

Espectroscopía por Electrones Auger de Películas Delgadas de Ti-Cr-N Obtenidas Mediante DC Magnetron Sputtering

J. L. Ampuero[†], A. Huaranga, C. Bendorf, A. Talledo, A. Lopez

Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima, Perú.

[†]jampuerotorres@gmail.com

Recibido el 21 de Junio del 2016; aceptado el 21 de Junio del 2016

La Espectroscopía de Electrones Auger se a utilizado para análisis de la cuantificación química de las superficies de los recubrimientos de Ti-Cr-N, los cuales han obtenidos mediante la técnica de pulverización catódica reactiva DC. Estos recubrimientos también fueron analizados mediante la difracción de rayos X para obtener información de la estructura y de las fases obtenidas en los recubrimientos. Así como también se realizó la medida de la dureza mediante la microindentación Vickers.

Palabras Claves: AES, Películas Delgadas, Pulverización Católica.

Auger Electron Spectroscopy (AES) was used to obtain the chemical composition of Ti-Cr-N coatings obtained by DC reactive magnetron sputtering. These coatings were also analyzed by XRD for information on the structure and the phases obtained in the coatings. And the hardness measurement was also performed by Vickers microindentation.

Keywords: AES, Thin Films, DC magnetron sputtering.

1 Introducción

La Espectroscopía de Electrones Auger (AES) es una técnica no destructiva para el análisis de superficies en los materiales, la cual proporciona la composición química de materiales conductores. Con esta técnica de análisis de superficies se puede verificar si la superficie de la muestra está limpia de impurezas y conocer los posibles contaminantes.

Obtener una aproximación exacta de la composición química de muestras con multicomponentes con esta técnica es complicado debido al efecto de matriz. Para dicho análisis se usa el factor de sensibilidad relativo (RSF) obtenido de muestras puras. El efecto de matriz incluye la densidad atómica, longitud de atenuación de los electrones y el factor de los electrones retrodispersados. Usando este método la concentración (C) del elemento x en la muestra de n componentes está dada por (Lawrence, 1976)[1]:

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum_i^n (I_i/S_i)} \quad (1)$$

Recubrimientos ternarios son de gran interés ya que proporcionan un gran rango de estructuras permitiendo el control en las propiedades mecánicas y electrónicas. Propiedades como el parámetro de red, elasticidad y coeficiente de expansión térmica pueden ser controlados optimizando el desempeño del recubrimiento. Además recubrimientos de compuestos ternarios frecuentemente muestran granos finos mostrando una alta dureza. Un gran número de nitruros a base de titanio tales como (Ti,Al)N [2,3], (Ti,Z)N [4], (Ti,Nb)N [5] y (Ti,V)N

[6] tienen buenas propiedades tribológicas. Así como también nitruros a base cromo tales como (Ti,Cr)N [7-9], (Cr,Al)N [10] y (Cr,Ta)N [11] tienen aplicaciones como protección ante la corrosión y el desgaste. En este estudio recubrimientos de Ti-Cr-N se han obtenido mediante DC-magnetron sputtering. Además se han obtenido la medida de la dureza, composición química y las fases que presenta.

2 Procedimiento Experimental

Las películas delgadas de Ti-Cr-N han sido producidas mediante la técnica de pulverización catódica reactiva DC asistida por campo magnético sobre acero de alta velocidad S700 (HSS: High Speed Steel), dicho sustrato se ha elegido debido a su uso comercial en la industria.

Antes de introducir los sustratos en la cámara de vacío se realiza un proceso de limpieza mediante un baño de alcohol durante 6 minutos en ultrasonido. El equipo utilizado es una modificación del UNIVEX 300, que consta de una cámara de 50 cm de altura por 50 cm de diámetro. Para la evacuación del aire dentro de la cámara se usa una bomba mecánica de paletas rotatorias de 10 m³/h (Pfeiffer Duo 10M) en serie con dos bombas turbomoleculares, una Turbovac 151 de 151 l/s y otra Pfeiffer HiPace 400 de 320 l/s. Para la medición de la presión se usa un vacuómetro compacto de la compañía Leybold la cual posee un Pirani gauge (que mide presiones de hasta 10⁻³ mbar) y un manómetro tipo Penning (que mide presiones en el rango de 10⁻³ hasta 10⁻⁹ mbar). Primero se crece una película de Ti durante 2 minutos en un ambiente de argón cuya presión es 5,2 × 10⁻³ mbar a una temper-

atura de 384 °C para tener una buena adherencia entre el recubrimiento y el sustrato en todas las muestras. El blanco de cromo tiene una pureza de 99,995%.

Las películas delgadas de Ti-Cr-N se obtuvieron manteniendo una corriente en los blancos de Ti y Cr, de 0,5 A y 0,3 A respectivamente durante 60 minutos, en un ambiente mixto de argón y nitrógeno con una presión de $5,4 \times 10^{-3}$ mbar. La muestra se mantuvo a una temperatura de 384 °C y aplicando un voltaje bias de -120V.

La difracción de los rayos X se llevó a cabo en la geometría Bragg-Brentano usando el difractómetro de la marca Rigaku modelo Miniflex II con un radiación monocromática $CuK\alpha$ de $\lambda = 0.154060$ nm, la cual se encuentra en el Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN).

La espectroscopía de electrones Auger se ha llevado a cabo en una cámara de vacío en condiciones de ultra alto vacío (ultra high vacuum, UHV) con una presión base de 10^{-9} mmbar, estas condiciones se han obtenido mediante la acción combinada de una bomba iónica (Riber modelo 401 150) y una bomba de sublimación de titanio (Leybold-Heraeus NV12). Antes de introducir la muestra, ésta se coloca en un portamuestra de aluminio usando pintura de carbono para tener un buen contacto, de tal manera que la muestra no se carga durante el análisis. La muestra se limpia impactando átomos de argón sobre la superficie, la cual extrae material de la muestra (sputtering). Esta limpieza se logra mediante un cañón de iones de Ar con una corriente de 10 mA, la energía de los iones de Ar es aproximadamente de 1500 eV y la corriente de 10^{-6} A.

un microscopio que se encuentra instalado en el equipo, las cuales se deben promediar para obtener el valor d. Para obtener un valor confiable en la medida de la dureza se deben realizar varias medidas sobre la superficie de la muestra.

3 Resultados

La muestra obtenida mediante la pulverización catódica conjunta de Ti y Cr en un ambiente mixto de Ar y N₂ presenta un pico de Ti en $2\theta = 38,01^\circ$ con la orientación (111) con un ancho muy grande correspondiente a una fase amorfá (Figura 2). También presenta un pico de la fase cúbica de TiN en $2\theta = 60,80^\circ$ perteneciente a la orientación preferencial (022), y dos picos pertenecientes al sustrato Fe en $2\theta = 43,36^\circ$ y $50,46^\circ$ correspondientes a los planos (111) y (002), respectivamente. Además se presentan picos de la fase hexagonal del Cr₂N en $2\theta = 54,49^\circ$ y $65,31^\circ$ pertenecientes a los planos (112) y (030). Los picos del TiN y Cr₂N se mueven hacia ángulos mucho menores, lo que indica la presencia de un alto esfuerzo compresivo. Estos resultados sugieren que la muestra está sometida a una segregación de fase debido al proceso de calentamiento. De acuerdo al diagrama de fase existe una gran zona del tipo (Ti,Cr)N + Cr₂N en la vecindad de la zona (Ti,Cr)N. Esta región está caracterizada por fases con bajo contenido estequiométrico de nitrógeno.

Según la espectroscopía Auger (Figura 3) la muestra contiene Ti, Cr, C, N₂ y O₂. La cuantificación elemental es difícil de obtener según la ecuación (1) debido a que hay una superposición entre el titanio y nitrógeno en 387 eV (Figura 3), por lo que se usa la relación (2) (Melnik, 1999) [12] para obtener la razón entre las concentraciones de C (N₂)/C (Ti), para luego usar la relación (1) y obtener las concentraciones de los elementos.

$$\frac{C(N_2)}{C(Ti)} = \frac{1,5Ti_1 - Ti_2}{2Ti_2} \quad (2)$$

Tabla 1. Energía de los picos Auger.

Elemento	Energía (eV)
Ti ₁ (L ₃ M ₂₃ M ₂₃) + N (KL ₂₃ L ₂₃)	387
Ti ₂ (L ₃ M ₂₃ V)	422
Cr ₁ (L ₂₃ M ₂₃ M ₂₃)	531
Cr ₂ (L ₃ M ₂₃ M ₄₅)	494
O (KLL)	513
Ar	222
C	276

Según la ecuación (2) la razón de C (N₂)/C (Ti) = 1,09 con lo cual usando la relación (1) se obtiene las concentraciones de los demás elementos como se muestra en la tabla 2. Se obtiene mayor concentración de Cr que de Ti, lo cual es coherente con los resultados de difracción de rayos X. Esto se debe a que el rendimiento en la pulverización catódica del cromo es aproximadamente el doble que para el titanio, lo que quiere decir que se debe disminuir la corriente en el blanco del cromo para poder obtener el compuesto ternario TiCrN. Estos resultados

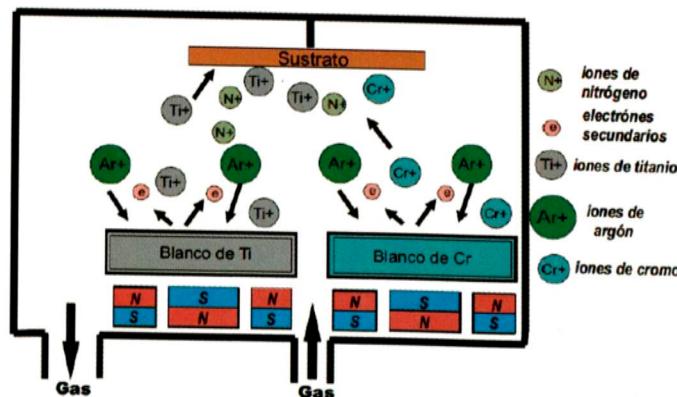


Figura 1. Disposición del sustrato y los blancos de Ti y Cr.

La microindentación se realiza mediante un microindentador comercial BUEHLER, el cual usa una punta de diamante en forma de pirámide de base cuadrada con 136° en la punta. El indentador se aplica perpendicular a la muestra bajo la acción de una carga la cual puede ser de 0,005 kgf; 0,010 kgf; 0,020 kg; 0,050 kgf o 0,100 kgf. Esta carga se mantiene durante 30 s, después de los cuales se retira y se mide la diagonal de la impresión que quedó en la superficie de la muestra. Las diagonales se miden con

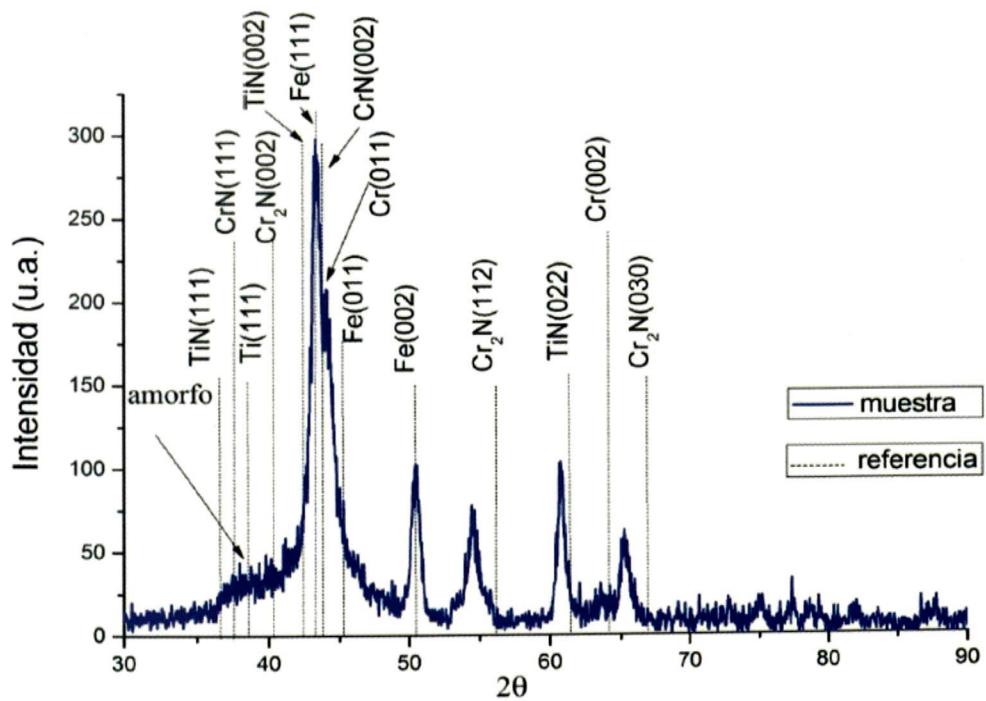


Figura 2. Diffractograma de rayos X.

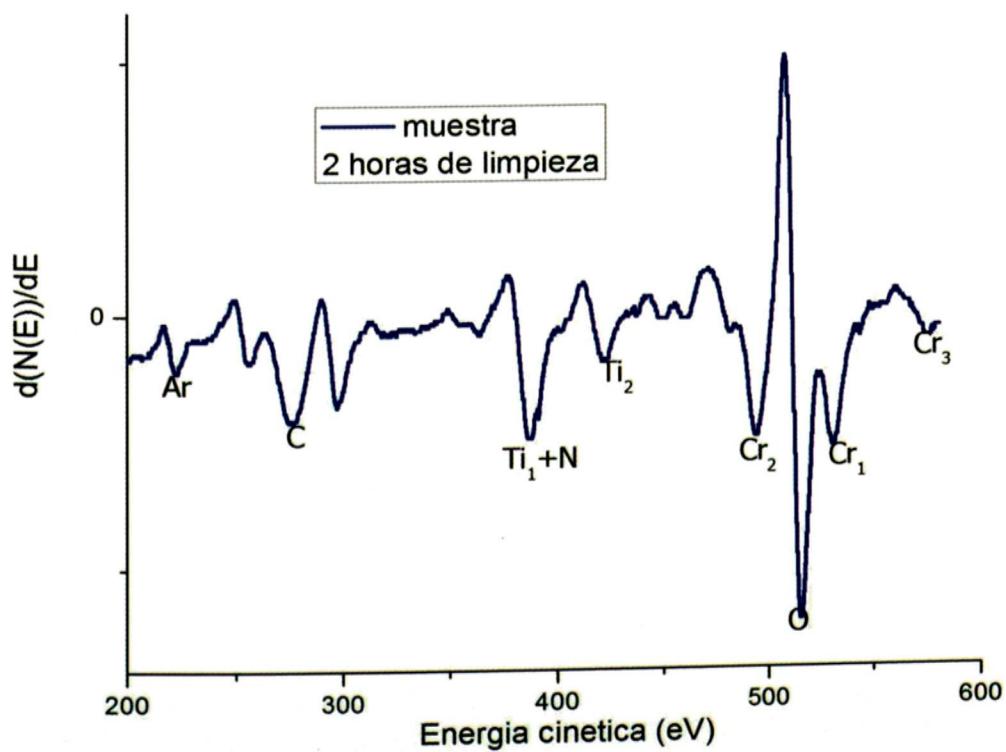


Figura 3. Espectro Auger de la muestra luego de 2 horas de limpieza.

indican que la muestra esta conformada por materiales con multifase ($TiN-Cr-Cr_2N$).

Tabla 2. Concentraciones obtenidas por AES.

Elemento	Concentración (%)
Ti	6,2
Cr	21,3
N	6,8
O	40,2
Ar	2,1
C	23,4

En la tabla 3 se muestra la diferencia en la dureza entre el sustrato sin recubrimiento y con recubrimiento. La dureza aumenta al recubrir el sustrato con $Ti-Cr-N$. Los compuestos ternarios tienen generalmente mayor dureza que los compuestos binarios.

Tabla 3. Medidas de la dureza.

Muestra	Carga (kg)	Dureza HV (kg/mm ²)	Dureza (GPa)
HSS	0,005	740	$7,3 \pm 0,5$
Ti-Cr-N/HSS	0,010	1455	$14,27 \pm 1,86$

4 Discusiones

En este artículo se reporta la obtención de un recubrimiento nanocrystalino de $Ti-Cr-N$, el cual está formado principalmente de las fases de TiN y Cr . Investigaciones sobre $TiCrN$ reportados en la literatura, muestran que la composición elemental de $TiCrN$ en la cual se tiene

que el contenido de nitrógeno es aproximadamente del 50% y que la razón de $C(Ti)/C(Cr)$ es el parámetro en investigación. Hones et al. [7] y Lee et al [13], obtuvieron recubrimientos de $TiCrN$ mediante pulverización catódica reactiva y ion-plating respectivamente. En la cual obtuvieron que las películas forman una solución sólida con una estructura cristalina B1 NaCl en todas las concentraciones. Sin embargo, Nainaparampil et al.[8] en sus recubrimientos obtenidos mediante cathodic arc evaporation se muestra una mezcla de TiN y CrN . Vetter et al. [9] obtuvieron $TiCrN$ mediante la misma técnica y observaron dos fases: una fase cúbica de $(Ti,Cr)N$ y una fase hexagonal de $(Ti,Cr)_2N$. Fabricar la mezcla de $TiN-Cr$ es promotor ya que el recubrimiento posee una fase cerámica de TiN nanocrystalino en una matriz de fase metálica (Cr) amorfa. Realizando una mayor investigación en el estudio de este recubrimiento en función de la temperatura y de la composición elemental (potencia en blanco de Cr) se podrá obtener un mejor entendimiento en la fabricación para su aplicación.

5 Conclusiones

Todas las muestras se han obtenido mediante la técnica DC reactive magnetron sputtering sobre el sustrato de acero de alta velocidad Böhler S700, donde la estructura cristalina fue estudiada por difracción de rayos X y la dureza fue medida mediante la microdureza Vickers. Las muestras están conformadas por materiales con multi fase ($TiN-Cr-Cr_2N$), en la cual el contenido de nitrógeno es ligeramente mayor que el Ti . La dureza de la muestra es de 14,27 GPa, el cual es menor que la dureza del TiN y CrN .

1. Davis, L. E., MacDonald, N. C., Palmberg, P. W., Riach and G. E. Weber, R. E., Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Second Edition, Physical Electronics Division Perkin, Elmer Corporation, Minnesota (1976).
2. Leyendecker, T., Lemmer Ebberink O. and Esser, S., Surf. Coat. Technol. 48, 175 (1991).
3. Kim B. J., Lee, S. H. and J. Mater. Sci. Lett. 16, 1597 (1997).
4. Knotek, O., Munz, W. D. and Keyendecker, T., J. Vac. Sci. Technol. A5, 2173 (1987).
5. Boeleus, S. and Veltrup, V., Surf. Coat. Technol. 33, 63 (1987).
6. Konig, V., Surf. Coat. Technol. 33 (1987) 91.
7. Hones, P., Sanjines, R. and Levy, F., Thin Solid Films 332, 240 (1998).
8. Nainaparampil, J. J., Zabinski, J. S. and A. Korenyi-Both, Thin Solid Films 333, 88 (1998).
9. Vetter, J., Scholl, H. J. and Knotek, O., Surf. Coat. Technol. 82, 42 (1996).
10. Pakala, M. and Lin, R. Y., Surf. Coat. Technol. 81, 233 (1996).
11. Sara, R., Inturi, R. B. and Barnard, J. A., Surf. Coat. Technol. 82, 42 (1996).
12. Melnik V., Popov V., Kruger D. and Oberemok O., Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 2, 3, 81-85 (1999).
13. Lee K. H., Park, C. H., Yan, Y. S. and Lee, J. J., Thin Solid Films 385, 167 (2001).