



## Efecto del Voltaje de Polarización Sobre la Resistencia a la Corrosión de Películas de Nitruro de Niobio (NbN)

J. Nieto<sup>1</sup>, J. C. Caicedo<sup>1</sup>, C. Amaya<sup>1,2</sup>, W. Aperador<sup>2</sup>, H. Moreno<sup>1</sup>, J.A. Peñafiel<sup>3</sup>, L. Tirado-Mejía<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Recubrimientos Duros, CDT-ASTIN SENA, Cali – Colombia.

<sup>2</sup>Grupo de Películas Delgadas, Universidad del Valle, Cali – Colombia.

<sup>3</sup>Laboratorio de Optoelectrónica, Universidad del Quindío, Armenia - Colombia

Recibido 22 de Oct. 2007; Aceptado 15 de Oct. 2008; Publicado en línea 5 de Ene. 2009

### Resumen

Se depositaron películas delgadas de Nitruro de Niobio (NbN) sobre silicio (100) y sustratos de acero inoxidable AISI 304 mediante un sistema multi-blanco magnetrón sputtering con r.f. (13.56 MHz), a partir de un blanco de Nb de alta pureza (99.99%) en una atmósfera compuesta de Ar/N<sub>2</sub>, con el fin de estudiar el efecto del voltaje de polarización en el proceso de deposición, sobre la velocidad de degradación de estas películas. Mediante espectroscopía de difracción de rayos X (XRD) se analizó la cristalinidad de las películas de los análisis por FTIR se encontraron modos activos alrededor de 600 cm<sup>-1</sup> asociados a los enlaces Nb-N. Se caracterizaron muestras de acero AISI 304 con y sin recubrimiento de NbN mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y curvas de polarización Tafel. Se encontró que la velocidad de corrosión tuvo una disminución del 66% en el acero recubierto con NbN a un voltaje de polarización de 0 V en comparación al acero sin recubrir. Sin embargo al aumentar el voltaje de polarización a -100V, se observa que la velocidad de corrosión es 3 veces mayor respecto a la del recubrimiento de NbN a 0V, lo cual evidencia el efecto nocivo del voltaje bias en las películas de NbN.

**Palabras claves:** Nitruro de Niobio, Magnetron Sputtering, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, Tafel, corrosión, voltaje bias.

### Abstract

Niobium nitride (NbN) thin films were deposited onto silicon (100) and stainless steel AISI 304 substrates by means of a r.f. magnetron sputtering multi-target system (13.56 MHz). with a Nb target purity (99.99 %) under Ar/N<sub>2</sub> atmosphere. The aim of this work was to investigate the bias effect on the degradation velocity of these films. By means of X-ray diffraction spectroscopy (XRD) the crystallinity of the grown films was examined. By FTIR analysis, the presence of active modes around 600 cm<sup>-1</sup> associated to Nb-N bonds was found. The electrochemical characterization of steel AISI 304 with and without NbN coating was performed with electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and tafel polarization curves. In this work it was found that the corrosion speed decreases around a 66 % for the coated steel with NbN at 0V in comparison to steel without coating. However when bias was increased to - 100V, the corrosion speed is three times bigger in relation to NbN coating at 0V, which shows the noxious effect of bias voltage on degradation of NbN films

**Keywords:** Niobium nitride, magnetron sputtering, electrochemical impedance spectroscopy, tafel polarization curves, bias voltage.

© 2009 Revista Colombiana de Física. Todos los derechos reservados.

### 1. Introducción

A finales de los 1960's se fabricaron películas de NbN por la técnica de sputtering, para producir superconductores de

alta temperatura [1]. En los 1980's, se estudió el NbN como un recubrimiento resistente al desgaste [2,4], luego en los 90's, después de la introducción de superredes, los recubri-

mientos de NbN fueron utilizados como capa de acople. El NbN es un material muy interesante por su alta dureza, alta resistencia al desgaste, elevado punto de fusión, estabilidad térmica, estabilidad química y propiedades superconductoras [3]. El objetivo de este trabajo consiste en estudiar el efecto del voltaje de polarización (*bias*) r.f. sobre las propiedades electroquímicas de las películas de NbN, depositadas por la técnica de *magnetron sputtering* r.f. reactivo. La estructura cristalográfica fue determinada por difracción de rayos X (XRD), los enlaces presentes en las películas fueron examinados por medio de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), y las propiedades electroquímicas con espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización Tafel.

## 2. Experimental

Las películas de NbN fueron crecidas sobre muestras de silicio (100) y de acero AISI 304 utilizando la técnica del magnetron sputtering en la planta piloto del CDT ASTIN, SENA Regional Valle), empleando una fuente r.f. (13.56 MHz) y un blanco de Nb con un diámetro de 10 cm y una pureza de 99.9%. Los parámetros de deposición utilizados fueron: una potencia de 400 W, el voltaje *bias* de 0, -50, -75, y -100V, y la temperatura del sustrato de 300°C, con una mezcla de gases, 76% de Ar y 24% de N<sub>2</sub>, a una presión de trabajo de  $6 \times 10^{-3}$  mbar. Para determinar la estructura cristalina se empleó un difractómetro D8 Advance de Bruker en el modo de haz rasante. Los análisis de las películas por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), se llevaron a cabo con un espectrómetro Shimadzu 8000 (350 – 4600 cm<sup>-1</sup>) en modo de transmitancia, el cual utiliza una fuente cerámica tipo Nerst. La caracterización electroquímica se realizó en un equipo Gamry PC-14 mediante las técnicas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y medidas de polarización (Tafel), a temperatura ambiente, empleando una celda compuesta por el electrodo de trabajo con un área expuesta de 1 cm<sup>2</sup>, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un alambre de platino como contra-electrodo en una solución de NaCl al 3.5% preparada con agua destilada. Los diagramas de Nyquist se obtuvieron realizando barridos de frecuencia en el rango de 100 kHz hasta 0.001 Hz, empleando una amplitud de la señal sinusoidal de 10 mV. Los diagramas de curvas de polarización Tafel se obtuvieron a una velocidad de barrido de 0.5 mV/s en un rango de voltajes de -0.25V a 0.25V.

## 3. Resultados y Análisis

Para realizar el estudio de la influencia del voltaje *bias* de polarización en las películas de Nb-N, este se varió tomando los valores 0, -50, -75 y -100 V r.f dejando fijos todos los demás parámetros de deposición.

### 3.1 Análisis de XRD

En la figura 1 se muestra el difractograma de rayos X obtenido para las películas NbN que fueron depositadas a -50 V. Se presentan las estructuras cúbicas y hexagonal, formando como resultado una mezcla de fases de los sistemas cúbico y hexagonal (hcp) del NbN, lo cual está de acuerdo con los resultados de Wong *et al.* [5]. Las anteriores fases se pueden calificar como  $\delta$ -NbN cúbica, y  $\beta$ -Nb<sub>2</sub>N y  $\delta'$ -NbN hexagonales. En estos espectros se asocia el máximo de intensidad en 34.84° a la formación de la fase  $\delta'$ -NbN que exhibe una fuerte orientación en el plano (100); para el máximo en 41.16° se tiene la fase hcp  $\beta$ -NbN que se reporta en la orientación (111);, la fase hcp  $\epsilon$ -Nb<sub>2</sub>N se presenta en 59.20° para el plano (110); la fase  $\delta$ -NbN con el plano (220), para 55.38°; y la formación de la fase tetragonal distorsionada cúbica centrada en las caras (fcc) con una orientación cristalográfica c(311) para  $2\theta = 71.10^\circ$  [3,6].

### 3.2 Análisis de FTIR

Debido a que el silicio es transparente al IR, se realizan los análisis de FTIR en las películas depositadas sobre sustratos de Si (100). Se observan numerosas bandas en la región del infrarrojo cercano, y las más relevantes están asociadas con las vibraciones correspondientes al NbN y NbO consistentes con los diagramas de nivel de energía de acuerdo a Azuma *et al.* [7]. Se identifica principalmente un pico alrededor de 600 cm<sup>-1</sup> asociado a la transición  $d^1\Sigma^+ - b^{-1}\Sigma^+$  de la fase  $\delta'$ -NbN; el pico presente alrededor de 1112 cm<sup>-1</sup> se asocia a la transición  $d^1\Sigma^+ - A^{-3}\Sigma_0^-$ ; y otras como  $4\Pi - 4\Sigma$  y NbO<sup>18</sup> alrededor de 974 y 732 cm<sup>-1</sup> respectivamente, asociadas a posibles óxidos presentes [8]. Se observa que el voltaje acelerador crea un desplazamiento del modo asociado a la transición  $d^1\Sigma^+ - b^{-1}\Sigma^+$ , en la película crecida con -50 V. En general se encuentra en la literatura, que el voltaje *bias* tiene una fuerte influencia sobre los modos activos de vibración asociados a los enlaces presentes en las películas, debido a los cambios producidos por el *bias*.

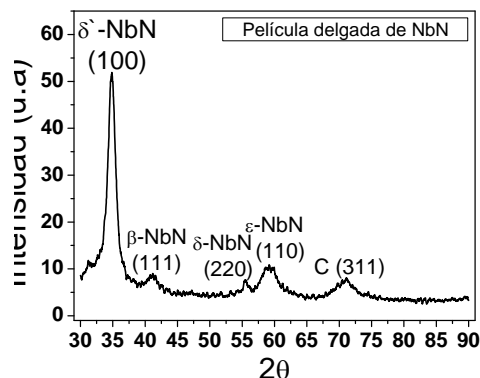


Figura 1. Espectro XRD obtenido para una película de NbN depositada con -50V

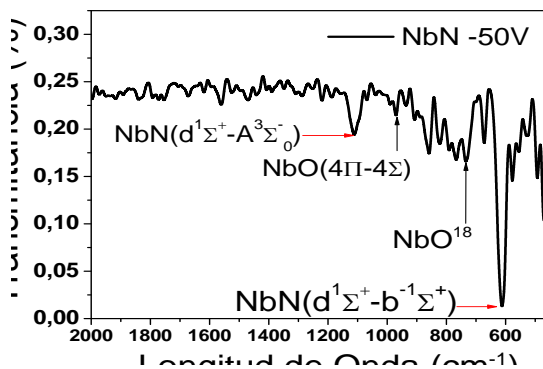


Fig. 2. Espectro FTIR obtenido para una película de NbN depositada con -50V

### 3.3 Análisis de EIS y Curvas de Polarización Tafel

En la figura 3 se observa el diagrama de Nyquist correspondiente al sustrato y los recubrimientos de NbN. Para simular lo que está pasando en la interfaz de todos los recubrimientos obtenidos se utilizó el circuito que corresponde a la celda de Randles [9], el cual nos dice que la capacitancia de la doble capa está en paralelo con la impedancia debido a la reacción de traslado de iones [10]. Los valores de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) van disminuyendo a medida que se

aumenta el voltaje *bias*. Estos valores, al igual que los de velocidad de corrosión, se observan en la tabla 1. Los valores de  $R_p$  se encontraron con los diagramas de espectroscopía de impedancias y las curvas de polarización Tafel se usaron para calcular las velocidades de corrosión.

En la figura 4 se muestran las curvas de polarización Tafel. Estas curvas nos permiten encontrar los valores de las pendientes anódica y catódica en cada caso, las cuales son necesarias para calcular un valor acertado de la velocidad de corrosión para cada uno de los casos estudiados. Podemos observar que tanto el NbN depositado a un *bias* entre 0 y -100 V, tienen un desplazamiento hacia la derecha con respecto al acero, lo que indica que se ha generado un potencial de corrosión más protector que el sustrato [10]. De otro lado podemos observar que el acero con NbN depositado a un *bias* de -100V, presenta un amplio desplazamiento hacia la izquierda indicando una mayor susceptibilidad a la corrosión en la solución analizada. Lo anterior es debido a las porosidades producidas en el recubrimiento, por el bombardeo iónico a voltajes altos de polarización. Sin embargo los recubrimientos se pasivan generando una capa protectora que hace que se comporten mejor frente a fenómenos corrosivos a diferencia del acero 304.

Tabla No.1 Parámetros electroquímicos del sustrato y el NbN.

	Acero 304	NbN (0 V)	NbN (-50V)	NbN (-75V)	NbN(-100V)
Velocidad de Corrosión (mpy)	$55,96 \times 10^{-3}$	$19,06 \times 10^{-3}$	$33,00 \times 10^{-3}$	$38,65 \times 10^{-3}$	$44,00 \times 10^{-3}$
Resistencia a la Polarización (KΩ)	13.82	69.57	32.12	28.42	15.23

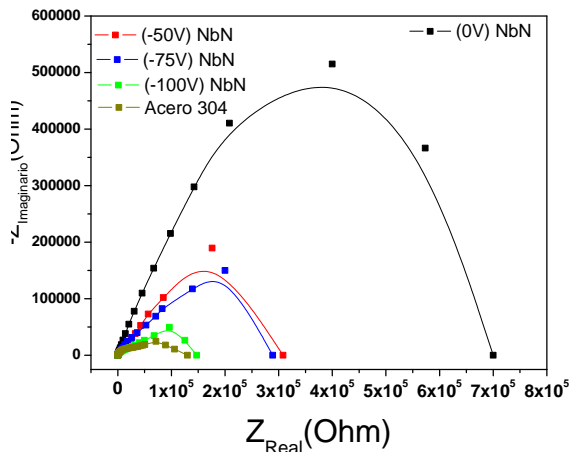


Fig. 3. Curvas de EIS para acero sin recubrimiento y con NbNcon diferentes voltajes *bias*.

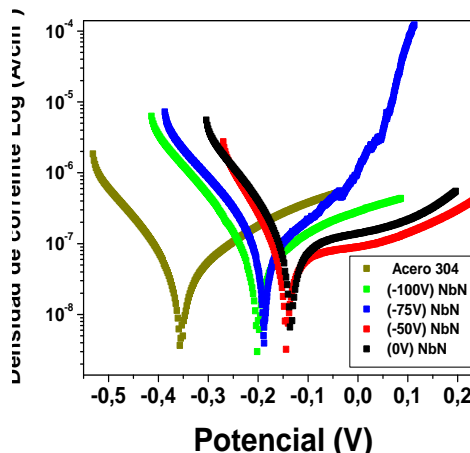


Fig. 4. Curvas de polarización Tafel para acero sin recubrimiento y con Nb-N con diferentes volajes *bias*.

## Conclusiones

Reportamos que el sistema NbN en forma de película delgada sobre sustratos de acero AISI 304 presenta buena resistencia frente a la corrosión. De los análisis de EIS y curvas de polarización Tafel, se determinó que los recubrimientos de NbN depositados a 0 V r.f, incrementaron 5 veces la resistencia a la polarización con respecto al sustrato de acero AISI 304; por otro lado ocurre un incremento en la velocidad de corrosión en 56% con las películas de NbN a -100V comparadas con las películas de NbN depositadas a 0V y mostrando el efecto nocivo en el voltaje de polarización (*bias*) sobre las películas de NbN.

## Referencias

- [1] E.I. Alessandrini, et al., J. Vac. Sci. Technol. 8 (1) 188–191 (1971).
- [2] I.L. Singer, et al Thin Solid Films 107 207–215 (1983).
- [3] M. Fenker et al., Surface and Coatings Technology 163 –164 169–175, (2003).
- [4] J. M. Molarius, et al., Surf. Coat. Technol. 33 117–132, (1987).
- [5] M.S. Wong, et al., J. Vac. Sci. Technol. A 11 1528 (1993).
- [6] G.A. Fontalvo et al., Surf. Coat. Technol. (2007).
- [7] Y. Azuma, et. al., J. Chem. Phys. 100, 4133–4155 (1994).
- [8] R. S. Ram. et. al., Journal of Molecular Spectroscopy 201, 267–279 (2000).
- [9] J.E.B. Randles, Discuss. Faraday Soc., 11, 1 (1947).
- [10] H. Schäfer, et. al. Corrosion Science, 953, 47 (2005).