

## DEPOSICION DE PELICULAS DE ZIRCONIO/ NITRURO DE ZIRCONIO EN FORMA DE MULTICAPAS POR MAGNETRON SPUTTERING REACTIVO

J. C. Caicedo A.<sup>1</sup>, P. Prieto<sup>1</sup>, J. M. Caicedo R.<sup>2</sup>, G. Bejarano G.<sup>2</sup>, Adam G. Balogh<sup>3</sup>, S. Gottschalk<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Grupo de Películas Delgadas, Universidad del Valle, Cali – Colombia*

<sup>2</sup>*CDT ASTIN, SENA Regional Valle, Cali – Colombia*

<sup>3</sup>*Institut for Materials Science, TU- Darmstadt, Germany*

(Recibido 29 de Sep.2005; Aceptado 24 de Mar. 2006; Publicado 16 de Jun. 2006)

### RESUMEN

Con el fin de mejorar las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos multicapa de Zr/ZrN frente a los recubrimientos monocapa de ZrN y lograr una mayor eficiencia de estos recubrimientos en las diferentes aplicaciones industriales, se investigaron sus características microestructurales, morfológicas, mecánicas y tribológicas en función del número de bicapas y del periodo de las mismas, manteniendo un espesor constante de 4 micras. Las técnicas de caracterización utilizadas fueron: la Microscopia electrónica de barrido (SEM), Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX), Espectroscopia de difracción de rayos X (XRD) y medidas de rayado y micro indentación. Los recubrimientos, con un número de bicapas entre 1 y 12, fueron depositados sobre sustratos de Silicio (Si) con orientación (100). Una comparación entre las propiedades de la monocapa de ZrN y las multicapas de ZrN/Zr revelaron una mayor dureza y adherencia en los recubrimientos de 12 bicapas.

**Palabras Claves:** Multicapas de Zr/ZrN, Recubrimientos Duros, Pulverización catódica.

### ABSTRACT

In order to improve the mechanical and tribological properties of alternated Zr/ZrN multilayer hard coating, compared with the ZrN monolayer, for different industrial applications, their microstructural, morphologic, mechanical, and tribological characteristics were investigated as function of bilayers number and period, by constant total thickness of 4  $\mu\text{m}$ . The used characterization methodes were the Scanning Electron Microscopy (SEM), Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS), Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX), X-Ray Diffraction (XRD), Scratch and micro-indentation measurements. The coatings, with bilayers number between 1 and 12, were deposited onto Si substrates with (100) orientation. A higher hardness and adhesion for the 12-bilayer Zr/ZrN coating system were obtained, compared to the ZrN monolayer.

**Keywords:** Zr/ZrN multilayers, hard coatings, Magnetron sputtering

### 1. Introducción

Las estructuras de las multicapas han sido extensamente estudiadas y usadas por muchos años en la tecnología de recubrimientos, para el mejoramiento del desempeño en un uso industrial, tal como los recubrimientos antidesgaste para aplicaciones en procesos de mecanizado [1-2]. La alta dureza (superiores a 30 GPa), buena adhesión al sustrato, alta estabilidad química, y bajo

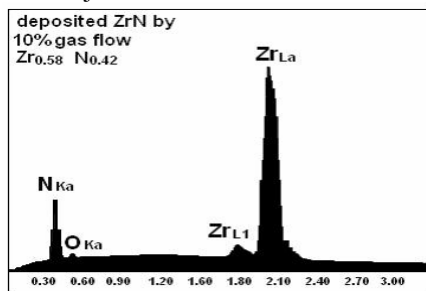
coeficiente de fricción de estos recubrimientos en forma de multicapas, los presentan como una solución opcional para disminuir el desgaste de las herramientas de corte. [3]. En el presente trabajo se depositaron películas de ZrN y multicapas de Zr/ZrN por r.f. magnetron sputtering reactivo y se determinaron propiedades mecánicas importantes como la dureza y la adherencia en función del número de bicapas y del periodo de las mismas. Para los recubrimientos depositados con 12 bicapas de Zr/ZrN se logró un incremento de la dureza de un 77% y de la adherencia de un 102% frente al recubrimiento monocapa de ZrN.

## 2. Detalles Experimentales.

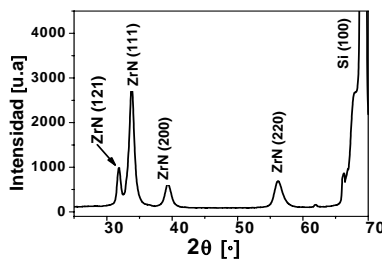
Las películas de ZrN fueron crecidas sobre muestras de silicio (100) y de acero AISI M2 utilizando la técnica del magnetron sputtering en la planta piloto del CDT ASTIN, SENA Regional Valle (más detalles sobre configuración del equipo en [4]), empelando una fuente r.f. (13.56 MHz) y un blanco de Zr con un diámetro de 10 cm y una pureza de 99.9%. Los parámetros de deposición utilizados fueron una potencia de 350 W, bias y temperatura del sustrato de -100V y 250°C respectivamente, 90% de Ar y 10% N<sub>2</sub> en la mezcla de gases y una presión de trabajo de  $6 \times 10^{-3}$  mbar. Los sustratos fueron sometidos a un proceso de limpieza en un baño ultrasónico en una solución de alcohol isopropílico y acetona. El proceso final de limpieza, tanto del blanco como del sustrato, se llevo a cabo al interior de la cámara de deposición mediante bombardeo ionico durante 20 minutos. La composición, estructura y morfología fueron caracterizadas por las técnicas de EDX, XRD y SEM, mientras que la dureza y adherencia se dterminaron mediante mediciones de Microindentación Vickers con una carga de 200 mN [5] y pruebas de rayado

## 3. Resultados y discusión.

En la figura 1a se muestra la composición química del recubrimiento monocapa de ZrN depositado con 10% de N<sub>2</sub>, obtenido por EDX. Se observa que el recubrimiento presenta una aceptable estequiometria, con una relación Zr/N = 1.38. Además se detecto la presencia de pequeñas cantidades de oxigeno provenientes probablemente de las impurezas contenidas en la superficie del blanco y en la atmosfera de la cámara, así como de la contaminación de la muestra durante el manejo de ésta antes del el análisis de composición. [6-8].



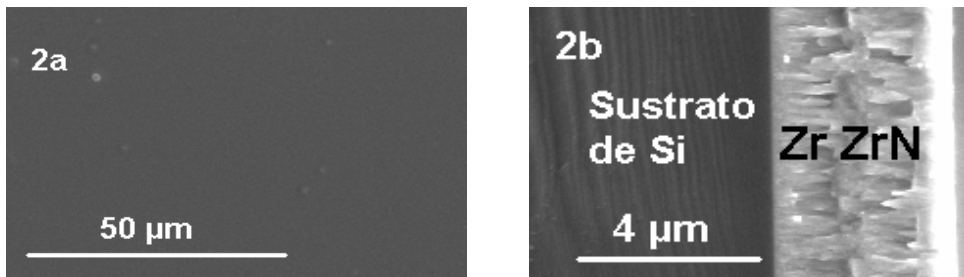
a.



b.

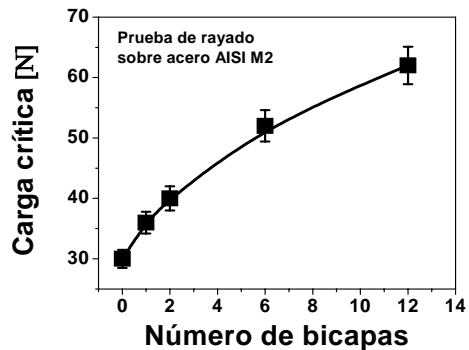
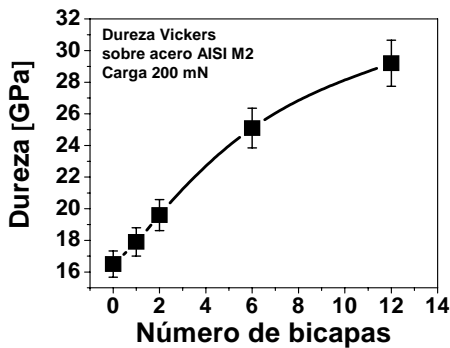
**Fig. 1.** 1a.) Composición química del ZrN depositado a 250 °C con 10% N<sub>2</sub> para una relación de Zr/N = 1.38, 1b.) Espectro de XRD del ZrN.

La figura 1b muestra el difractograma obtenido para la muestra de ZrN. Aquí se observa una fuerte orientación preferencial en el pico (111), como es comúnmente reportado para las películas de este tipo. En el espectro de difracción se observa además la presencia de picos muy claros en  $2\theta=33.63^\circ$ ,  $39.36^\circ$  y  $56.2^\circ$  correspondientes a las reflexiones del ZrN en (121), (200), (220) respectivamente y que concuerdan con [9]. En la figura 2a y 2b las imágenes de SEM muestran una superficie homogénea y libre de imperfecciones, así como el corte transversal, donde se aprecia la interfase irregular de la muestra Zr/ZrN con 1 bicapa, depositada a una temperatura de  $250^\circ\text{C}$ . Estas imágenes de alta resolución y los patrones de difracción electrónica revelan la evidencia para la formación de estas fases, que además contienen Zr, N<sub>2</sub>, Si y O<sub>2</sub>, según lo indicado por el análisis de EDX [10-12].



**Fig. 2.** Micrografía SEM en la sección transversal de la muestra: a) superficie morfológica de la película de ZrN, (b) morfología de la microestructura tipo columnar del ZrN.

En las Figura 3a y 3b se observan la dureza y la adherencia de los recubrimientos tipo multicapa de Zr/ZrN en función del número de bicapas.



a.

b.

**Fig.3.** a) Dureza Vickers y b) Adherencia en función del número de bicapas para un recubrimiento de Zr/ZrN depositado sobre un sustrato de Acero rápido AISI M2.

Se aprecia que la dureza y la adherencia pasan de 16.5 GPa y 30 N para una monocapa de ZrN a 29.2 GPa y 60 N para un recubrimiento con 12 bicapas, lo que representa un incremento de un 77% y 102% respectivamente. Las razón de esto radica en la naturaleza de las estructuras tipo multicapa, donde la utilización de las multicapas nanométricas conducen a un menor tamaño de grano, a un incremento de la densidad del recubrimiento y a un bloqueo del desplazamiento de las dislocaciones y de posibles micro y/o nanogrietas a causa de la gran cantidad de interfaces entre las multicapas [13].

#### 4. Conclusiones.

Se depositaron monocapas de ZrN con aceptable estequiometría, homogéneas, densas, con una dureza y adherencia de 16.5 GPa y 30 N respectivamente. Ambas propiedades se incrementaron con el número de bicapas y con la reducción del periodo de las multicapas de Zr/ZrN hasta un valor de 29.2 GPa y 60 N para un recubrimiento con 12 bicapas, lo que representa un incremento de un 77% y 102% respectivamente. El comportamiento anterior de las multicapas abre un espacio importante y adecuado para su aplicación a nivel industrial en herramientas de corte, trabajo éste que será realizado próximamente.

**Agradecimientos:** Este trabajo conto con el apoyo económico del CDT ASTIN, SENA Regional Valle, y COLCIENCIAS bajo el programa “Centro de Excelencia para Materiales Avanzados”.

#### Referencias.

- [1] M. Braic, V. Braic, M. Balaceanu\*, G. Pavelescu, A. Vladescu *Advan. Mat.* **A 2003**
- [2] J. Musil, *Surf. Coat. Technol.* 125, 322 **A 2000.**
- [3] H. Holleck, *J. Vac. Sci. Technol.* 4(6), 2661 **A 1986.**
- [4] J. M. Caicedo, G. Bejarano, P. Prieto, G. Zambrano, O. Moran, *Phys. Stat. Sol. (b)* 242, No. 9, 1920-1923 **(2005).**
- [5] Chung I. Chiang, *wissenschaftliche Berichte FZKA 5644, Forschungszentrum Karlsruhe, (1985).*
- [6] H. B. Bhuvaneshwari<sup>2</sup>, I. Nithiya Priya<sup>1</sup>, R. Chandramani<sup>3</sup>, V. Rajagopal Reddy<sup>2</sup>, and G. Mohan Rao\*<sup>1</sup> *Cryst. Res. Technol.* 38, No. 12, **A 2003.**
- [7] Andersson KE, Wahlstrom M, Roos A. *Thin Solid Films* 214,213–8 **A 1992.**
- [8] Wen-Jun Chou, Chun-Hsing Sun, Ge-Ping Yu, Jia-Hong Huang *Materials Chem. and Phys* 82 228–236 **A 2003.**
- [9] Henry J. Ramos\*, Nicomedes B. *Valmoria Vacuum* 73 549–554 **A 2004.**
- [10] Ge-Ping Yu Wen-Jun Chou. National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan
- [11] D. Dobosz<sup>1</sup>, K. Golaszewska<sup>2</sup>, Z. R. Zytkeiwicz\*<sup>1</sup>, E. Kaminska<sup>2</sup>, A. Piotrowska<sup>2</sup>, T. T. Piotrowski<sup>2</sup>, A. Barcz<sup>1,2</sup>, and R. Jakiela<sup>1</sup> *Cryst. Res. Technol.* 40, No. 4/5, **A 2005.**
- [12] E.Kaminska<sup>1</sup>, A.Piotrowska<sup>1</sup>, A. Barcz<sup>1,3</sup>, J.Jasinski<sup>2</sup>, M. Zielinski<sup>3</sup>, K.Golaszewska<sup>1</sup>, R.F.Davis<sup>4</sup>, E. Goldys<sup>5</sup>, K. Tomsia.
- [13] Q. Yang, C. He, L. R. Zhao, J-P.Immarigeon, *Scripta Materialia* 46, 293 **A 2002.**