

# **CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE TiN MEDIANTE PULVERIZACIÓN CATÓDICA CON MAGNETRON**

## **CHARACTERIZATION OF TiN COATINGS BY MAGNETRON SPUTTERING**

**Abraham Yafté Ascencio Frías**

Tecnológico Nacional de México / IT de Celaya, México  
*m1803084@itcelaya.edu.mx*

**Sandra Elizabeth Rodil Posada**

Instituto de Investigaciones en Materiales / Universidad Nacional Autónoma de México, México  
*srodil@unam.mx*

**Osmary Depablos Rivera**

Instituto de Investigaciones en Materiales / Universidad Nacional Autónoma de México, México  
*osmarydep@yahoo.com*

**Carolina Hernández Navarro**

Tecnológico Nacional de México / IT de Celaya, México  
*carolina.hernandez@itcelaya.edu.mx*

**Karla Anhel Camarillo Gómez**

Tecnológico Nacional de México / IT de Celaya, México  
*Karla.camarillo@itcelaya.edu.mx*

**Ernesto García Bustos**

Centro de Ciencias Exactas Ingenierías / Universidad de Guadalajara, México  
*ernesto.garcia@academicos.udg.mx*

**Recepción:** 14/agosto/2020

**Aceptación:** 11/octubre/2020

### **Resumen**

Los recubrimientos de nitruro de titanio (TiN) por su dureza y resistencia al desgaste, aumentan la vida útil de herramientas y partes mecánicas a una mayor exigencia que las superficies de aceros o materiales metálicos no pueden competir. Existen una diversidad de técnicas para realizar recubrimientos cerámicos siendo los depósitos físicos por vapor (PVD) los que muestran altos valores de dureza y superficies lisas deseables en aplicaciones que requieran resistencia al desgaste. El presente trabajo se enfoca en el depósito de nitruro de titanio (TiN) empleando la técnica de pulverización catódica por magnetrón con diferente relación de flujo

gaseoso Ar: N<sub>2</sub>, identificando como los cambios de concentración de N<sub>2</sub> afectan la tasa de depósito, composición y estructura en los recubrimientos.

La tasa de depósito es afectada por la cantidad de flujo N<sub>2</sub> ocasionando que disminuya; la composición del recubrimiento muestra la estequiometría TiN; y una orientación en dirección (111).

**Palabras Clave:** Nitruro de Titanio, pulverización catódica por magnetrón, tasa de depósito.

## **Abstract**

*Titanium nitride (TiN) coatings, due to their hardness and resistance to wear, increase the useful life of tools and mechanical parts to a greater demand than the surfaces of steels or metallic materials cannot compete.*

*There are a variety of techniques for making ceramic coatings, being the physical vapor deposits (PVD) those that show high values of hardness and smooth surfaces desirable in applications that require resistance to wear.*

*The present work focuses on the deposit of titanium nitride (TiN) using the magnetron sputtering technique with different gas flow ratio Ar: N<sub>2</sub>, identifying how changes in N<sub>2</sub> concentration affect the deposit rate, composition, and structure in coatings.*

*The deposition rate is affected by the amount of N<sub>2</sub> flow causing it to decrease; the composition of the coating shows the TiN stoichiometry; and an orientation in direction (111).*

**Keywords:** *Titanium Nitride, magnetron sputtering, deposition rate, coating chemical composition.*

## **1. Introducción**

En los últimos años, los recubrimientos de nitruro de titanio (TiN) los cuales presentan una elevada dureza, resistentes al desgaste y estabilidad química, producidos por depósitos físicos de vapor (Physical vapor deposition PVD) o por depósitos químicos de vapor asistidos por plasma (PACVD), han adquirido una creciente importancia en la industria, como ejemplo en las herramientas de corte.

La pulverización catódica asistida por magnetrón es un método de depósito físico de vapor que ha ocupado atención por su capacidad de producir recubrimientos con gran uniformidad de área y fuerte adhesión, además la ventaja de ser más limpios, versátiles, controlables y no necesitar de altas temperaturas [Gómez, Gaitán, & Osorio, 2010].

Los parámetros de depósito en el proceso de pulverización catódica son determinantes en la composición química, estructura y cantidad de material depositado; por ello el presente trabajo, se concentra en identificar los cambios referentes a espesor, composición y estructura identificadas con el suministro de distinto flujo de nitrógeno ( $N_2$ ) durante cada depósito.

## **2. Métodos**

El presente trabajo se desarrolló en el Instituto de Investigación en Materiales en la UNAM, ciudad de México; locación que cuenta con un sistema de pulverización catódica con magnetrón en el cual fueron realizados los recubrimientos de TiN (Figura 1).

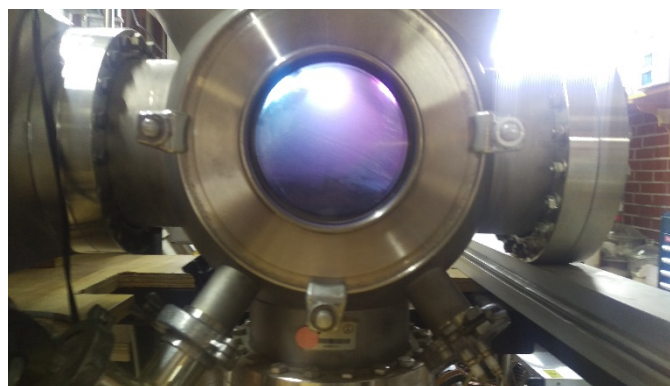


Figura 1 Sistema de pulverización catódica por magnetrón en operación.

En los depósitos es utilizado un blanco de material de Ti de 99.9% de pureza, de  $5.08 \times 10^{-2}$  m de diámetro; una fuente de potencia de corriente directa (CD) que suministro al blanco de Ti con 250 W; la presión en la cámara de depósito se controla con bomba de vacío mecánica y bomba turbo molecular, estableciendo una presión base de  $2.1 \times 10^{-3}$  Pa y de trabajo de  $6.66 \times 10^{-1}$  Pa; un controlador de flujo,

controla la relación de flujo de gases suministrados ( $N_2+Ar$ ), siendo el total de 24 SCCM. Como sustrato, se emplean obleas de Si monocristalinas con orientación (100) de un espesor entre  $5 \times 10^{-4}$  m, que cuentan con una acabado tipo espejo, aptas para el proceso de depósito sin tratamientos previos.

El espesor de cada recubrimiento fue analizado por perfilometría de contacto utilizando un perfilómetro Veeco modelo Dektak 150.

El análisis de composición química se realizó por medio de la técnica de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), realizado con el equipo marca JEOL modelo JSM-7600F; en el cual también se obtuvo imagen de la morfología de los recubrimientos por microscopia electrónica de barrido (SEM).

La identificación de las fases y la estructura se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD), utilizando un equipo marca Rigaku modelo Ultima IV diffractometer, con una fuente de cobre  $CuK\alpha$  excitada por  $4 \times 10^4$  V y  $4.4 \times 10^{-2}$  A, en configuración Bragg-Brentano, de  $30$  a  $65^\circ$  en  $2\theta$  a una velocidad de barrido de  $2^\circ/\text{min}$ , con una longitud de paso de  $0.02^\circ$  sobre el eje  $2\theta/\Omega$  y una rejilla incidente de 1 mm. Los difractogramas resultantes fueron analizados utilizando el software PDXL2 el cual cuenta con acceso a la base de datos de referencia del ICDD para su comparación.

### 3. Resultados

Los recubrimientos de TiN fueron realizados en distintos depósitos utilizando un porcentaje distinto de flujo de  $N_2$  (5, 10, 20 y 25%) sobre sustratos de silicio, resultando cuatro tipos de muestras distintas como se muestra en la figura 2.

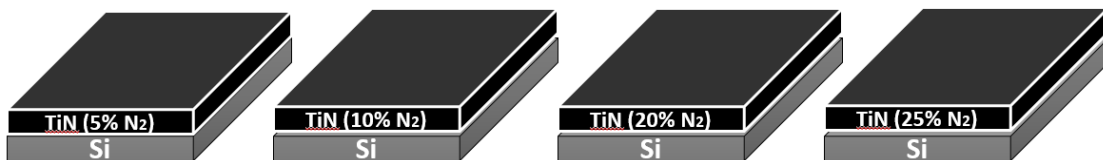
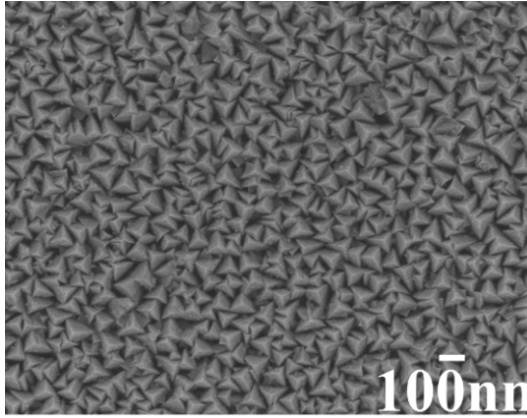


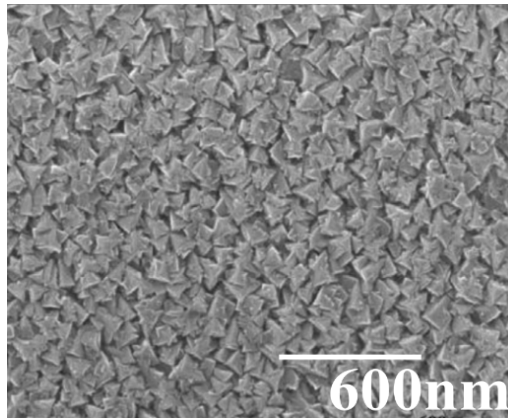
Figura 2 Esquema de recubrimientos de TiN.

La imagen obtenida mediante SEM sobre el recubrimiento hecho a flujo de 5% de  $N_2$ , es mostrada en la figura 3a, la cual presenta una formación nanométrica

triangular similar a la encontrada en depósitos de TiN por Li [Li, Liu, Jiang, Kan, & Liu, 2016] (figura 3b), el cual la identifica como una superficie granular de crecimiento columnar.



a) Depósito realizado con 5% de flujo de N<sub>2</sub>.



[Li, Liu, Jiang, Kan, & Liu, 2016.

b) Recubrimiento de TiN con relación N<sub>2</sub>/Ar de 50:12.

Figura 3 Morfología SEM de recubrimiento.

El análisis de la composición química por espectrometría de dispersión (EDS) presenta una tendencia en composición de 5% más contenido de titanio que de nitrógeno sobre los recubrimientos a los que se les suministro un flujo de N<sub>2</sub> menor del 20% mostrados en la figura 4. El recubrimiento depositado a un flujo de 25% de N<sub>2</sub>, presento un aumento de contenido de nitrógeno y una disminución de titanio, identificando una estequiometría del tipo TiN. Existe contenido de oxígeno producto de contacto de los sustratos recubiertos con el medio ambiente posterior al proceso pulverización catódica por magnetrón.

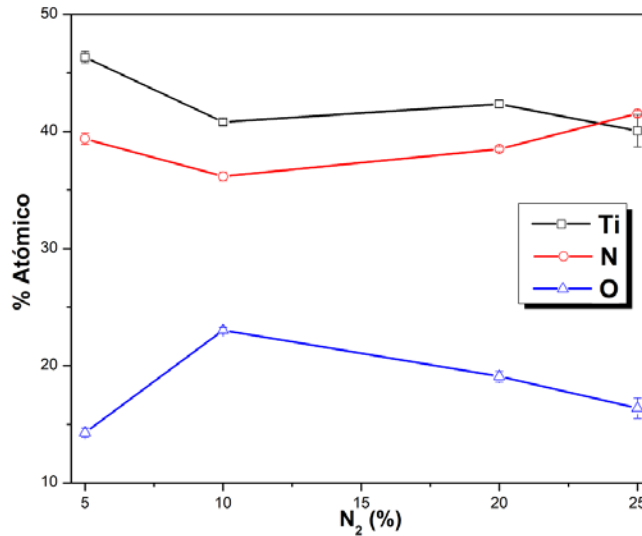


Figura 4 Composición química de recubrimientos de TiN con variación de flujo de N<sub>2</sub>.

La tasa de depósito es calculada mediante la medición de la diferencia de espesor entre la parte recubierta y parte del sustrato sin recubrir utilizando un perfilómetro de contacto, dividido entre el valor del tiempo de depósito observado con cronometro. La variación de la tasa de depósito con respecto al cambio de flujo de N<sub>2</sub> es mostrada en la figura 5, donde se identifica una disminución del 300% sobre el recubrimiento depositado a 10% de flujo de N<sub>2</sub>, después del cual la tasa de depósito se mantiene estable con variación menor a 5 nm/min. Este comportamiento de caída en la tasa de depósito es ocasionado por el fenómeno de envenenamiento del blanco de Ti, en el cual se forma una capa cerámica de nitruro, afectando la característica conductora del blanco metálico puro y por lo tanto la eficiencia del proceso de pulverización catódica [Mattox, 2003].

La figura 6 muestra los patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos de TiN depositados por pulverización catódica a diferente flujo de N<sub>2</sub>. Los recubrimientos depositados con flujo de N<sub>2</sub> de 10, 20 y 25% son comparados la ficha de la base de datos de ICDD #00-098-1420, el cual es coincidente en el pico de intensidad en la orientación preferencial (111), identificado como el mineral de osbornita. El recubrimiento depositado con flujo de N<sub>2</sub> de 5% difiere en los picos 2θ encontrados en las orientaciones (111) y (200), los cuales comparados en la base de datos con la ficha #01-087-0630 pertenecen al mismo mineral con una estequiometría tipo (TiN)<sub>0.88</sub>.

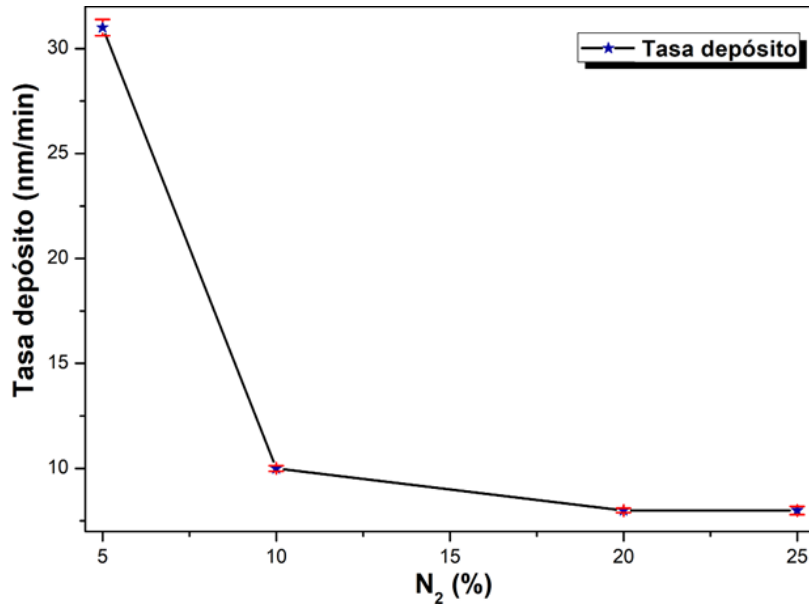


Figura 5 Tasa de depósito de recubrimientos de TiN con variación de flujo de N<sub>2</sub>.

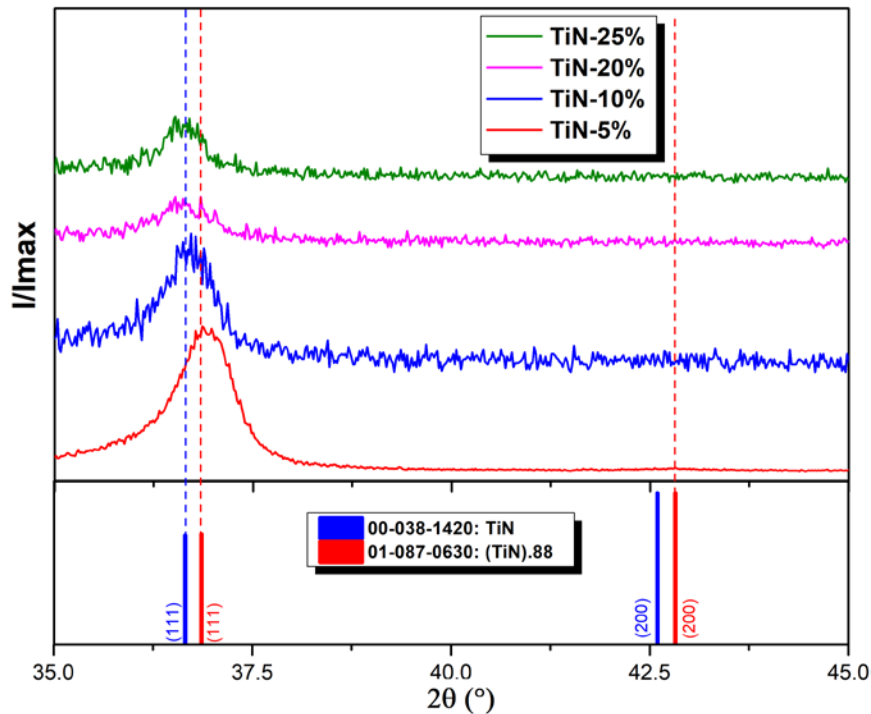


Figura 6 Difractogramas de XRD de recubrimientos de TiN con variación de flujo N<sub>2</sub>.

#### 4. Discusión

La concentración de flujo de N<sub>2</sub> afecta la tasa de depósito del proceso de pulverización catódica asistida por magnetrón, lo que a nivel de proceso industrial

implica tiempos de depósito muy extendidos al aumentar el flujo de  $N_2$  a una cantidad mayor a 5 % de acuerdo con las condiciones de depósitos utilizadas. Se deben considerar que otros parámetros implicados en el proceso como lo son el tipo y cantidad de potencia suministrada al blanco, afectan en el proceso de envenenamiento del blanco, existiendo la posibilidad de que este fenómeno influya en la tasa de depósito de menor o mayor manera.

La composición muestra una tendencia a aumentar el porcentaje atómico de N, conforme el de Ti disminuye, así mismo la tendencia a tener una composición estequiométrica se mantuvo constante e independiente del flujo de  $N_2$ .

La morfología del recubrimiento coincide con la descrita por Li [Li, Liu, Jiang, Kan, & Liu, 2016], la cual se presenta como una superficie granular y seccional columnar típica del recubrimiento de TiN realizado con esta técnica.

Los difractogramas mostraron que un aumento de  $N_2$  generó un corrimiento del pico en la dirección preferencial (111) coincidente con el cambio de la estequiometría de  $(TiN)_{0.88}$  al TiN debido al incremento de contenido de nitrógeno sobre el recubrimiento.

## **5. Conclusiones**

Existe un flujo de  $N_2$  entre el 5 y 10%, el cual es crítico antes de la disminución en la tasa de depósito sobre los sustratos de silicio a las condiciones de depósitos utilizadas en el presente.

El nitruro de titanio es generado desde la admisión de un flujo de 5% de  $N_2$  en la cámara durante el proceso de depósito y conforme se realizan experimentos a mayor flujo de  $N_2$ , se identifica un comportamiento estequiométrico TiN y una orientación preferencial (111) constante, con la disminución del pico encontrado en la orientación (200) de la estequiometría  $(TiN)_{0.88}$  con el flujo de 5%.

Los principales cambios presentes con el incremento de flujo de  $N_2$  con respecto al flujo total ( $Ar+N_2$ ), muestran una disminución de la tasa de depósito, un cambio de composición química, donde a partir de 25% de flujo de  $N_2$  existe una mayor cantidad de nitrógeno en los recubrimientos, y una estructura cristalina con una orientación preferencial (111) constante.



## **6. Bibliografía y Referencias**

- [1] Gómez, M. A., Gaitán, G. B., & Osorio, J. A., Improvement of mechanical and tribological properties in industrial tools by means of application of TiN/ZrN multilayer coatings. *Revista de la facultad de ingeniería de la Universidad de Antioquía*, págs. 91-100, 2010.
- [2] Li, H., Liu, Y., Jiang, B., Kan, J., & Liu, Z., The structure and toughness of TiN coatings prepared by modulated pulse power magnetron sputtering. *Vacuum*, págs. 165-169, 2016.
- [3] Xi, Y., Fan, H., & Liu, W., The effect of annealing treatment on microstructure and properties of TiN films prepared by unbalanced magnetron sputtering. *Journal of Alloys and compounds*, págs. 695-698, 2010.
- [4] Yeh, Y.-S., Wu, J.-M., & Hu, L.-J., The properties of TiN thin films deposited by pulsed direct current magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, págs. 7294-7298, 2088.
- [5] Mattox, D. M., *The Foundations of Vacuum Coating Technology*. Springer, pág. 123, 2003.