

# Simulación computacional de la estructura FCC del CrN

## Computational simulation of the CrN - FCC structure

Recibido: 31-01-2013 Aceptado: 04-06-2013

ALEXANDER RUDEN MUÑOZ<sup>1</sup>

JUAN MANUEL GONZÁLEZ CARMONA<sup>2</sup>

ELISABET RESTREPO PARRA<sup>3</sup>

### Resumen

Se sintetizó el recubrimiento en capa delgada de CrN por la técnica de *Magnetron Sputtering* sobre un sustrato de silicio orientado en la dirección (111). Se analizó estructuralmente usando difracción de rayos X (XRD, por el término en inglés) y espectroscopia Raman, demostrando la fase cúbica para este material cerámico. Se utilizó la Teoría de Funcionales de Densidad (DFT, por el término en inglés) de la estructura cubica del CrN. A partir de simulación computacional, se observó la estabilidad por la suma de cargas de Mulliquen equivalente a cero y la hibridación de este compuesto con orbitales característicos *sp*, además de la identificación de la componente *p* del nitrógeno.

**Palabras clave:** Nitruro de cromo, Hibridación, Simulación computacional.

### Abstract

CrN thin films were synthesized via Magnetron Sputtering deposition technique on (111) oriented Silicon substrates. Coatings were analyzed by using X-ray Diffraction (XRD) and Raman spectroscopy, determining the cubic phase for the ceramic compound. Computational simulation of the CrN cubic crystallographic structure, performed by using Density Functional Theory (DFT), showed stability by the sum of Mulliquen charges equal to zero and compound hybridization with characteristic *sp* molecular orbitals and the identification of the *p* molecular orbital component from the nitrogen.

**Keywords:** CrN, Hybridization, Computational simulation.

### Introducción

Trabajos realizados sobre el CrN apuntan a aplicaciones en herramientas de corte y trabajo en caliente, pues las propiedades finales de este, como dureza, resistencia al desgaste y corrosión a altas temperaturas, son superiores, comparadas con revestimientos convencionales. Los recubrimientos de CrN tienen la capacidad de resistirse al desgaste por adhesión, picado y rozamiento metálico; el crecimiento del CrN a través de técnicas PVD maneja bajas temperaturas de síntesis, lo que disminuye la distorsión estructural de la lámina delgada y, además reduce los cambios dimensionales de los sustratos donde se sintetiza dicho cerámico (Barata *et al.*, 2001). Especialmente ofrecen mejor desempeño en herramientas

- 1 MSc. Candidato a Doctor en Ingeniería, énfasis en Materiales. Docente - investigador: Departamento de Matemáticas, Universidad Tecnológica de Pereira. e-mail: arudenm@utp.com. Teléfono: 3207945919
- 2 MSc. Candidato a Doctor en Ingeniería, énfasis en Materiales, Universidad del Valle. Investigador Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales RDAI. e-mail: juanmgonzalez@gmail.com. Teléfono: (2) 3212122
- 3 Ph.D. en Ingeniería, Profesora - Investigadora: Laboratorio de Física del Plasma, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. e-mail: erestrepopa@gmail.com Teléfono: 8879400 Ext 55821.

de conformado y dados, bajo altas cargas. Comparando con el TiN obtenido por PVD y algunos recubrimientos en multicapas producidos por CVD, posee mejor acabado superficial (Hones *et al.*, 1997). En cuanto sus propiedades mecánicas (dureza y módulo de elasticidad), éstas dependen directamente del contenido de nitrógeno en su estructura, específicamente, la dureza aumenta prácticamente en forma lineal con el contenido de nitrógeno, exceptuando el caso cuando la fase dominante es la fase hexagonal de esta aleación (Cr<sub>2</sub>N) (Albella, 2003). A pesar de que la fase Cr<sub>2</sub>N presenta altos valores de dureza, la mayoría de los autores que han estudiado sus propiedades coinciden en que los valores más altos se obtienen cuando la fase CrN cúbica es predominante; este mismo comportamiento es característico para el modulo de elasticidad (Greczynski *et al.*, 2010). El presente trabajo muestra el estudio a partir de la Teoría de Densidades Funcional (DFT) en su densidad de carga, potencial electrostático y orbitales moleculares, y corroborándolo con datos experimentales a través de la síntesis del compuesto CrN en su fase cúbica, usando la técnica de PVD Magnetron Sputtering Reactivo DC y su análisis estructural a partir de XRD y raman.

### Detalles experimentales

Usando métodos computacionales, con algoritmos electrodinámicos y mecánico-cuánticos, se simularon con el software GAUSSIAN 3 (Frisch *et al.*, 2001), estructuras moleculares del recubrimiento a discutir, en nuestro caso capas delgadas de nitruro de cromo (CrN) en fase cúbica, los cuales fueron depositados sobre silicio por la técnica de Magnetron Sputtering Reactivo DC.

**Método computacional.** Los métodos computacionales son la herramienta fundamental para determinar resultados, antes de generar experimentación de evaluación de materiales, dando aval a muchos fenómenos naturales, desde el punto de vista teórico (Muñoz *et al.*, 2007). El sistema GAUSSIAN 3 (licencia número PC21297755V-5229N) utilizó un porcentaje de memoria operativa de 6MW, soportado por una estación de trabajo HP dc7900 Small Form Factor, usa en general, la teoría variacional con ayuda de la teoría de perturbaciones, calculando así en forma aproximada los valores propios de la energía y las autofunciones del espectro discreto. El método Hartree – Fock de campo autosostenible (Nørskov *et al.*, 2000) calcula de forma ascendente o descendente las energías de los estados fundamentales de átomos con varios electrones. El método variacional supone un sistema no degenerado con energía  $E_1$ , que es la más baja de un sistema, con autofunción  $\varphi_1$ , obedeciendo al teorema de Ritz (Kittel, 2001), que afirma (ec. 1): Si  $H$  es operador hermítico, con espectro discreto y acotado inferiormente (ec. 2) y dado  $E$  un funcional, entonces:

$$E: \Psi \in F \rightarrow E\Psi = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (1)$$

De donde:

$$E\Psi \geq E_1 \quad \forall \Psi \in F \quad \text{por tanto } \Psi = \varphi_1 \quad (2)$$

Siendo  $\Psi$  las funciones de onda. La minimización de un funcional conduce a la búsqueda de los estados correspondientes de la energía  $H$ . Las aproximaciones de Hartree Fock conectan la simetría de intercambio de las funciones de onda del sistema de muchos fermiones, que interactúan de forma cualquiera. Cuando existe un conjunto de  $n$  fermiones, la descripción cuántica del Hamiltoniano (ec. 3) está dada por la expresión:

$$H = H(b_\alpha, b_\alpha^+) \quad (3)$$

Donde:  $b_\alpha$  y  $b_\alpha^+$  son los operadores aniquilación y creación de un sistema ortonormal completo. Encontrando las nuevas autofunciones del sistema dado por  $\Psi_0$  para la cual el valor de la energía sea mínimo (estado fundamental); para el resto de estados  $\Psi_n$  (ec. 4) se usan los operadores convencionales de aniquilación y creación ( $\hat{a}^+$ ), obteniendo:

$$\Psi_n = \hat{a}_n^+ \hat{a}_{n-1}^+ \dots \hat{a}_2^+ \hat{a}_1^+ \Psi_0 \quad (4)$$

Las definiciones mostradas anteriormente, son los cálculos que realiza el sistema software GAUSSIAN 3 para simular energía y funciones propias, cuya información relaciona: los estados vibracionales, densidad electrónica, distribución de potencial de acción electrostático (ecuación de Laplace y Poisson) y distribución electrónica de una organización de cargas; en este caso se simuló la molécula de CrN - FCC, determinando variables electrónicas anteriormente mencionadas. El tamaño de enlace correspondiente a la simulación de la unidad molecular (Figura 1) fue de 3.36 Å. El cálculo computacional tiene criterio de convergencia de funciones de estado, con valor de  $3 \cdot 10^{-12}$  unidades atómicas de energía (UAE).

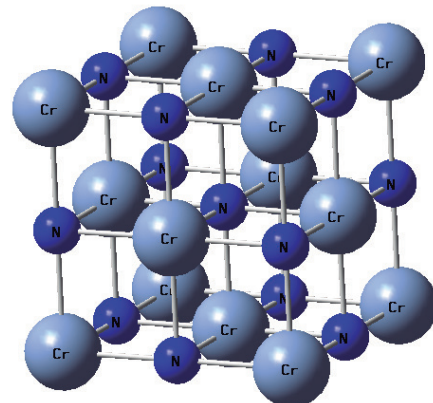


Figura 1. Estructura FCC del CrN a simular

### Síntesis del recubrimiento de CrN por Magnetron Sputtering

El recubrimiento CrN fue depositado a través de la técnica de PVD Magnetron Sputtering Reactivo en ambiente de nitrógeno, utilizando un sistema reactor AJA internacional ATC 1500, sobre un sustrato de Si con orientación cristalográfica (111) y sintetizado a partir de un blanco precursor de Cr (99.99% puro). El sustrato se sometió a limpieza manual con alcohol isopropílico y posteriormente con ultrasonido en ambiente de acetona durante 15 minutos, además de limpieza superficial con un proceso de pre-Sputtering en una atmósfera controlada de argón durante 20 minutos. En la Tabla 1, se muestran las condiciones de deposición de los recubrimientos que producen la fase cúbica del CrN, en este reactor con espesor de  $\sim 1.18 \mu\text{m}$  (Cuéllar *et al.*, 2008).

Se hizo una caracterización estructural con las técnicas de XRD y raman, con el fin de probar la fase FCC de este compuesto y su orientación preferencial; la medida de difracción se llevó a cabo en un difractómetro Rigaku Última III, con radiación  $\text{CuK}\alpha$  y longitud de onda  $\lambda = 0,1540 \text{ nm}$ , operado a  $40 \text{ kV}$  y  $44 \text{ mA}$ , con geometría  $\theta - 2\theta$ , en ángulos desde  $30$  hasta  $80^\circ$ ; se midieron las microdeformaciones ( $\xi$ ) y tamaño de cristalito (D) (área coherente de difracción) utilizando la ecuación de Scherrer (Watzig *et al.*, 1979) (Ecuación 5).

$$\beta^2 = (2\xi \tan\theta)^2 + \left(\frac{0.9\lambda}{D \cos\theta}\right)^2 + \beta_0^2 \quad (5)$$

Donde  $\beta$  es el ancho completo a mitad máxima de intensidad (Full Width at Half Maximum-FWHM),  $\lambda$  longitud de onda del haz de rayos X  $\text{CuK}\alpha$  y  $\beta_0$  parámetro de ensanchamiento instrumental del Difractómetro empleado. ( $0,03514^\circ$ ) Se utilizó espectroscopía raman, para detectar los modos de vibración del enlace entre el cromo y el nitrógeno, del compuesto en recubrimiento de CrN; para dicho análisis se contó con un equipo Nicolet Almega XR Dispersive Raman Spectrometer con resolución de  $1 \mu\text{m}$ .

### Resultados y discusión

Análisis computacionales usando Gaussian 3 de la estructura cristalina del CrN. La distribución de carga de la fase cúbica del CrN (Figura 2) muestra ser estable; sin embargo, los resultados indican que es probable la formación de óxidos, gracias a la gran cantidad de carga acumulada en los átomos de nitrógeno.

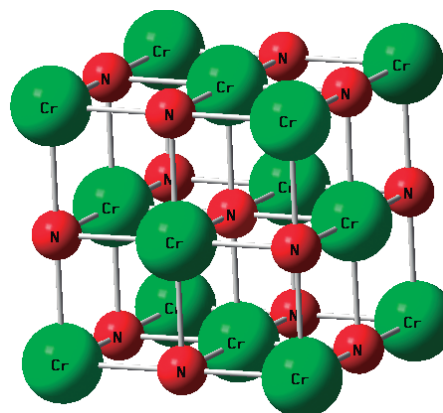


Figura 2. Distribución de carga para la estructura FCC-CrN

Por otro lado, no existe creación o destrucción de enlaces y el compuesto, como tal, debe presentar alta estabilidad química con potenciales de oxidación altos. También se observa la no presencia de enlaces metálicos  $\text{Cr} - \text{Cr}$ , de tal forma que no pueden coexistir ambas fases,  $\text{Cr} - \text{CrN}$ . Por esta razón, las propiedades mecánicas del recubrimiento dependen directamente de la presencia de la fase cúbica del nitruro, ya que el sistema de dislocaciones anclados es alto, por la texturización de la estructura FCC en la orientación (111) (Ruden, 2011). En la Figura 3 se muestra la densidad total de carga electrónica; esta superficie de respuesta es continua y presenta alta polarización en las caras de la celda, debido a la alta interacción y al tipo de enlace que posee la estructura. Además, existen regiones en las cuales la probabilidad de encontrar electrones es media.

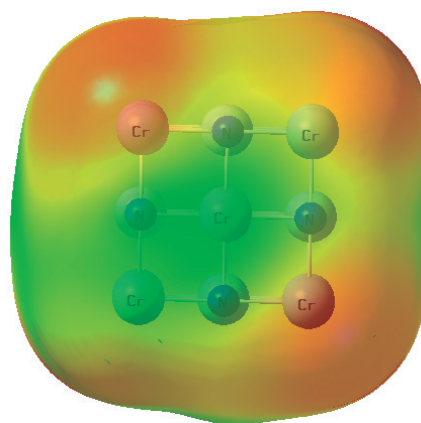
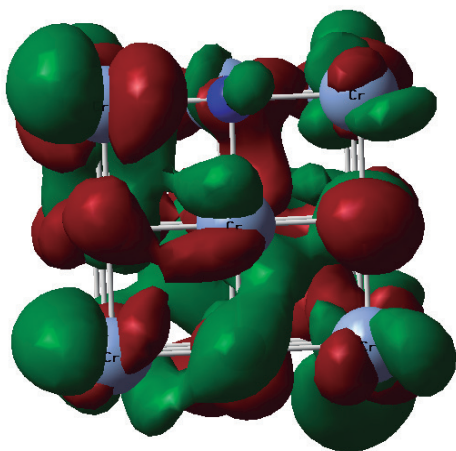


Figura 3. Densidad de carga para la estructura FCC - CrN

Tabla 1. Condiciones de síntesis del recubrimiento de CrN

Presión de trabajo (Pa)	Densidad de potencia ( $\text{W}/\text{cm}^2$ )	Flujo de Argón (sccm)	Flujo de Nitrógeno (sccm)	Voltaje de polarización (voltios)	Temperatura del sustrato ( $^\circ\text{C}$ )
0.7	5	10	1.5	-100	200

Sin embargo, en conjunto, la estructura presenta una celda cristalina eléctricamente neutra; en sus esquinas se observan los puntos más electronegativos de la red, que son los más reactivos y facilitan el crecimiento cúbico, hecho reportado en la literatura (Yongqing *et al.*, 1998); (Jyh-Wei, *et al.*, 2006) y corroborado experimentalmente en este trabajo a través de los patrones XRD. En la Figura 4, en la parte frontal, se observa la hibridación molecular del cromo, con la forma característica de los orbitales *sp*, además de los orbitales moleculares del nitrógeno, con la geometría particular de los orbitales *p*, en los que se identifica una interacción entre ambos orbitales, aunque su forma no se ve afectada drásticamente y es posibilitada por la ubicación espacial del orbital *sp* con respecto a la del orbital *p* del nitrógeno.



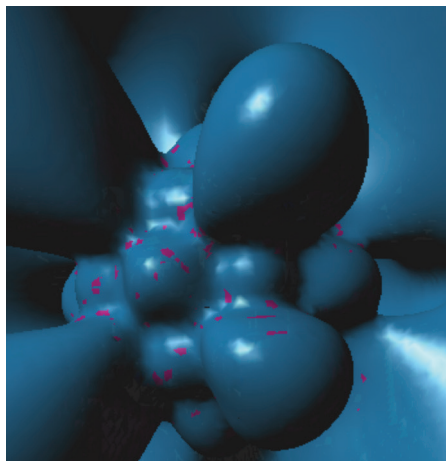
**Figura 4.** Orbitales moleculares del CrN s para el CrN – FCC

Es posible observar que los orbitales del nitrógeno no se encuentran completos, esto puede ser causado por efectos de borde, al realizar el cálculo solo en una unidad cristalográfica; es necesario tener en cuenta que la celda es geoméricamente ideal y no presenta imperfecciones como tensiones internas. Para llevar a cabo las simulaciones se crea un potencial dado por una distribución localizada de carga, que está descrita por una densidad  $\rho(r')d^3 r'$ , diferente de cero. Este potencial se puede desarrollar en términos de los armónicos esféricos ( $Y_{lm}$ ) en el interior de cierta distribución con centro en el origen (Ecuación 6 y Ecuación 7).

$$v(x) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} q_{ml} \frac{Y_{ml}(\theta,\varphi)}{r^{l+1}} \quad (6)$$

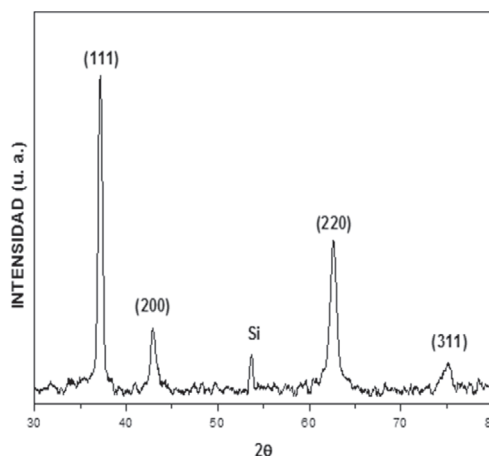
$$q_{ml} = \int Y_{lm}^*(\theta', \varphi') r'^l \rho(r') d^3 r' \quad (7)$$

En el potencial de la Figura 5 se observa la estabilidad del sistema. La superficie es cuasi-cerrada y las aproximaciones primaria y secundaria no coinciden (se encuentran en extremos opuestos del sistema), de manera que la molécula requiere de energía (temperatura) para reaccionar.



**Figura 5.** Distribución del potencial electrostático de la estructura cristalina para el CrN – FCC

**Análisis estructural XRD del CrN.** A través de difracción de rayos X (XRD), se demuestra la formación estructural del compuesto Cr-N, depositado sobre sustratos de Si, donde el patrón está constituido por las orientaciones de la fase cúbica. La Figura 6 muestra las orientaciones (111), (220), (200), (311) y (222), características de la fase FCC del CrN, cuando se deposita a las condiciones de Sputtering con gas reactivo nitrógeno, descrito en los detalles experimentales. El patrón de difracción permite observar una orientación preferencial en la dirección (111), característica de la fase  $\alpha$ -CrN (Hones *et al.*, 2007) (Barata *et al.*, 2001) (Han *et al.*, 2003).



**Figura 6.** Patrón de difracción del CrN – FCC, sintetizado por Magnetron Sputtering sobre un sustrato de silicio

De igual manera se observa un pico en ángulo de difracción aproximado de  $54^\circ$ , correspondiente al sustrato de silicio. Los valores reportados están en concordancia con la base de datos de Estructuras Cristalinas – ICSD (ICSD). La Figura 7 presenta el ajuste del FWHM para el CrN con error que no supera el 5% de la medición total de los parámetros, con su desviación estándar para el cálculo de  $\xi$  y D.

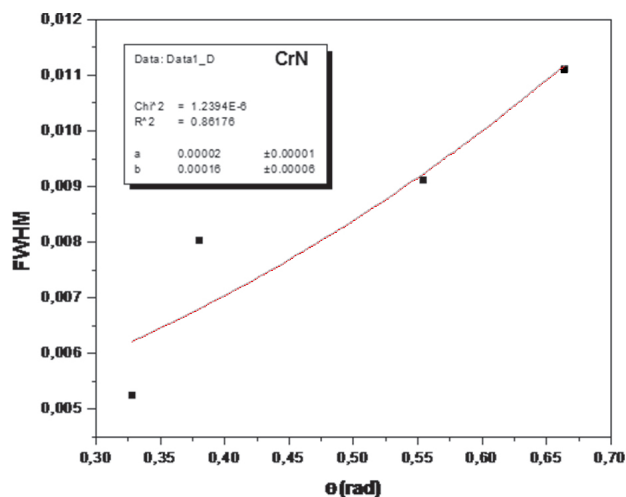


Figura 7. FWHM para los recubrimientos de CrN.

Usando el ajuste del FWHM y la ecuación de Scherrer se obtuvo un valor de microdeformación ( $\xi$ ) de  $1,05 \times 10^{-7} \pm 5,3 \times 10^{-9} \text{ mm/mm}$  y  $86,65 \pm 2,31 \text{ nm}$  para el tamaño de cristalito (D). Respecto a la microdeformación al CrN, L. Cunha y colaboradores muestran de valores  $1,93 \times 10^{-7} \text{ mm/mm}$  cuando los recubrimientos son depositados por las técnicas Magnetron Sputtering RF y DC (Cunha *et al.*, 1999). El recubrimiento sintetizado posee microdeformaciones con valores inferiores a los reportados en la literatura, lo que permite obtener estructuras texturizadas y homogéneas (Cunha *et al.*, 1999) (González, 2007).

**Espectroscopia raman.** En la Figura 8 se muestra un espectro raman para los recubrimientos de CrN sintetizados por Magnetron Sputtering sobre sustratos de silicio; las vibraciones en el rango de frecuencias entre 200 y 400  $\text{cm}^{-1}$  –frecuencias acústicas– se deben principalmente a la oscilación de los enlaces de los átomos metálicos Cr - Cr, que se pueden encontrar en la estructura del CrN. Por otro lado, hay un rango típicamente entre 400 y 650  $\text{cm}^{-1}$ , el cual corresponde a la vibración de átomos no metálicos;

el espectro muestra bandas que corresponden a los valores reportados en la literatura, lo que confirma la presencia de la fase cúbica del CrN, ya que esta se halla dentro de los rangos establecidos para vibraciones acústicas de moléculas metálicas y no metálicas (Barata *et al.*, 2001).

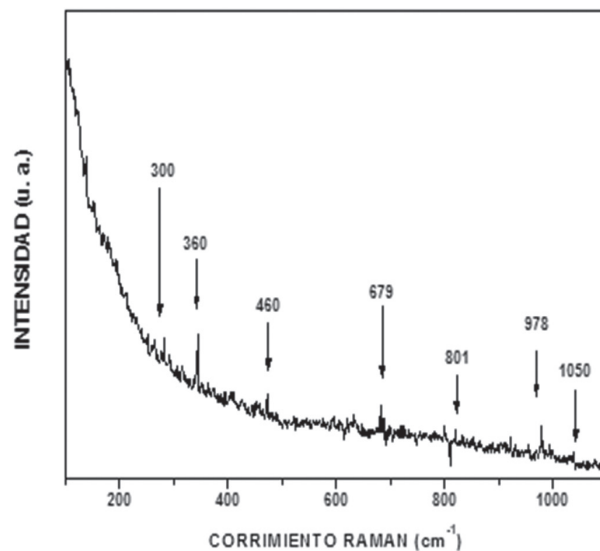


Figura 8. Espectro raman para el recubrimiento de CrN

## Conclusiones

Usando análisis computacional GAUSSIAN y la Teoría de Funcionales de Densidad-DFT, se observó la distribución electrónica de la red cristalina del CrN, donde se muestra la no pertinencia probabilística de los enlaces Cr-Cr y Cr-CrN, para que el compuesto Cr-N tenga energía de formación estructural mínima; además, existe polarización de carga debida a la interacción y el tipo de enlace estructural, que posibilita la formación de óxidos en la estructura cristalina del Cr-N y que genera pasivación a diferentes clases de ambientes. A partir de patrones XRD, se muestra la fase cúbica del compuesto, cuando se sintetizó por Magnetron Sputtering, donde se observan las orientaciones preferenciales (111), (200), (220) y (311). La espectroscopia Raman apoya los análisis de XRD que muestra la presencia del CrN, por la ubicación de las bandas dentro del rango de vibración de las frecuencias acústicas de moléculas no metálicas entre 400 y 650  $\text{cm}^{-1}$ .

## Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales de la Universidad del Valle, por su colaboración en las medidas realizadas en este trabajo.

## Referencias

- ALBELLA, J. M. (Editor). Láminas Delgadas y Recubrimientos. Preparación, Propiedades y Aplicaciones, Madrid 2003.
- BARATA, A.; CUNHA, L.; MOURA, C. Characterisation of Chromium Nitride Films Produced by PVD Techniques, *Thin Solid Films* 398-399 (2001) 501-506.
- CUÉLLAR, C.; SEQUEDA, F.; RUDEN, A.; RESTREPO, J. Análisis estructural, químico y tribológico de recubrimientos de CrN depositados sobre aceros de uso industrial con la técnica de pulverización catódica reactiva *El Hombre y la Máquina* No. 32 • Enero-Junio de 2009; pp 132-141.
- CUELLAR, J.; Neira, A.; CORREA, F.; RUDEN, A.; and SEQUEDA, F. Structural and Tribological Properties of Chromium Nitride - CrN<sub>x</sub> Films on H-13 Tool Steels Produced by DC-Reactive Magnetron Sputtering. *Rev. Society of Vacuum Coaters*. 51; 2008 p. 678-683.
- CUNHA, L.; ANDRITSCHKY, M.; PISCHOW, K.; WANG, Z.. Microstructure of CrN coatings Produced by PVD Technique. *Thin Solid Films* 355-376, (1999); p.465-471
- FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A. and POPLE, J. A. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001.
- GRECZYNSKI, G.; JENSEN, J.; BÖHLMARK, J. ; HULTMAN, L. Microstructure control of CrN<sub>x</sub> films during high power impulse magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology* 205 (2010) 118-130.
- GONZÁLEZ, J. M.. Producción de películas de nitruro de titanio aluminio vanadio (TiAlVN) variando la temperatura del sustrato por la técnica PAPVD. Tesis de maestría Universidad Nacional de Colombia. 2007.
- HAN, Z.; TIAN, J.; LAI, Q.; YU, X.; LI, G. Effect of N<sub>2</sub> Partial Pressure on the Microstructure and Mechanical Properties of Magnetron Sputtered CrN<sub>x</sub> Films. *Surface and Coatings Technology*, 162 (2003); p 189-193.
- HONES, P.; SANJINES, R.; LEVY, F. Characterization of Sputter-Deposited Chromium Nitride Thin Films for Hard Coatings, *Surface and Coatings Technology*, 94-95 (1997) 398-402.
- ICSD Inorganic Cristal Structure Data Base (ICSD) Fiz karlsruhe
- JYH-WEI LEE, SHIH-KANG Tien, YU-CHU Kuo, CHIH-MING, Chen. The mechanical properties evaluation of the CrN coatings deposited by the pulsed DC reactive magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology* 200 (2006); p. 3330 - 3335.
- MUÑOZ, A. M.; LÓPEZ, J. F.; RUDEN, A.; DEVIA, D.M.; BENAVIDES, V. J.. GONZÁLEZ, J. M; DEVIA, A. Descripción de Celdas FCC para Películas Delgadas de TiAlN por Métodos Computacionales. *Revista Colombiana de Física*, vol. 39, no. 1, 2007; p.139 - 142
- NØRSKOV, J. K.; BLIGAARD, T.; ROSSMEISL, J.; CHRISTENSEN, C. H. Towards the computational design of solid catalysts. *Nature Chem*. (2000) p 1- 37.
- RUDEN, A. Análisis Estructural, Superficial y Tribológico: Recubrimientos de Nitruro de Cromo (CrN) Sintetizado por Magnetron Sputtering Reactivo DC. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. 2011
- WATZIG, W. Westmejer. Determination of the Average FWHM in Background free spectra. *Nuclear instruments and methods*. 159 2-3 (1979); 547-551
- YONGQING FU, XIAODONG, Zhu; BIN TANG, XINFANG Hu; JIAWEN He; KEWEI Xu; BATCHELOR, A.W. Development and characterization of CrN films by ion beam enhanced deposition for improved wear resistance. *Wear* 217 (1998); p. 159-166.

Nos emociona  
cuando lo que  
llevamos  
emociona

[www.4-72.com.co](http://www.4-72.com.co)

472  
¡Es tu correo!