


# DEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE RECUBRIMIENTOS DE TaN DEPOSITADOS CON DIFERENTES CONTENIDOS DE NITRÓGENO

 GILBERTO BEJARANO GAITÁN<sup>1</sup>  
AIDA MILENA ECHAVARRÍA GARCÍA<sup>1</sup>  
ALIX CATERINE QUIRAMA OSSA<sup>1</sup>  
JAIME ALBERTO OSORIO VÉLEZ<sup>2</sup>

## RESUMEN

Este trabajo se enfocó en el estudio de la influencia del contenido de nitrógeno sobre la microestructura, composición química, propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos de TaN depositados sobre acero inoxidable 420 y silicio (100) mediante la pulverización catódica. Los recubrimientos se depositaron en una atmosfera de argón/nitrógeno variando el flujo de nitrógeno entre 12% y 25%, y fueron caracterizados por SEM, EDX, DRX, AFM, Microraman, Microindentación y usando un tribómetro tipo bola sobre disco. Se apreció una refinación de la estructura columnar de los recubrimientos acompañado de una disminución de su espesor con el incremento del contenido de nitrógeno en éstos. Inicialmente se observó un crecimiento preferencial de la fase cúbica fcc del TaN (111), la cual cambió a la estructura fcc TaN (200) por encima del 12% de N<sub>2</sub>. A contenidos mayores al 18% de N<sub>2</sub> se forman otras fases ricas en nitrógeno y el sistema tiende a la amorficidad, muy particularmente para un 25% de N<sub>2</sub>. El recubrimiento TaN-1, depositado con 12% N<sub>2</sub> en la mezcla de gases, presentó la mayor dureza de 21.3 GPa, el menor coeficiente de fricción y tasa de desgaste de 0,02 y 1,82x10<sup>-7</sup> (mm<sup>3</sup>/Nm), respectivamente. A partir de los resultados obtenidos se observó una importante relación entre la microestructura, las propiedades mecánicas y tribológicas de las muestras recubiertas y su contenido de nitrógeno.

**PALABRAS CLAVE:** recubrimientos duros; pulverización catódica; nitruro de Tantalio; modificación superficial; resistencia al desgaste; tribología.

## DEPOSITION AND PROPERTY CHARACTERISATION OF TaN COATINGS DEPOSITED WITH DIFFERENT NITROGEN CONTENTS

## ABSTRACT

This study focused on the study of the influence of nitrogen content on the microstructure, chemical composition, mechanical and tribological properties of TaN coatings deposited on 420 stainless steel and silicon samples (100)

<sup>1</sup> Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales – CIDEMAT, Universidad de Antioquia-UdeA, Medellín – Colombia.

<sup>2</sup> Grupo de Estado Sólido – Instituto de Física, Universidad de Antioquia-UdeA, Medellín – Colombia



*Autor de correspondencia:* Bejarano-Gaitán, G. (Gilberto).  
Calle 60 75-150, Apto 821, Ribera del Valle, Medellín,  
Colombia / Tel.; (4)4462883  
Correo electrónico: gilberto.bejarano@udea.edu.co

*Historia del artículo:*

Artículo recibido: 28-IV-2015 / Aprobado: 06-IV-2016  
Disponible online: 30 de octubre de 2016  
Discusión abierta hasta octubre de 2017



using the magnetron sputtering technique. For the deposition of the TaN coatings an argon/nitrogen atmosphere was used, varying the nitrogen flux between 12% and 25%. For the coating characterization, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, atomic force microscopy, X-ray diffraction (XRD), micro-Raman spectroscopy, a micro-hardness tester, and a ball on disc tribometer were used. A refining of the columnar structure of the coatings, accompanied by a decrease in their thickness with the increased nitrogen content was observed. Initially, fcc-TaN (111) cubic phase growth was observed; this phase was changed to the fcc-TaN (200) above  $N_2$  12%. For contents greater than  $N_2$  18%, another nitrogen-rich phase was formed and the system tended towards amorphicity, particularly for a coating with  $N_2$  25% content. The TaN-1 sample deposited with  $N_2$  12% in the gas mixture presented the highest micro-hardness value with 21.3 GPa and the lowest friction coefficient and wear rate with 0.02 and  $1.82 \times 10^{-7}$  ( $\text{mm}^3/\text{Nm}$ ), respectively. From the obtained results, an important relationship between the microstructural, mechanical and tribological properties of the coated samples and their nitrogen content was observed.

**KEYWORDS:** Hard coatings; Magnetron sputtering; Tantalum nitride; Surface modification; Wear resistance; Tribology.

## DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE REVESTIMENTOS TaN DEPOSITADOS COM DIFERENTES CONTEÚDOS DE NITROGÊNIO

### RESUMO

Este trabalho centrou-se em estudar a influência do conteúdo de nitrogênio sobre a microestrutura, composição química, propriedades mecânicas e tribológicas dos revestimentos TaN depositados em aço inoxidável 420 e de silício (100) por pulverização catódica. Os revestimentos foram depositados atmosfera em argon / nitrogênio variando o fluxo de nitrogênio entre 12% e 25%, e foram caracterizados por SEM, EDX, DRX, AFM, microraman, microindentation e usando um tribômetro do tipo bola no disco. Se apreciou um aperfeiçoamento da estrutura colunar dos revestimentos acompanhada por uma diminuição da sua espessura com o aumento do conteúdo de nitrogênio nestes. Inicialmente observou-se um crescimento preferencial da fase cúbica FCC TaN (111), que mudou a estrutura FCC TaN (200) acima de 12% de  $N_2$ . A conteúdos superiores a 18% de  $N_2$  formam-se outras fases ricas em nitrogênio e o sistema tende a amorficidade, muito particularmente para um 25% de  $N_2$ . O revestimento de TaN-1, depositado com 12%  $N_2$  na mistura de gás, teve o maior dureza de 21,3 GPa, o menor coeficiente de fricção e taxa de desgaste de 0,02 e  $1,82 \times 10^{-7}$  ( $\text{mm}^3/\text{Nm}$ ), respectivamente. A partir dos resultados observou-se relação importante entre a microestrutura, as propriedades mecânicas e tribológicas das amostras revestidas e o seu conteúdo de nitrogênio.

**PALAVRAS-CHAVE:** Revestimentos duros; Pulverização catódica; Nitreto de tântalo; Modificação da superfície; Resistência ao desgaste; Tribologia.

### 1. INTRODUCCIÓN

La modificación superficial de materiales metálicos con diferentes recubrimientos para mejorar su rendimiento es una de las disciplinas que está siendo investigada de manera vertiginosa. El Nitrurio de Tantalio es un material que se caracteriza por alta du-

reza, resistencia a la corrosión, estabilidad química y térmica, lo que lo hace muy atractivo para aplicaciones tales como circuitos integrados, barreras de difusión para la metalización basada en cobre y resistencias, así como en forma de recubrimiento duro para cortar y formar herramientas y partes de máquinas. (Riekkinen *et al.* 2002.; Bromark *et al.*, 1997).

Sin embargo, otros campos de aplicación son prometedores para este material, tales como la bioingeniería y la ciencia de los materiales, que se refieren al nitruro de tantalio como biocompatible, cuyas características obtenidas a partir de su proceso de fabricación pueden lograr estructuras porosas (cerradas o interconectadas), que se pueden utilizar favorablemente en aplicaciones tales como implantes médicos, donde se requiere el contacto directo con las estructuras óseas, ya que su módulo de elasticidad es muy similar a tales estructuras (Pino 2008). El ámbito de la aplicación de recubrimientos de nitruro de tantalio está fuertemente ligado a su microestructura, composición química, propiedades mecánicas y físico-químicas, que a su vez dependen, entre otros factores, del contenido de nitrógeno y de la relación Ta/N de los recubrimientos. En este trabajo, se determinó la influencia del contenido de nitrógeno en las propiedades microestructurales y químicas, así como en el comportamiento mecánico y tribológico de los recubrimientos TaN. Los resultados obtenidos y analizados representan una importante base de datos para futuras investigaciones y son útiles para determinar el parámetro del proceso de deposición de recubrimientos TaN para una aplicación apropiada. El acero inoxidable 420 fue elegido como sustrato debido a que las aplicaciones futuras de este metal recubierto son utilizadas en la instrumentación quirúrgica y dental, que por lo general se fabrican con este acero. Sin embargo, los recubrimientos TaN se pueden usar en aplicaciones donde se requiere una alta dureza y alta resistencia al desgaste ya la corrosión, tales como herramientas de corte y conformación, matrices de extrusión, moldes de inyección, discos y cuchillas, taladros y fresas de corte, entre otros. Se utilizaron los sustratos de silicio de cristal único, ya que son muy adecuados para espectroscópicos y la caracterización de la difracción por rayos X de los revestimientos, ya que se evita la influencia negativa de los elementos de acero.

## 2. DETALLES EXPERIMENTALES

### 2.1. Deposición de recubrimientos

Los revestimientos de TaN se desarrollaron utilizando la técnica de *Magnetron Sputtering* o Pulverización Catódica no balanceada sobre sustratos de Si (100) y de acero inoxidable 420, puestos a tierra con un abrasivo de carburo de silicio de 350 a 1200 grados y finalmente se pulieron con una suspensión de polvo de aluminio hasta un acabado espejo con un promedio de rugosidad de  $R_a = 0,05 \mu\text{m}$ , medida con un perfilómetro óptico. A continuación, las muestras se desengrasaron en un baño de ultrasonido con propanol y acetona y después se secaron utilizando aire a presión. Tanto el propanol como la acetona se utilizaron porque al limpiar las muestras sólo con propanol, salieron manchadas lo que se evitó añadiendo acetona. Antes de la deposición de los recubrimientos, se llevó a cabo una limpieza iónica de los sustratos y un objetivo Ta (99,9% de pureza elevada) en la cámara de vacío a una temperatura de  $100^\circ \text{C}$  durante 15 minutos. Después de esto, se depositaron los recubrimientos de TaN variando el flujo de gas nitrógeno entre 8 y 20 sccm mientras que el flujo de gas de argón se mantuvo constante a 40 sccm, dando como resultado un porcentaje de probabilidad de flujo de gas nitrógeno en la mezcla de gas  $\text{N}_2/(\text{Ar}+\text{N}_2)$  entre 12% y 25%, como se indica en la **Tabla 1**. El flujo de gas se determinó mediante un controlador de flujo masivo GFC17S de Aalborg. Otros parámetros importantes del proceso fueron seleccionados como sigue a continuación: tiempo total para cada proceso 4 horas, temperatura de  $120^\circ \text{C}$ , potencia objetivo Ta 1.500W, tensión de polarización de los sustratos (-50V) y presión de proceso de  $6.3 \times 10^{-3} \text{mbar}$ . Las muestras se giraron a 20 rpm y se situaron a una distancia de 80 mm del blanco. Antes de la deposición de cada sistema de recubrimiento TaN, se depositó una capa intermedia Ta con un espesor de aproximadamente 100 nm sobre las superficies de las muestras.

**TABLA 1.** CONTENIDO DE NITRÓGENO EN LAS MEZCLAS DE GASES PARA LOS RECUBRIMIENTOS DE TaN DEPOSITADOS POR FLUJO CONSTANTE DE AR DE 40 SCCM

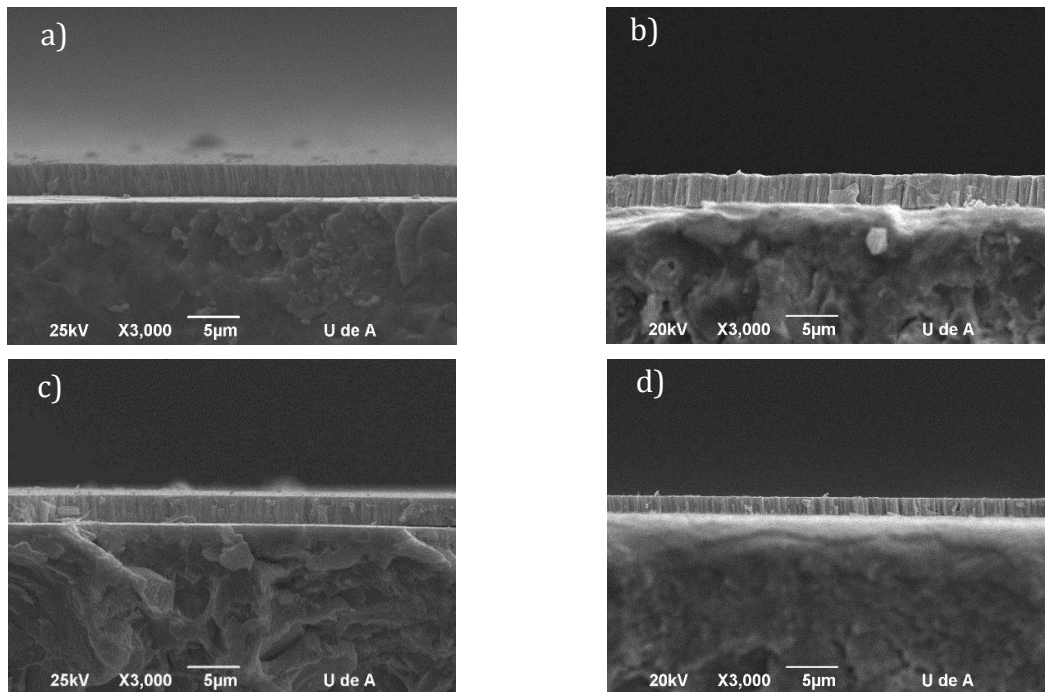
Muestra	Flujo de gas N2 (sccm)	N <sub>2</sub> /(Ar+N <sub>2</sub> )
TaN-1	8	12%
TaN- 2	10	14%
TaN- 3	13	18%
TaN- 4	15	20%
TaN- 5	20	25%

## 2.2. Caracterización de recubrimientos

La morfología de la sección transversal y el grosor de los recubrimientos, calculados como el promedio de 3 mediciones se evaluaron en un microscopio electrónico de exploración JEOL JSM-6490LV (SEM), mientras que la composición química (% en peso sigma entre 1,06-1,18) Energía dispersiva X-espectroscopia (EDX) y software de energía INCA.

La composición de las fases se caracterizó con un difractómetro de rayos X Panalytical Empyrean usando una fuente de radiación Cu K $\alpha$ 1,  $\lambda=1.540598 \text{ \AA}$ , 45kV, 40mA, un ángulo de incidencia de 1° y un paso de 0,005 grados por segundo. Los patrones XRD se analizaron con el software High Score Plus y refinamiento de Rietveld, de manera que se calculó la proporción de fases presentadas en el recubrimiento y el tamaño del cristalito. Las fases amorfas existentes en los revestimientos se determinaron mediante un Microraman de alta resolución Horiba Jobin Yvon Labram usando un haz de láser de Helio-Neón con longitud de onda de 633nm y 17mW y utilizando datos obtenidos del Software Labspec. La rugosidad superficial media (Ra) de las muestras recubiertas, resultante de tres mediciones, se determinó con una etapa sencilla de microscopio de fuerza atómica (AFM) Easyscan 2 Flex en modo de contacto utilizando una punta de nitruro de silicio. La dureza de las muestras de acero sin revestimiento y recubiertas se determinó por el método de ensayo Knoop.

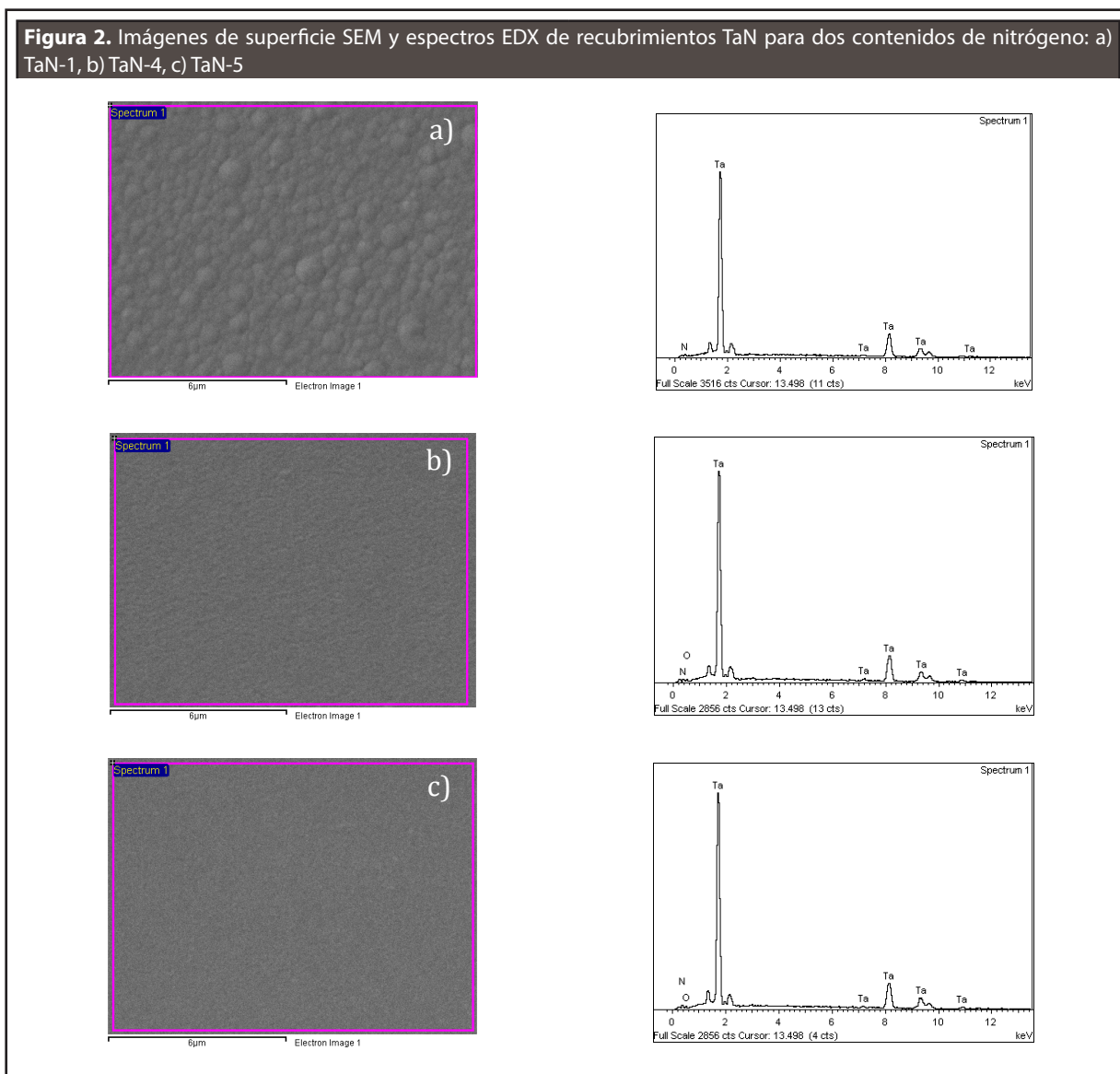
**Figura 1.** Micrografías SEM de sección transversal de TaN depositadas sobre muestras de acero con diferentes contenidos de flujo de gas nitrógeno: a) 12%, b) 14%, c) 20% y d) 25%



Para las medidas se utilizó un microentorno modelo Shimadzu HMV-G20 y una carga de 25grf según la norma ASTM C1326-13. Se calculó la dureza de cada muestra del valor medio de 9 mediciones. El coeficiente de fricción y la tasa de desgaste se evaluaron por triplicado mediante un tribómetro de “bola sobre disco”, utilizando un contra balance de aluminio de 6mm de diámetro, una pista de desgaste de 2mm de radio, una distancia de deslizamiento de 17,60 my una carga normal de 3N, de acuerdo con la norma ASTM G99-95. La pérdida de masa durante la prueba se determinó pesando las muestras

antes y después de la prueba a través de un comparador de precisión Mettler Toledo UMX5, con cuatro dígitos decimales. Todos los experimentos se realizaron a una temperatura  $(19 \pm 2)^\circ\text{C}$  y una humedad relativa  $(48,5 \pm 2)\%$ ; las muestras para este estudio se lavaron previamente en baño de ultrasonidos con etanol y después se secaron. La tasa de desgaste se determinó por medio de la **Ecuación 1**.

$$K = \frac{M}{F \cdot s} \quad (1)$$



Donde:

K: es una tasa de desgaste (Kg/Nm)

M: masa perdida en el ensayo (Kg)

F: carga aplicada (N)

s: distancia de deslizamiento (m)

Además, las pistas de desgaste se analizaron mediante microscopio electrónico de barrido (SEM), con el fin de dilucidar los posibles mecanismos de desgaste.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

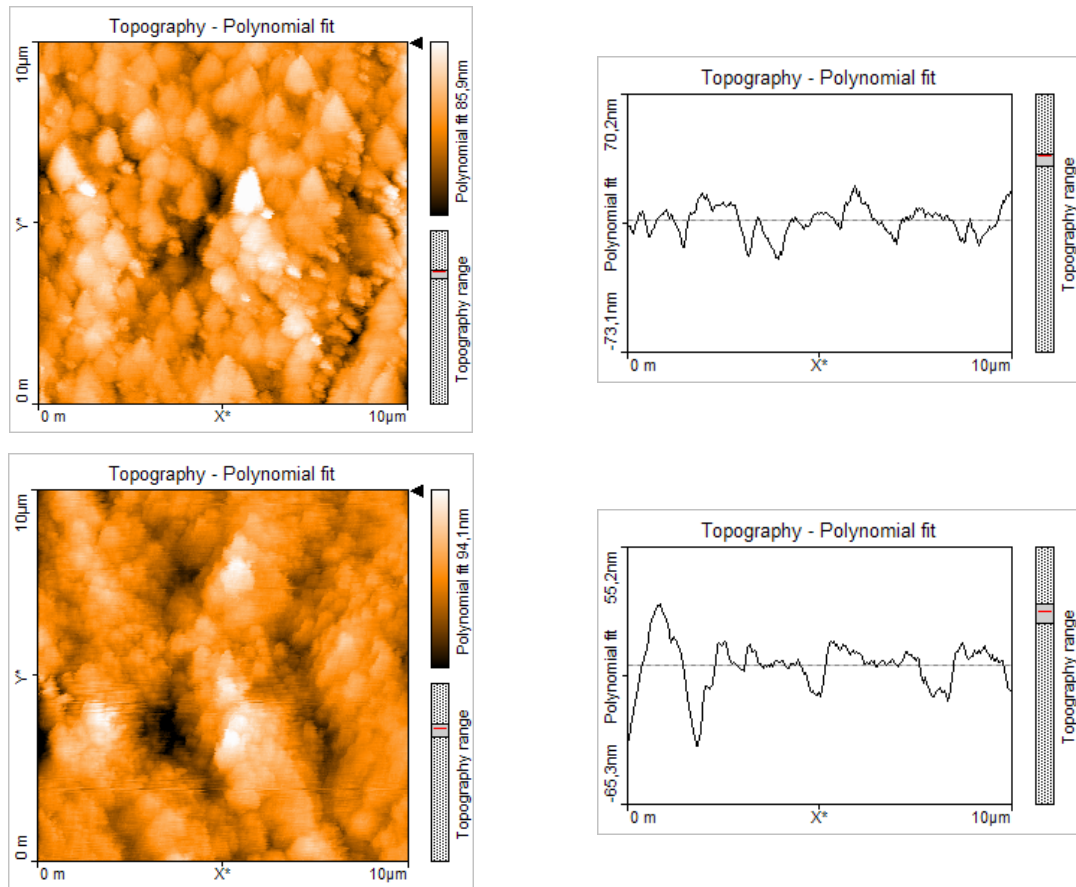
#### 3.1. Morfología de recubrimiento y composición química

La **Figura 1** muestra las micrográficas de SEM de sección transversal de recubrimientos de TaN para

diferentes contenidos de nitrógeno. Estas micrográficas mostraron una microestructura homogénea de los revestimientos y crecimiento de grano columnar perpendicular a la superficie del sustrato con posibles huecos nano-escalados presentados entre las columnas y en los límites de grano siguiendo el modelo de crecimiento de Thornton (Thornton 1974).

Se observó que cuanto mayor es el contenido de flujo de gas nitrógeno, más compactas y definidas son las columnas de los recubrimientos. De la misma manera, el grosor del recubrimiento (medida en triplicado) disminuye, como se muestra en la **Tabla 2**. La composición química elemental de los revestimientos TaN, determinada por EDX, se consigna en la **Tabla 2**. El contenido porcentual de los elementos para cada muestra fue el promedio de tres mediciones.

**Figura 3.** Imágenes de superficie AFM y perfiles lineales de revestimientos TaN para dos contenidos de nitrógeno: a) TaN-1, b) TaN-4



Debido a la baja resolución de la técnica ESD para determinar la composición química elemental de elementos tales como N, C y B, entre otros, el porcentaje atómico de nitrógeno en los revestimientos resultó de la diferencia del contenido de Ta- del 100%. Así, el contenido de nitrógeno en los recubrimientos aumentó lentamente con el incremento del flujo de gas N<sub>2</sub> en la mezcla de gas Ar / N<sub>2</sub>, mientras que el porcentaje atómico de tántalo disminuyó. La disminución del espesor está asociada con el aumento de nitrógeno en la mezcla de gases del sistema, que desplaza el volumen parcial de argón, disminuyendo la velocidad de pulverización del objetivo Ta así como la velocidad de deposición de los recubrimientos sobre el sustrato. Otra razón para una disminución de la velocidad de pulverización catódica objetivo es la formación de una capa compuesta en el cátodo Ta (envenenamiento objetivo). La baja velocidad de pulverización catódica del blanco Ta con mayor contenido de nitrógeno y, por lo tanto, la reducción de la tasa de deposición de TaN sobre el sustrato, permite que los iones y átomos de tántalo mejoren el reordenamiento sobre la superficie del sustrato a lo largo del tiempo.

**TABLA 2. REVESTIMIENTOS DE TAN DEPOSITADOS SOBRE SUSTRATOS DE SILICIO: COMPOSICIÓN ATÓMICA, GROSOR, RUGOSIDAD Y TAMAÑO DEL CRISTALITO**

Muestra	Composición (Atómica %)		Grosor (µm)	Rugosidad (nm)	Tamaño del Cristalino (nm)
	Ta	N			
TaN- 1	53.7	46.3	3.3±0.06	9.4±1.12	8.6±0.013
TaN- 2	53.3	46.7	3.6±0.07	79.6±9.60	6.1±0.070
TaN- 3	49.6	50.4	2.2±0.04	12.7±1.52	1.9±0.024
TaN- 4	49.0	51.0	2.1±0.04	10.6±1.27	7.4±0.083
TaN- 5	47.7	52.3	1.8±0.36	35.0±4.20	12.5±0.014

Esto permite un mayor apilamiento del grano, aumentando la densidad del revestimiento y disminuyendo adicionalmente su espesor. Además, al aumentar el contenido de nitrógeno en los recubrimientos, ocupa continuamente los intersticios de la red de la TaN generando distorsión de su red y también conduce a una densificación de la microestructura y pro-

bablemente a un refinamiento del grano. Características similares fueron observadas por S. Tsukimoto et al. Alabama. (Tsukimoto *et al.*, 2004) para la deposición y crecimiento de los revestimientos TaN.

Las micrografías de SEM de la parte superior y los espectros resultantes de la composición química de las muestras de silicio revestidas TaN-2 y TaN-4 medidas por EDX se muestran en la **Figura 2**. Estas micrografías muestran un refinamiento aparente del grano cuando el contenido de nitrógeno aumenta, de acuerdo con la discusión anterior sobre la **Figura 1**, donde los límites de grano prácticamente desaparecen para contenidos de nitrógeno del 25%, indicando también un aumento del grado de amorficidad de los recubrimientos como se discutirá a continuación. El tamaño de grano no se pudo medir porque el AFM usado no tenía la resolución necesaria y proporcionaba mucho ruido de fondo.

En la **Figura 3** se observan las topografías superficiales de las muestras revestidas TaN-1 y TaN-4 obtenidas por AFM incluyendo sus respectivos perfiles lineales mediante los cuales se determinó el valor medio de rugosidad superficial de 3 mediciones, como se muestra en la **Tabla 2**. En ambas imágenes, se puede ver que los granos consisten en finos cristalitas envasados en uniones similares a un racimo de uvas. Tales estructuras también fueron informadas por Yang, J.J. Et al (Yang *et al.*, 2014).

Excepto para la muestra TaN-2 con N<sub>2</sub> 14%, los revestimientos restantes tenían una rugosidad similar cerca de 10 nm. Sin embargo, la rugosidad aumenta de nuevo por encima del 20% de los contenidos de nitrógeno, lo que puede estar asociado con la formación de fase amórfica excesiva de TaN identificada en los patrones XRD y los espectros de Microraman, que se discutirán más adelante. Es importante observar que la rugosidad y la orientación preferente del crecimiento de ciertas fases en los recubrimientos depositados sobre el silicio pueden variar si se utiliza un sustrato de acero policristalino 420 debido a la baja rugosidad y monocristalinidad del silicio.

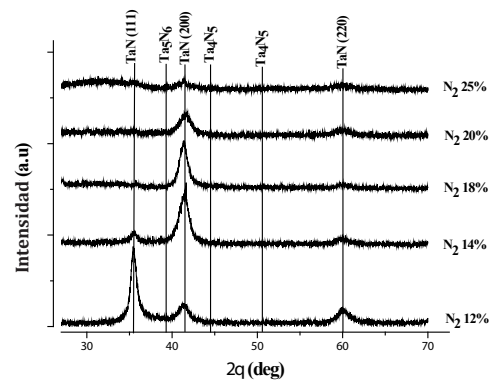
### 3.2. Composición de fases de revestimiento

Los diagramas de difracción de rayos X de recubrimientos de TaN para diferentes contenidos de nitrógeno añadidos a la mezcla de gas N<sub>2</sub>/Ar se muestran en la **Figura 4**. Todos los recubrimientos muestran picos característicos de TaN cúbico, específicamente fcc (111) (International Center for Diffraction Data 1997), (200) (International Center for Diffraction Data 1997) y estructuras bcc (220). El pico de TaN (111) disminuye cuando el flujo de nitrógeno aumenta y desaparece casi completamente por encima del 14% de contenido de N<sub>2</sub> en el recubrimiento. Por el contrario, el pico cúbico TaN (200) se hace más intenso a medida que el contenido de nitrógeno aumenta, pero por encima del 18% N<sub>2</sub>, el pico disminuye de nuevo y se hace más ancho. Este comportamiento sugiere una tendencia a estructurar la amorficidad que se acompaña con la formación de la fase hexagonal Ta<sub>5</sub>N<sub>6</sub> a 38° para muestras recubiertas con 14% y 18% de N<sub>2</sub>. En consecuencia, la muestra recubierta con 25% de N<sub>2</sub> presenta una gran zona amorfa entre 30° y 35° y entre 45° y 55°, donde aparecen Ta<sub>4</sub>N<sub>5</sub> y otras fases TaN amórficas ricas en nitrógeno, generando picos anchos de la fase cúbica TaN (220), y fundamentalmente de la fase TaN (200). Una posible explicación del cambio en la orientación de TaN (111) a TaN (200) con el aumento del contenido de nitrógeno, es que las fases TaN (TaN-3 y TaN-4) están más cerca de la estequiometría Ta/N=1 al sistema más termodinámicamente estable y favoreciendo la formación de la fase TaN (200) con la menor energía de crecimiento (Moura *et al.*, 2011).

Con el fin de identificar y cuantificar las fases presentes en los diferentes revestimientos de TaN, fue utilizado el *HighScore Plus software* con la realización de refinamiento de Rietveld en los patrones de difracción. Las fases resultantes en cada recubrimiento se muestran en la **Figura 5**, y puede observarse una disminución del TaN cúbico, y el comienzo de la formación de las fases Ta<sub>5</sub>N<sub>6</sub> y Ta<sub>4</sub>N<sub>5</sub>

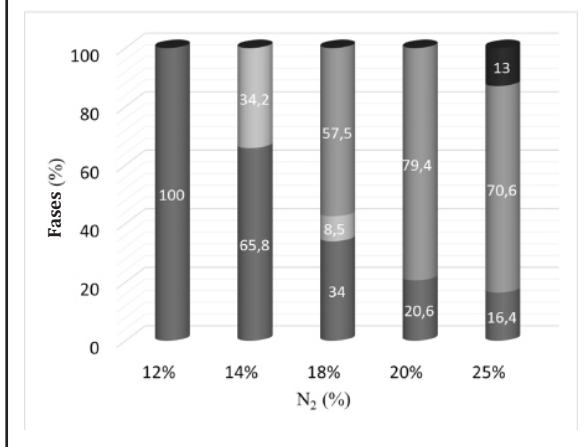
ambas con carácter amórfico, cuando el contenido de nitrógeno aumenta. La fase Ta<sub>4</sub>N<sub>5</sub> aumenta significativamente en los recubrimientos con porcentajes de nitrógeno superiores al 18%. Finalmente, en el recubrimiento TaN-5, el alto contenido de Ta<sub>4</sub>N<sub>5</sub> y la aparición de las fases subtoquiométricas Ta<sub>0.83</sub>N<sub>a</sub> y TaN<sub>0.9</sub> sugieren que este revestimiento tiene una estructura amórfica. Con el refinamiento de Rietveld se determinó el tamaño de cristales de revestimientos de TaN para diferentes contenidos de nitrógeno. Un ejemplo de tal cálculo se muestra aquí para el revestimiento TaN-1, que presenta su pico principal localizado a 35,48° a 8,6nm de tamaño medio de cristalito y para el recubrimiento de TaN-4 con un tamaño de cristalito inferior a 7,4 nm en su pico principal localizado a 41,24°. De acuerdo con la **Figura 5**, el contenido de la muestra TaN-4 es 79,4% de la fase amorfa Ta<sub>4</sub>N<sub>5</sub> cuyo tamaño medio de cristalito es 1,1 nm, lo que conduce a un tamaño medio de cristalito reducido de esta muestra revestida en comparación con la de TaN-1. Lo anterior se corrobora con el ancho total promedio a la mitad del máximo del pico FWHM [°2θ] en 0,81, 1,59 para las fases de TaN (200) en TaN-1 y TaN-4, respectivamente, y 3,91 para la fase Ta<sub>4</sub>N<sub>5</sub> en TaN-4.

**Figura 4.** Patrones de difracción de rayos X de películas TaN depositadas sobre Si (100) en varios porcentajes de N<sub>2</sub>





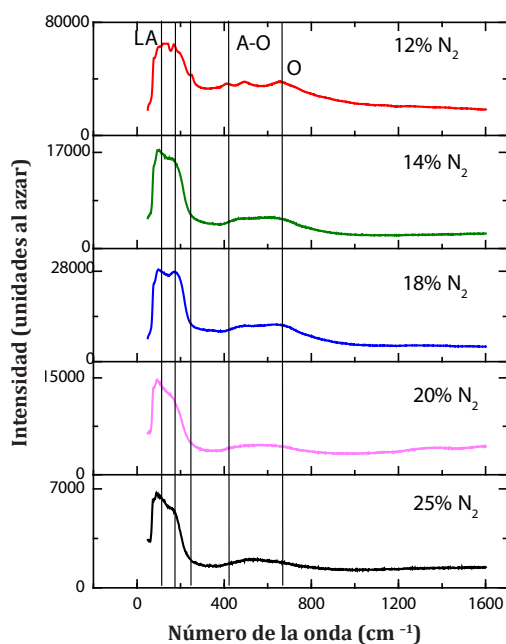
**Figura 5.** Fases TaN presentes en las películas depositadas sobre Si (100) a diversos contenidos de N<sub>2</sub> determinados por el software HighScore Plus (patrón de referencia TaN-98-018-0957 / 98-064-4704 ICSD, patrón de referencia Ta<sub>3</sub>N<sub>6</sub> 98-016-6512 ICSD, Ta<sub>4</sub>N<sub>5</sub>, patrón de referencia 98-002-9328 ICSD)



Cabe señalar que el FWHM es inversamente proporcional al tamaño de los cristalitas y es consistente con el análisis anterior. Para complementar la evaluación XRD de las fases existentes en los revestimientos de TaN, y especialmente para soportar la posible existencia de fases amorfas, se realizó una caracterización espectroscópica de Microraman de las mismas. Figura 6 muestra los patrones de Microraman obtenidos para TaN con diferentes contenidos de N<sub>2</sub>. El pico entre 60 y 190 cm<sup>-1</sup> se asigna a un modo acústico longitudinal (LA), mientras que dos picos anchos entre 390 y 800 cm<sup>-1</sup> están relacionados con un modo acústico de primer orden (AO) y óptico (O), respectivamente. Lo último asociado con la presencia de defectos puntuales en la estructura de TaN e indicando la presencia de fases amorfas en los revestimientos. El pequeño pico observado a 250 cm<sup>-1</sup> para la muestra de TaN-1 no se ha descrito en la bibliografía cuando el valor estequiométrico del nitrógeno es inferior a 1,37 y está asociado a una fase TaN rica en N (Spyropoulos-Antonakakis *et al.* 2013). Con el aumento del contenido de nitrógeno, la intensidad del pico entre 390 y 800 cm<sup>-1</sup> disminuye indicando una reducción de la cristalinidad del

revestimiento. Este comportamiento se relaciona con un aumento del desorden, de las ausencias y de los sitios de N en los sublátculos, que conducen además a un desplazamiento del pico centrado a 111,8 cm<sup>-1</sup> hacia valores más bajos de longitud de onda para las muestras TaN-4 y TN-5 indicando la ocurrencia de fases de TaN-F substoichiométricas pobres en nitrógeno, se obtuvieron resultados similares (Spyropoulos-Antonakakis *et al.*, 2013, Lima y otros, 2012, Stoehr *et al.*, 2011). Las observaciones anteriores son consistentes con los resultados discutidos por las medidas de difracción de rayos X anteriores. Estos resultados son también consistentes con los resultados de H.B. Nie *et al.* (Nie *et al.*, 2001) que demostraron mediante análisis HRTEM que los recubrimientos de TaN depositados por pulverización magnética con altos contenidos de nitrógeno presentan pequeños dominios cristalinos incrustados en una matriz amórfica.

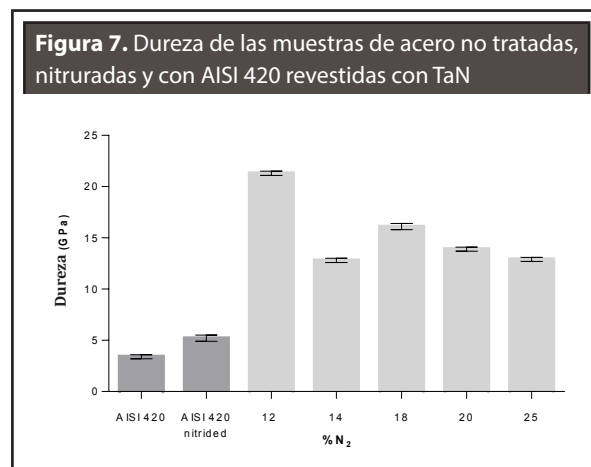
**Figura 6.** Patrones Microraman de las películas TaN depositadas sobre Si (100) en diversos contenidos de N<sub>2</sub>



### 3.3. Propiedades mecánicas y tribológicas

#### 3.3.1 Dureza

La dureza de las muestras de acero recubierta se determinó por el método de indentación Knoop aplicando una carga baja de 250 mN para minimizar la influencia del sustrato sobre la dureza del revestimiento. Como se muestra en la **Figura 7**, la muestra de acero nitrurado 420 mostraba una dureza de 5,2 GPa mayor que la dureza de la muestra no tratada de 3,4 GPa. En términos generales, la dureza de las muestras de acero recubiertas disminuyó con el aumento del contenido de  $N_2$  en los revestimientos, esto puede asociarse, en primer lugar, con el efecto de la dureza del sustrato ya que el grosor disminuye con el contenido de nitrógeno, y por otro lado, con la formación creciente de fases amórficas ricas en nitrógeno, según se determina y describe mediante la evaluación XRD y Microraman. Se obtuvo la mayor dureza de 21,3 GPa para la muestra TaN-1 debido probablemente a su alta cristalinidad y elevado contenido de las fases fcc cúbicas. La dureza relativamente baja de 12,8 GPa para la muestra de TaN-2 está posiblemente asociada con la formación de la fase de  $Ta_5N_6$  hexagonal como se discute en la **Figura 5**.

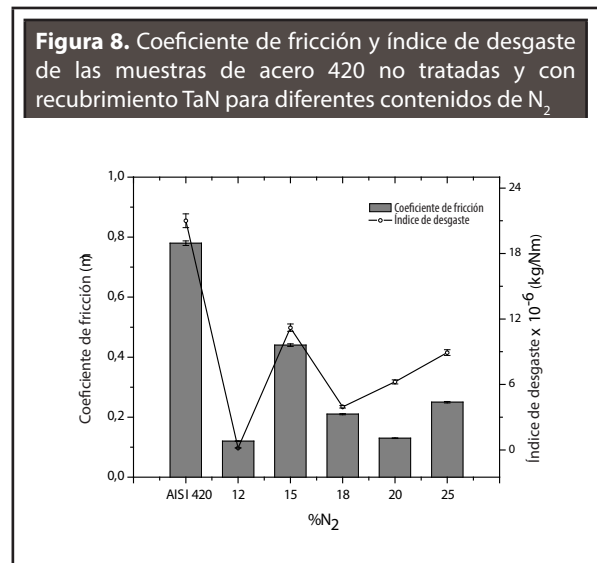


#### 3.3.2. Tasa de desgaste y coeficiente de fricción

La **Figura 8** compara los valores del coeficiente de fricción y los índices de desgaste de las muestras

de acero sin recubrimiento y las muestras de acero recubiertas de TaN para diferentes contenidos de flujo de gas nitrógeno en la mezcla de gases Ar/ $N_2$ .

De todas las muestras recubiertas, la muestra TaN-1 presentó la menor tasa de desgaste, debido a su microestructura cúbica fcc, su mayor dureza y su menor coeficiente de fricción. El recubrimiento de TaN-2 presentó la mayor tasa de desgaste, probablemente asociada con su alto contenido de la fase hexagonal  $Ta_5N_6$  así como con su alta rugosidad, baja dureza y alto coeficiente de fricción. La muestra TaN-1 mostró un coeficiente de desgaste 40 veces menor que la muestra de acero 420 sin recubrir indicando una aplicación prometedora de TaN para revestimientos protectores de desgaste.



Los conductos desgastados a TaN-1 y TaN-2, correspondientes al mejor y peor comportamiento tribológico, respectivamente, se muestran en la **Figura 9**. En la **Figura 9a**, el conducto de recubrimiento TaN-1 muestra una acumulación de material sobre el borde interior de la pista de desgaste y algunos residuos en el centro que se aglomeraron y han sufrido deformación plástica en contacto con el contra-cuerpo de aluminio. En cuanto a TaN-2 en la **Figura 9b**, el revestimiento se ha retirado por completo en algunas zonas de la pista de desgaste, y se pueden encontrar varios sitios de delaminación, que eran evidentes en los bordes interior y exterior; esta

respuesta parece estar correlacionada con la mayor rugosidad, coincidiendo con los estudios realizados por J. Takadoum y H. Houmid Bennani, quienes dieron ideas sobre la influencia de los revestimientos de grosor y rugosidad en el comportamiento tribológico (Takadoum & Bennani 1997). Todos los recubrimientos sufrieron procesos de desgaste del adhesivo, debido a la micro soldadura en algunos puntos de contacto como resultado del movimiento relativo generado en el ensayo.

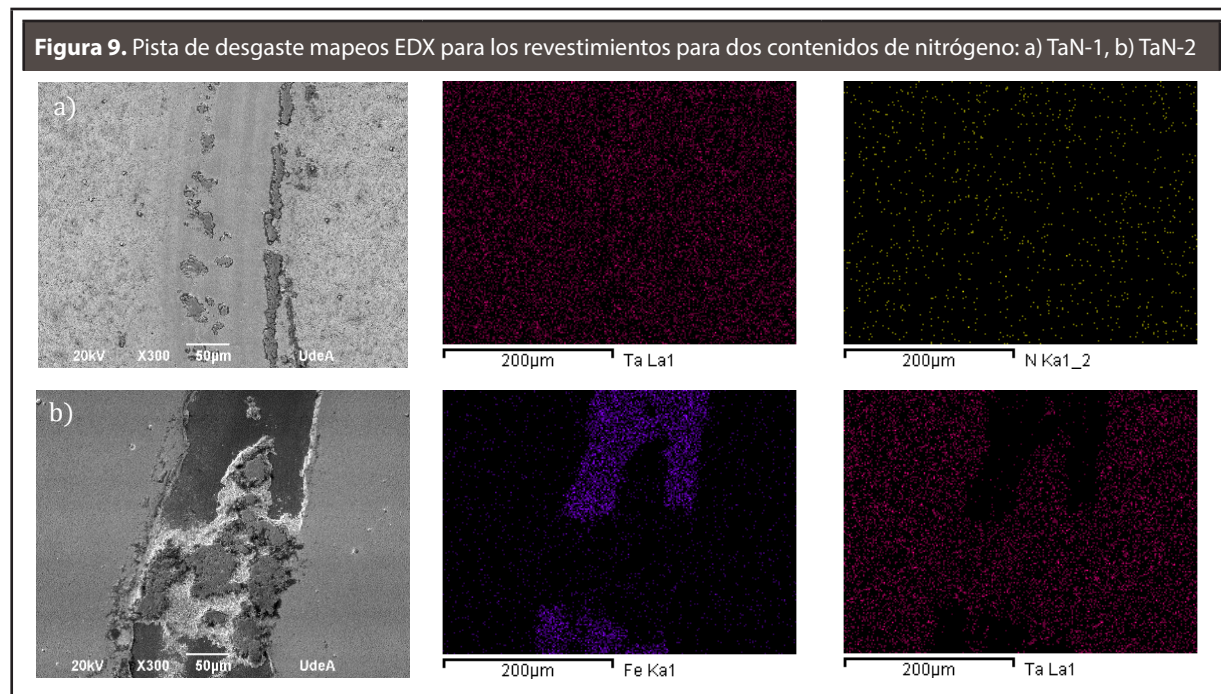
#### 4. CONCLUSIONES

El contenido de nitrógeno en la mezcla de gases trabajados tiene una fuerte influencia sobre la composición química y de fase elemental, la microestructura y la topografía superficial de los revestimientos, hecho que podría ser establecido en este trabajo.

Cuando el aumento del contenido de nitrógeno en los recubrimientos de TaN conduce a una reducción de la rugosidad, del tamaño del grano y del grosor del recubrimiento, cual está probablemente asociado con el proceso de nucleación y crecimiento del revestimiento con la distorsión de red generada por

la difusión de átomos de nitrógeno a los intersticios de la estructura cúbica TaN, así como con la reducción de la tasa de pulverización catódica del objetivo Ta, influye principalmente de manera negativa en la tasa de deposición de TaN en los sustratos.

A bajo contenido de nitrógeno, TaN posee una estructura cúbica cristalina con orientación de crecimiento preferencial en los planos (111) y (200), que cambia fuertemente al plano (200) acompañado de la formación de la fase hexagonal  $Ta_5N_6$  para los TaN-2 y TaN -3 reduciendo simultáneamente la dureza de los recubrimientos y la resistencia al desgaste. Por encima del 18% de contenido de nitrógeno en los revestimientos TaN, todos los picos se hacen más anchos y aparecen otras fases ricas en nitrógeno, lo que sugiere una tendencia a estructurar la amorficidad, como pudo observarse mediante el análisis XRD y Microraman. Los resultados obtenidos y discutidos de este trabajo representan una importante base de datos para futuras investigaciones y son útiles para seleccionar el parámetro apropiado del proceso de deposición de revestimientos TaN para una aplicación dada.



## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad de Antioquia y al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación COLCIENCIAS por su apoyo financiero al Proyecto RC. No. 0940 - 2012.

## REFERENCIAS

- International Center for Diffraction Data, (1997). JCPDS-Joint Committee on Powder Diffraction Standards - File card N°32-1283.
- International Center for Diffraction Data, (1997). JCPDS-Joint Committee on Powder Diffraction Standards - File card N°39-1485.
- Lima, L.P.B.; Diniz, J.A.; Doi, I.; Miyoshi, J.; Silva, A.R.; Godoy Fo, J.; Radtke, C. (2012). Oxygen incorporation and dipole variation in tantalum nitride film used as metal-gate electrode. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 30(4), p.042202. [Online]. Disponible en: <http://scitation.aip.org/content/avs/journal/jvstb/30/4/10.1116/1.4729599> [Consultado septiembre 2 de 2015].
- Moura, C.; Constantin, D.G.; Munteanu, D. (2011). Structural, optical and decorative properties of TaN<sub>x</sub> thin films prepared by reactive magnetron sputtering. *Bulletin of the Transilvania University*, 4(2), pp. 59.
- Nie, H.B.; Xu, S.Y.; Wang, S.J.; You, L.P.; Yang, Z.; Ong, C.K.; Li, J.; Liew, T.Y.F. (2001). Structural and electrical properties of tantalum nitride thin films fabricated by using reactive radio-frequency magnetron sputtering. *Applied Physics A Materials Science & Processing*, 73(2), pp. 229-236. [Online]. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s003390000691>.
- Pino, J., (2008). Estudio nanométrico de biocompatibilidad y adhesividad celular a biomateriales utilizados en cirugía ortopédica. Santiago de Compostela.
- Riekkinen, T.; Molarius, J.; Laurilab, T.; Nurmela, A.; Sunia, I.; Kivilahti, J.K. (2002). Reactive sputter deposition and properties of TaN thin films. *Microelectronic Engineering*, 64(1-4), pp. 289-297.
- Spyropoulos-Antonakakis, N.; Sarantopoulou, E.; Drazic, G.; Kollia, Z.; Christofilos, D.; Kourouklis, G.; Palles, D.; Cefalas, A.C. (2013). Charge transport mechanisms and memory effects in amorphous TaN<sub>x</sub> thin films. *Nanoscale research letters*, 8(1), p.432. [Online]. Available at: <http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=4016540&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>.
- Stoehr, M.; Shin, C.-S.; Petrov, I.; Greene, J. E. (2011). Raman scattering from TiN<sub>x</sub> (0.67 ≤ x ≤ 1.00) single crystals grown on MgO(001). *Journal of Applied Physics*, 110(8), pp. 0-4.
- Takadom, J.; Bennani, H.H., (1997). Influence of substrate roughness and coating thickness on adhesion, friction and wear of TiN films. *Surface and Coatings Technology*, 96, pp. 272-282.
- Thornton, J.A., (1974). Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *Journal of vacuum science & Technology*, 11, pp. 666-670.
- Tsukimoto, S.; Moriyama, M.; Murakami, M. (2004). Microstructure of amorphous tantalum nitride thin films. *Thin Solid Films*, 460(1-2), pp.222-226. [Online]. Disponible en: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609004001257> [Consultado abril 21 de 2014].
- Westergård, R.; Bromark, M.; Larsson, M.; Hedenqvist, P.; Hogmark, S. (1997). Mechanical and tribological characterization of DC magnetron sputtered tantalum nitride thin films. *Surface and Coatings Technology*, 97, pp. 779-784.
- Yang, J.J.; Miao, F.M.; Tang, J.; Yang, Y.Y.; Liao, J.L.; Liu, N. (2014). Multi-scale kinetic surface roughening of reactive-sputtered TaN thin films characterized by wavelet transform approach. *Thin Solid Films*, 550, pp. 367-372. [Online]. Disponible en: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004060901301804X> [Consultado junio 3 de 2014].

**PARA CITAR ESTE ARTÍCULO /  
TO REFERENCE THIS ARTICLE /  
PARA CITAR ESTE ARTIGO /**

Bejarano Gaitán, G.; Echavarría García, A.M.; Quirama Ossa, A.C.; Osorio Vélez, J.A. (2016). Deposición y caracterización de las propiedades de recubrimientos de TaN depositados con diferentes contenidos de nitrógeno. *Revista EIA*, 13(25), enero-junio, pp. 69-80. [Online]. Disponible en: DOI: <http://dx.doi.org/10.14508/reia.2016.13.25.69-80>