämer, "Arc-deposited Ti-Zr-N coatings on cemented carbides for use in interrupted cutting", *Surface and Coatings Technology*, vol. 49, p.p. 325-329. 1991.
- [8] L.C. Fontana, J.L.R. Muzart, "Characteristics of triode magnetron sputtering: the morphology of deposited titanium films" *Surface and Coatings Technology*, vol. 107, p.p. 24-30. 1998.
- [9] E.K. Tentardini, C. Kwietniewski, F. Perini, E. Blando, R. Hübler, I.J.R. Baumvol, "Deposition and characterization of non-isostructural (Ti<sub>0.7</sub>Al<sub>0.3</sub>N)/(Ti<sub>0.3</sub>Al<sub>0.7</sub>N) multilayers", *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, p.p. 1176-1181. 2009.
- [10] R. Shuangquan, H. Jun, W. Hongjun, T. Canxin, G. Liping, F. Dejun, "Effects of Bias Voltage on the Structure and Mechanical Properties of Thick CrN Coatings Deposited by Mid-Frequency Magnetron Sputtering" *Plasma Science and Technology*. vol 11, p.p. 38–41. 2009.
- [11] L.C. Fontana, J.L.R. Muzart, "Triode magnetron sputtering TiN film deposition", *Surface and Coatings Technology*, vol. 114, p.p. 7–12. 1999.
- [12] D.M. Devia, E. Restrepo-Parra, P.J. Arango, A.P. Tschiptschin, J.M. Velez, "TiAlN coatings deposited by triode magnetron sputtering varying the bias voltage", *Applied Surface Science*, vol. 257, p.p. 6181–6185. 2011.
- [13] A. A. C.Recco, I. C. Oliveira, M. Massi, H. S. Maciel, A.P. Tschiptschin, "Adhesion of reactive magnetron sputtered TiNx and TiCy coatings to AISI H13 tool steel", *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, p.p. 1078 – 1083. 2007.
- [14] B. Yang, Z.H. Huang, C.S. Liu, Z.Y. Zeng, X.J. Fan, D.J. Fu "Characterization and properties of Ti-containing amorphous carbon nanocomposite coatings prepared by middle frequency magnetron sputtering", *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, p.p. 5812-5818. 2006.
- [15] D.M. Devia, "Mecanismos de desgaste en herramientas de conformado con recubrimientos de TiAlN por medio de sistemas PAPVD", Tesis doctoral, Universidad Nacional de Colombia. 2012.
- [16] PalDey, S., Deevi, S.C. "Properties of single layer and gradient (Ti,Al)N coatings", *Materials Science and Engineering A361*, p.p. 1–8. 2003
- [17] A. Ruden, "Análisis estructural, superficial y tribológico de recubrimientos de nitruro de cromo (CrN) sintetizado por magnetron sputtering reactivo DC", Tesis .Maestría, Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales.