

Caracterización superficial y nano estructural de nano multicapas Cr/CrN obtenidas por UBM con diferentes grados de desbalance

U. Piratoba^a, J. Arenas-Alatorre^b y J. J. Olaya^c

^a Escuela de Física U. Pedagógica y Tecnológica de Colombia y Departamento de Física, U. Nacional de Colombia, e-mail: ulisesp3@hotmail.com

^b Instituto de Física, U. Nacional Autónoma de México UNAM- México DF, México.

^c Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, U. Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

Recibido el 22 de noviembre de 2011; aceptado el 23 de octubre de 2012

Recubrimientos de 25 bicapas de Cr/CrN con espesores totales entre 1.32 y 1.67 micras, se depositaron por sputtering reactivo sobre silicio y sobre acero H13, en atmósferas de argón y argón mas nitrógeno. Se usó una potencia de 160 watts, flujos de argón y nitrógeno de 9 y 3 sccm respectivamente, y un magnetron axial desbalanceado, cuyo coeficiente geométrico de desbalance K_G [1] se varió entre 0.85 y 1.37. De estos recubrimientos se obtuvieron micrografías de sección superficial y transversal con microscopía electrónica de barrido SEM, se les hizo una caracterización micro estructural con difracción de rayos X XRD, una caracterización nano estructural con microscopía electrónica de transmisión TEM y superficial con microscopía de fuerza atómica AFM en modo contacto intermitente, análisis que mostraron recubrimientos de superficies uniformes con formaciones globulares y piramidales, que contienen algunas inclusiones granulares y cráteres microscópicos. Con el aumento en el desbalance del campo magnético, se incrementaron el tamaño de grano, la rugosidad y la velocidad de crecimiento de los recubrimientos.

Descriptores: Cr/CrN; multicapas; pulverización; AFM contacto intermitente; recubrimientos duros.

Coatings of 25 bilayers of Cr/CrN, with total thickness between 1.32 and 1.67 microns, were deposited by reactive sputtering on silicon and H13 steel, in argon and argon with nitrogen atmospheres. A power of 160 watts, flows of argon and nitrogen of 9 and 3 sccm respectively, and an axial unbalanced magnetron, whose coefficient of geometrical unbalance K_G [1] was varied between 0.85 and 1.37. Of these coatings, micrographs of surface and cross section scanning electron microscopy SEM were obtained, was make a micro structural characterization with X-Ray Diffraction XRD, a nano structural characterization by transmission electron microscopy TEM, and surface characterization by atomic force microscopy AFM in tapping mode; analysis showed uniform surface coating with globular and pyramidal formations, which contain some granular inclusions and microscopic craters. With the increase in the unbalance of the magnetic field, the grain size, the roughness and the speed of the coatings growth were increased.

Keywords: Cr/CrN; multilayers; sputtering; AFM tapping mode; hard coatings.

PACS: 61.46.Df; 81.07.-b; 79.20.Rf

1. Introducción

La aplicación de recubrimientos duros a la superficie de materiales principalmente metálicos, ha favorecido el desarrollo de áreas tecnológicas como el maquinado, la extrusión, el moldeo y el desarrollo de micro electro mecanismos MEM que funcionan por largos periodos, algunos de ellos sin necesidad de lubricantes líquidos. Los recubrimientos de CrN han venido reemplazando en muchas aplicaciones al TiN [1,2] porque sus propiedades mecánicas y tribológicas son muy similares, poseen una mayor resistencia a la oxidación y al desgaste a altas temperaturas [3,4], pueden lograrse tasas de depósito hasta 3 veces mayores que las del TiN [5-7] y tiene una estructura equiaxial mas densa y con menor porosidad que el TiN, cuyo crecimiento es columnar, presentando menos problemas de corrosión por picado [6,8-10]. El CrN tiene además una estructura con bajos esfuerzos residuales, que permite el depósito de espesores mayores que los de otros recubrimientos producidos por los procesos de deposición física de vapor (Physical Vapor Deposition PVD), alcanzándose espesores hasta de 10 micras sin problemas de adherencia [11]. En aplicaciones donde no se requieran grandes espesores, recubrimientos de CrN reemplazan con propiedad

a los de cromo duro electro depositado [12,13], siendo más duros y resistentes al desgaste. Los recubrimientos formados por multicapas, depositados con materiales nano estructurados o con composiciones que varían con la distancia a la interface, han mostrado un mejor desempeño que los recubrimientos monolíticos, porque las interfaces obstruyen la propagación de grietas y dislocaciones [14], y en el proceso de crecimiento, en ellas se nuclean y crecen nuevos cristales mejorándose la dureza y estabilidad del recubrimiento. En general, los materiales cerámicos como los nitruros metálicos, se caracterizan por ser muy duros pero frágiles, y los metálicos por ser muy tenaces aunque menos duros que los cerámicos; la combinación en multicapas de un material cerámico con uno metálico, parece favorecer sus ventajas individuales, obteniéndose recubrimientos duros y tenaces, de excelente adherencia al sustrato.

Con el empleo de magnetrones se logra incrementar la intensidad de los plasmas y con su evolución de magnetrones convencionales o balanceados, a la configuración conocida como magnetron desbalanceado, ha permitido mejorar la eficiencia de los procesos de pulverización y la calidad de las películas depositadas. En ésta configuración, algunas

líneas de campo magnético se orientan hacia el sustrato, favoreciendo la formación o aumento de flujos iónicos hacia la película en crecimiento. Para cuantificar el grado de desbalance en los magnetrones, Svadkovski *et al.* [1] definen 2 coeficientes que permiten cuantificarlo, y aunque se han hecho estudios sobre la configuración espacial, representaciones tridimensionales de las componentes radial y axial del campo magnético, medidas o calculadas [16-21], existen pocos trabajos sobre la influencia del grado de desbalance en los procesos de crecimiento y en las propiedades de desempeño de los recubrimientos en las multicapas metal- cerámico Cr/CrN. En éste trabajo se presentan resultados de un estudio sobre la influencia del grado de desbalance del magnetron, en el crecimiento y micro estructura de las multicapas nanométricas de CrN/Cr, con periodo proyectado de 40 nm. Se uso, para obtener los recubrimientos, un sistema UBM (Unbalanced Magnetron), que permitió la variación sistemática y controlada de su grado de desbalance, y se caracterizó la micro estructura de los recubrimientos obtenidos mediante SEM, XRD, TEM y AFM.

2. Detalles experimentales

Los recubrimientos fueron obtenidos en una cámara de acero inoxidable de alto vacío, equipada con bombas mecánica y turbo molecular. Este sistema logró una presión base del orden de 10^{-3} Pa. Se depositaron 25 bicapas con espesores proyectados de 40 nm por bicapa, sobre una capa de anclaje de aproximadamente 100 nm de Cr. Para obtenerlos, se uso una potencia fija de 160 vatios, flujos 9 sccm de argón para depositar Cr (con una presión media de 0.53 Pa), y el mismo flujo de argón mas 3 sccm de nitrógeno, para producir CrN (presión media de 0.68 Pa), sobre sustratos de silicio (100) y sobre discos de acero H13, de 15 mm de diámetro por 2 mm de espesor (composición nominal del H13 0.32–0.45 C, 0.8–1.20 Si, 0.20–0.50 Mn, 4.75–5.5 Cr, 0.8–1.20 V, 1.10–1.75 Mo, Fe balance (wt. %)), pulidos con papel abrasivo, grano hasta 1200 y paños con alúmina de 1 μ m hasta obtener brillo espejo; a los sustratos metálicos se les hizo un tratamiento de temple y revenido. Un blanco de Cr (pureza del 99.95%, diámetro de 4 pulgadas y 0.125 pulgadas de espesor), se ubicó sobre un magnetron Gencoa VT 100 en el que se puede, mediante el desplazamiento de un tornillo micrométrico ubicado fuera de la cámara, alejar el imán central hasta en 16 mm, y aumentar así el desbalance del campo magnético. Frente al blanco y a 5 cm de distancia, se ubicaron 4 sustratos de acero H13 y uno de silicio, separados por un obturador que permitía impedir el proceso de deposición cuando la presión no era aún estable. Se obtuvieron recubrimientos para los 5 valores del coeficiente geométrico de desbalance K_G que se indican en la Tabla I; K_G es igual al cociente entre la distancia a la cual se anula la componente axial del campo magnético, medida desde la superficie del blanco, y el diámetro de la zona pulverizada del blanco [1]. Una síntesis de los parámetros del proceso se presenta en la Tabla I.

TABLA I. Condiciones de depósito para las 5 muestras, donde I es la corriente de descarga y P es la presión de trabajo.

Muestra	K_G	Espesor		P		Análisis
		(μm)	Capa I (mA)	(Pa)		
U1	1.37	1.32 ± 0.08	Cr	447	0.53	SEM, AFM, XRD, TEM
			CrN	467	0.67	
			Cr	453	0.525	
U2	1.25	1.42 ± 0.03	CrN	469	0.68	SEM
			Cr	427	0.53	
U3	1.12	1.51 ± 0.02	CrN	442	0.68	SEM, AFM, XRD
			Cr	416	0.52	
U4	0.99	1.42 ± 0.02	CrN	428	0.67	SEM
			Cr	384	0.53	
U5	0.85	1.67 ± 0.04	CrN	403	0.68	SEM, AFM, XRD

El tiempo de depósito fue calculado para obtener mono capas de 20 nm aproximadamente, con base en ensayos previos donde se midieron los espesores usando un perfilómetro Dektak 150, que tiene una resolución vertical de 1 Å. A los recubrimientos obtenidos se les realizaron los siguientes análisis: SEM superficial y de sección transversal usando un SEM JSM-5600LV; XRD en modo Bragg-Brentano usando un difractómetro de PANalytical con blanco de Cu; análisis topográfico usando un AFM JSPM-4210, y TEM usando un equipo JEM-2010F. Las micrografías AFM fueron obtenidas en el modo tapping o contacto intermitente y procesadas con el programa WinSPM, que despliega micrografías de alturas, y de cambio de fase entre la señal armónica aplicada a la punta y su vibración armónica cuando hace contacto con la superficie de la muestra [22-24]. Para medir los tamaños de grano se trazaron 5 perfiles a través de varios granos; de dichos perfiles se tomó el valor medio de los diámetros y su dispersión para 10 granos. La caracterización micro estructural longitudinal fue realizada con TEM, para el recubrimiento de la muestra U1 depositado sobre acero, del cual fue desprendido y ubicado luego sobre una micro malla de cobre.

3. Resultados y discusión

En la Fig. 1, se muestran las micrografías superficiales de los recubrimientos depositados sobre acero H13 en las que se observa una textura unidireccional, que podría obedecer a la preparación superficial del sustrato. Con la configuración de menor grado de desbalance, muestra U₁ con $K_G = 1.37$, se obtuvieron recubrimientos con defectos superficiales como formaciones o agregados atómicos y huecos o poros, ubicados aleatoriamente; para U₃ con $K_G = 1.12$ se incrementó la densidad de agregados atómicos pero no se observan poros; en la configuración de mayor grado de desbalance, U₅ con $K_G = 0.85$, disminuyó notoriamente la densidad de defectos superficiales.

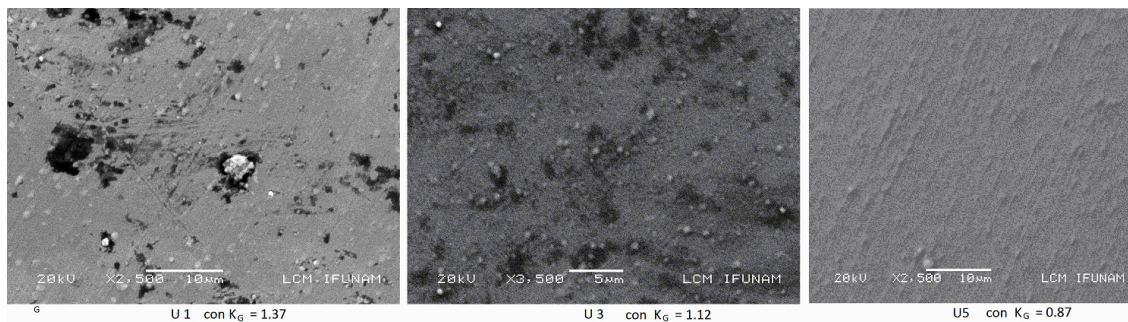


FIGURA 1. Micrografías de recubrimientos depositados sobre acero H13, obtenidos con 3 grados de desbalance.

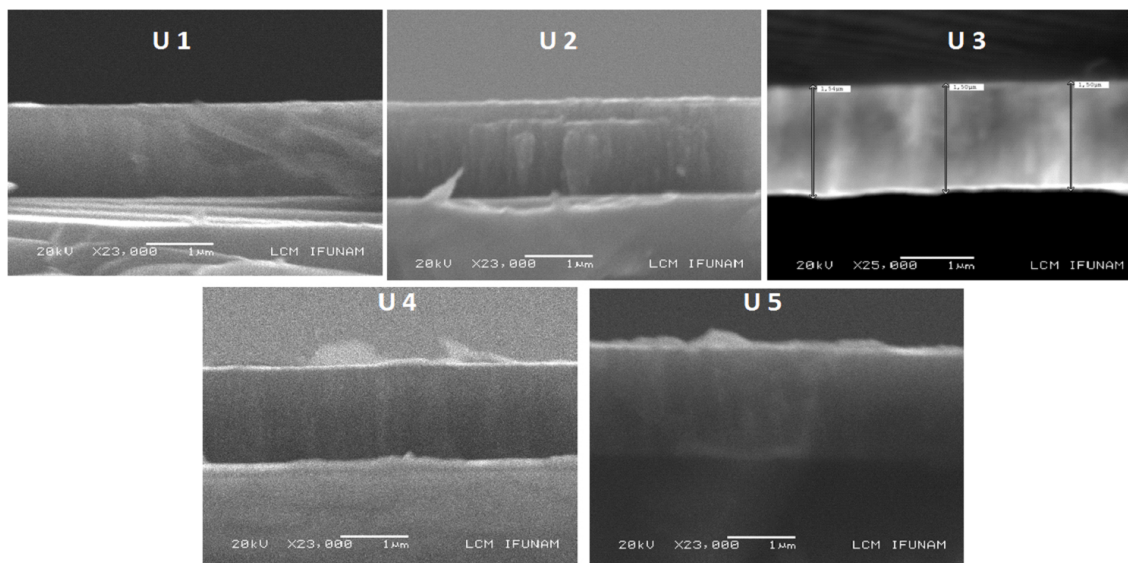


FIGURA 2. Sección transversal de los recubrimientos CrN/Cr depositados sobre silicio (100).

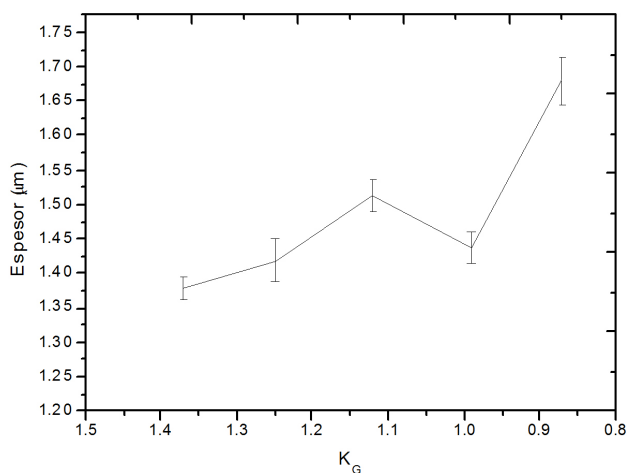


FIGURA 3. Espesores totales de los recubrimientos, para diferentes grados de desbalance del magnetrón.

Las secciones transversales de los recubrimientos depositados sobre silicio fueron observadas por SEM y se presentan en la Fig. 2. De estas micrografías se midieron los espesores totales que se presentan en la Fig. 3, observándose un

ligero incremento con el aumento del desbalance. En general las muestras se caracterizan por una microestructura densa, compacta y sin delaminación o defectos visibles. Esta estructura compacta probablemente se obtuvo por el incremento en la movilidad de los adátomos y la difusividad a través de la transferencia directa de energía cinética de los iones que llegan a la superficie del sustrato. Este mecanismo permite la formación de nuevos sitios de nucleación, con lo que disminuye la cantidad de poros y espacios vacíos presentes en los recubrimientos. Ahora bien, en la sección transversal SEM no se observan las interfaces de la multicapa posiblemente debido a la baja resolución del microscopio [5]. Sin embargo, en un previo estudio [4], se confirmó la obtención de la microestructura en multicapas con periodo de la bicapa de 100 nm y 200 nm, pero no obstante en los de recubrimientos con bicapa de 20 nm no se observó esta estructura debido a la resolución del equipo SEM empleado, razón por la que se realizaron micrografía TEM de estas multicapas, con la que se confirmó la estructura en multicapas para las películas con este valor de periodo.

La Fig. 4 presenta los espectros de difracción de rayos X obtenidos en modo Bragg-Brentano. Se puede observar la

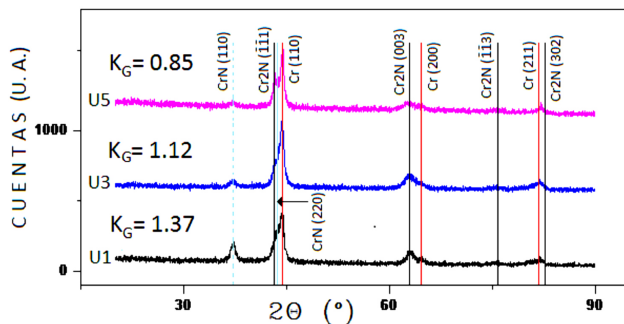


FIGURA 4. Espectro de difracción de rayos X, para recubrimientos obtenidos con los grados de desbalance indicados.

presencia de las siguientes fases: Cr cúbica con parámetro de red 2.8849 Å (ficha ICDD 01-085-1336) en las direcciones (110) y (200); CrN cúbica con parámetro de red 4.1440 Å (ficha ICDD 01-079-2159) en las direcciones (111) y (200) y Cr₂N hexagonal con parámetros de red 4.7520 y 4.4290 Å (ficha ICDD 01-0076-2494) en las direcciones (111), (003), (113) y (302).

Las micrográficas AFM mostraron un crecimiento de grano con el aumento en el grado de desbalance del magnetrón, tal como lo muestran las Figs. 7 y 8. Además, con el menor desbalance (probeta U1 para $K_G = 1.37$), se obtuvo una topografía de granos globulares limitados por granos pequeños y alargados, como puede verse en las Figs. 5 y 6. Las micro-

gráficas de cambio de fase mostraron 3 tipos de formaciones con este menor desbalance: a) los granos pequeños y alargados que se ubicaron en los bordes inter granulares y que generaron el menor cambio de fase; son las regiones blancas de las Figs. 5B y 5C. b) granos globulares que son mayoría en las Figs. 5 y 6; son las regiones grises de dichas figuras y generaron un cambio de fase intermedio. c) Pequeños granos, que se resaltaron encerrándolos en óvalos en la Fig. 5 A); éstos producen el máximo cambio de fase. Estas 3 regiones típicas podrían corresponder a 3 fases de diferente elasticidad o dureza, siendo los más blandos los granos pequeños y alargados, los más duros los que se encerraron en círculos y de dureza intermedia la gran mayoría de los granos globulares. Con desbalances intermedio y máximo, solo se obtuvieron las formaciones a) y b) antes mencionadas, es decir, no se obtuvieron los granos duros que se resaltaron en círculos y que generaron el máximo cambio de fase. Además y como puede verse en la Fig. 6, con el desbalance intermedio (probeta U3 para $K_G = 1.12$) se cambió la topografía, obteniéndose granos piramidales de mayor dispersión en su tamaño; con el mayor desbalance se vuelve a una topografía de granos globulares pero de mayor tamaño y dispersión. Los granos de menor dureza, pequeños, alargados y ubicados en los bordes inter granulares, podrían corresponder a elementos que se segregan hacia dichas posiciones, o a nuevos granos que se nuclean preferencialmente en esos sitios.

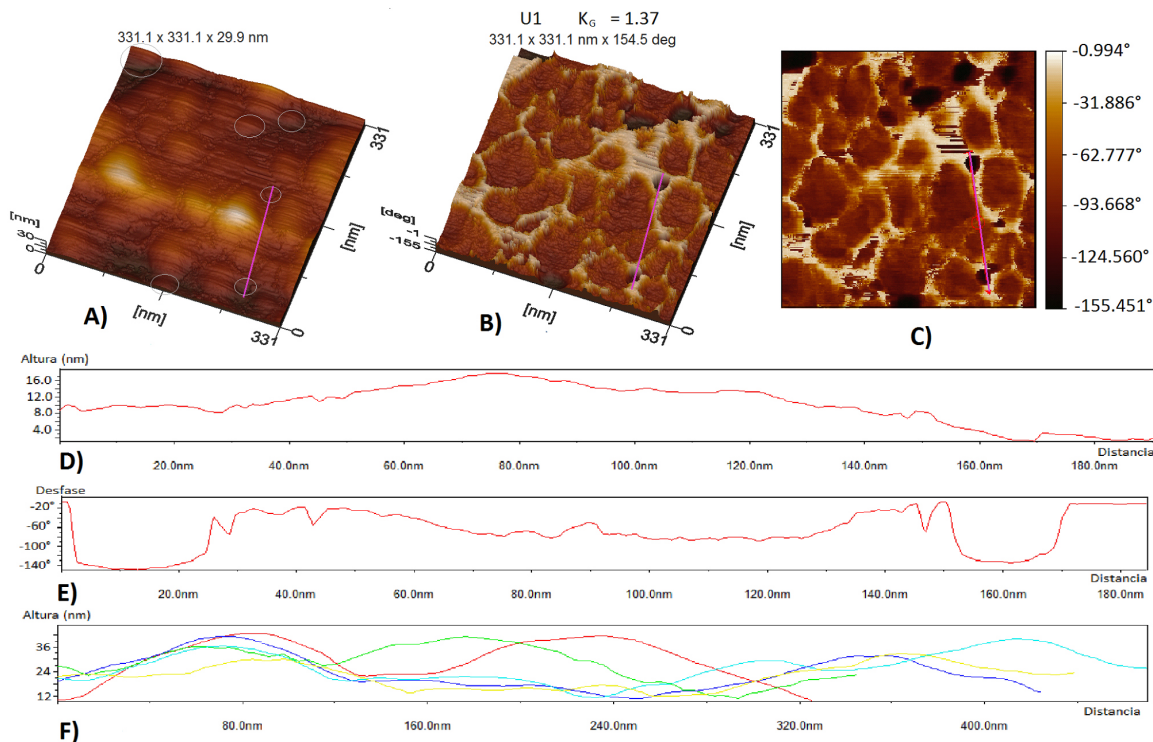


FIGURA 5. Micrográficas AFM-Tapping A) de topografía B) y C) de cambio de fase, para la misma superficie de la muestra. En las figuras superiores se muestra la trayectoria a lo largo de las cuales se obtuvieron los perfiles mostrados en D) y E). F) muestra Perfiles a lo largo de diferentes granos, para medir tamaños de grano.

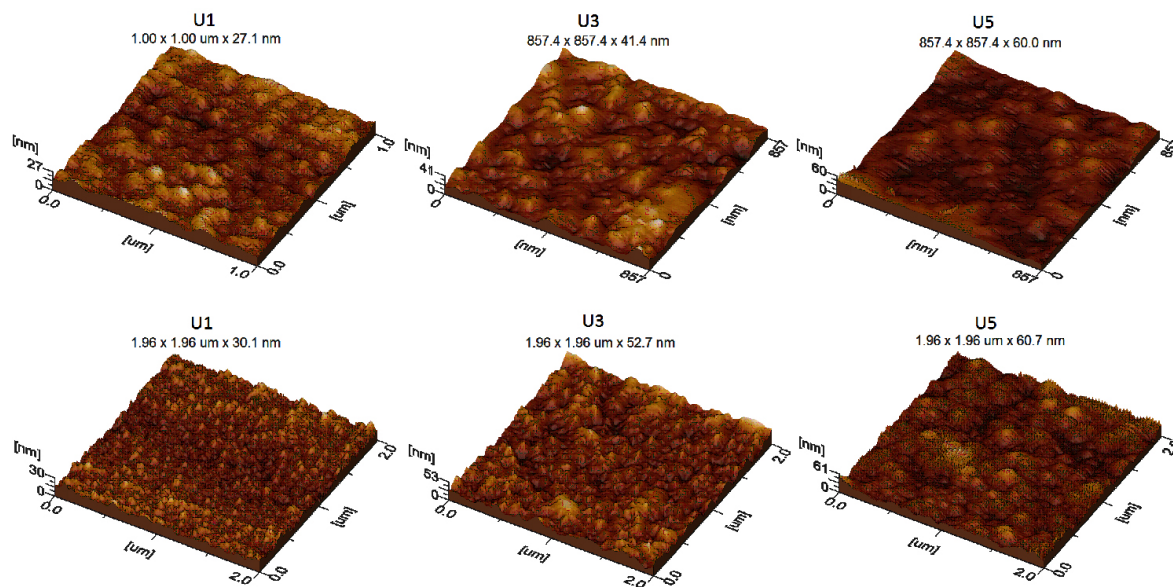


FIGURA 6. Micrografías topográficas con 2 aumentos y 3 desbalances; el tamaño de grano se aumenta con el desbalance del campo magnético.

A lo largo de las trayectorias señaladas en las Figs. 5 A), B) y C) y aumentando en sentido descendente, se obtuvieron los perfiles que se muestran en las Figs. 5 D) y E). Estos perfiles permiten apreciar la utilidad de los diagramas de cambio de fase, pues muestran muy contrastadas, para la Fig. 5 E), las 3 regiones mencionadas, mientras que el perfil a lo largo de la topografía, Fig. 5 D), es un poco más plano y muestra poco contraste.

Tanto los tamaños de grano como la rugosidad se incrementaron con el grado de desbalance en el campo magnético, tal como lo ilustran las Figs. 6 y 7. El crecimiento en el tamaño de grano con el aumento en el desbalance del campo magnético, así como el aumento en los espesores, pueden obedecer al aumento en las líneas de campo magnético dirigidas hacia el sustrato, que podría orientar e incrementar el flujo iónico y la movilidad de iones y átomos que se

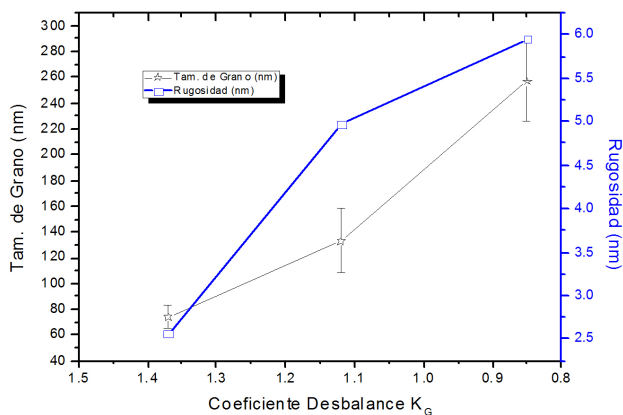


FIGURA 7. Tamaño de grano con su desviación estándar y rugosidad de los recubrimientos obtenidos con 3 grados de desbalance.

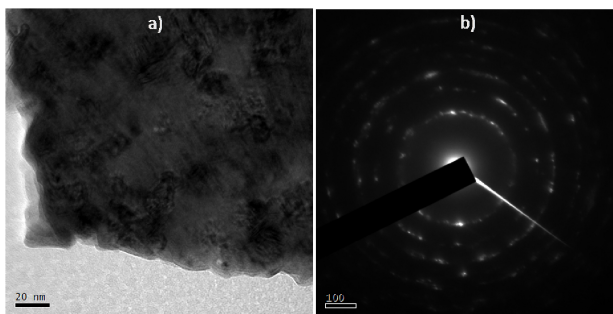


FIGURA 8. a) Micrografía obtenida por STEM de la muestra U1, en la que se observan diferentes contrastes que indican el carácter anisotrópico de la muestra. B) Patrón de difracción de electrones, el cual indica el estado policristalino de la muestra.

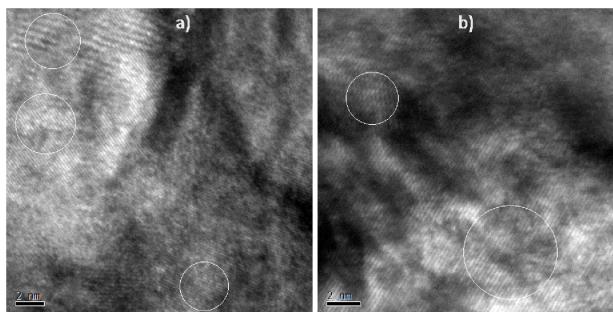


FIGURA 9. Micrografías de sección longitudinal, obtenidas por HRTEM para la muestra U1 en 2 regiones diferentes.

van depositando, efectos mencionados en varias publicaciones [1,25,26].

Las micrografías obtenidas por STEM (Fig. 8a), el patrón de difracción de los electrones transmitidos (Fig. 8b) y las HRTEM (Fig. 9), confirman la anisotropía micro estructural de los recubrimientos y su estado policristalino. El patrón

de difracción mostrado en la Fig. 9b, es típico de un material policristalino; las distancias interplanares medidas en la Fig. 10 ($d(hkl) = 1.93 \text{ \AA}, 2.16 \text{ \AA}, 2.53 \text{ \AA}$) son cercanas a las reportadas para las fases CrN y Cr₂N (tarjetas ICDD 03-065-6914 y 01-079-2159). Sin embargo las reflexiones más intensas dentro de los anillos, indican la presencia de la dirección preferencial [111].

4. Conclusiones

El grado de desbalance de campo magnético, usado en la deposición de nano multicapas de Cr/CrN, afecta su topografía, rugosidad y velocidad de crecimiento. Con el aumento en dicho desbalance, para valores de K_G , entre 1.37 y 0.85, se incrementaron el tamaño de grano y la rugosidad de los re-

cubrimientos, obteniéndose en general granos alargados, globulares y piramidales. Los difractogramas XRD mostraron la presencia de fases Cr, CrN y Cr₂N, y las micrografías TEM y HRTEM mostraron recubrimientos poli cristalinos, con distancias inter planares cercanas a las de las fases CrN y Cr₂N.

Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento al Ing. Mario Monroy Escamilla, al Físico Roberto Hernández Reyes y demás personal del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de México, por su ayuda técnica; igualmente agradecen la financiación de Colciencias a través del proyecto CT-206-2006.

-
1. I. V. Sivadkovski, D. A. Golosov y S. M. Zavatskiy, *Vacuum* **68** (2003) 283.
 2. H.N. Shah, R Jayaganthan y A. C. Pandey, *Materials and Design* **32** (2011) 2628.
 3. M. Bao *et al.*, *Thin Solid Films* **517** (2009) 4938.
 4. D. M. Marulanda, J. J. Olaya, U. Piratoba, A. Mariño y E. Camps, *Thin Solid Films* **519** (2011) 1886.
 5. B. Warcholinsky *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* **204** (2010) 2289.
 6. C. Liu, Q. Bi, y A. Matthews, *Corrosion Science* **43** (2001) 1953.
 7. J. J. Olaya, U. Piratoba y S. E. Rodil, *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* **31** (2011) 44.
 8. M. I. Lembke D. B. Lewis, W. D. Münz, *Surf. Coat. Technol.* **200** (2005), 208.
 9. P. Hones *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* **125** (2000), 179.
 10. S. Han *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* **133-134** (2000) 460.
 11. P.H. Mayrhofer *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* **142-144** (2001) 78.
 12. M. A. Djouadi *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* **133-134** (2000) 478.
 13. S. Han *et al.*, *Thin Solid Films* **377-378** (2000) 578.
 14. W. Aperador, C. Ramírez y J. Bautista, *Rev. Mex. Fis.* **57** (2011) 350.
 15. M. Cekada *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* **151-152** (2002) 31.
 16. H. Biederman *et al.*, *Vacuum* **52** (1999) 415-420
 17. S. E. Rodil *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* **201** (2007) 6117-6121
 18. J. J. Olaya *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* **201** (2007) 6117-6121.
 19. N. I. Klevets, *J. of Magnetism and Magnetic Materials* **306** (2006) 281-291
 20. L. Han, Y. Q. Zhao, and Y. W. Wang, *Vacuum* **83** (2009) 1317-1320
 21. D. Jiles, *Introduction to magnetism and Magnetic Materials*, 2a ed. (Edit Taylor & Francis).
 22. H. Y. Xie, *Appl. Surf. Sci.* **252**(2005) 372
 23. S. Lin, C.Liauh, W. Wang y S. Ho, *Int. J. of Solid and Structures* **44** (2007) 799.
 24. E. Thormann, T. Pettersson, J. Kettle y P. M. Claesson, *Ultra-microscopy* **110** (2010) 313.
 25. J. J. Olaya, D. M. Marulanda, S. E. Rodil y B. Bhushan, *Rev. Mex. Fis.* **55** (2009) 425.
 26. S. E. Rodil and J. J. Olaya, *Journal of Physics: Condensed Matter* **18** (2006) S1703.