



Multicapas VN/TiN, CrN/TiN y MnN/TiN, nuevos materiales para recubrimientos duros: un estudio AB initio

VN/TiN, CrN/TiN and MnN/TiN multilayers, new materials for hard coatings: AB initio study

Gladys Casiano Jiménez¹, Isabel Escobar Elizalde², Miguel J. Espitia Rico³

Fecha de recepción: 30 de febrero de 2017

Fecha de aceptación: 28 de septiembre de 2017

Cómo citar: Casiano J., G.; Escobar E., I. y Espitia R., M.J. (2017). Multicapas VN/TiN, CrN/TiN y MnN/TiN, nuevos materiales para recubrimientos duros: un estudio AB initio. *Tecnura*, 21(54), 52-58. <https://doi.org/10.14483/22487638.9218>

RESUMEN

Contexto: En este trabajo se realizó un estudio *ab initio* de las propiedades estructurales y electrónicas de las multicapas VN/TiN, CrN/TiN y MnN/TiN en la estructura cloruro de sodio (NaCl).

Metodología: Los cálculos computacionales se ejecutaron con el código *Quantum ESPRESSO*, utilizando el método del pseudopotencial.

Resultados: Los resultados de las propiedades estructurales revelan que el módulo de volumen de las multicapas VN/TiN, CrN/TiN y MnN/TiN es mayor que el de los compuestos binarios TiN, VN, CrN y MnN. Además, los resultados de la densidad de estados muestran que las multicapas poseen un comportamiento ferromagnético determinado por los estados híbridos V-3d, Cr-3d, Mn-3d y los estados N-2p y Ti-3d que atraviesan el nivel de Fermi.

Conclusiones: Las multicapas poseen mayor dureza que los compuestos binarios individuales. Por otro lado, estas multicapas pueden ser potencialmente usadas en recubrimientos duros, en dispositivos que deban funcionar a altas temperaturas y a altas potencias.

Palabras clave: Multicapas, Materiales ultraduros, Propiedades estructurales, Propiedades electrónicas.

ABSTRACT

Context: This paper presents an *ab initio* study of the structural and electronic properties of the multilayers VN / TiN, CrN / TiN and MnN / TiN was carried out in the structure sodium chloride (NaCl).

Methods: Computational calculations were executed with the Quantum ESPRESSO code, using the pseudo-potential method.

Results: The results of the structural properties reveal that the volume modulus of the multilayers VN/TiN, CrN/TiN and MnN/TiN is greater than that of the binary compounds TiN, VN, CrN and MnN. In addition, the results of the density of states show that the multilayers have a ferromagnetic behavior determined by the hybrid states V-3d, Cr-3d, Mn-3d and the N-2p, and Ti-3d states that cross the Fermi level.

Conclusions: Multilayers have greater hardness than individual binary compounds. On the other hand, these multilayers can be potentially used in hard coatings, in devices that must operate at high temperatures and at high power.

Keywords: Multilayers, Ultra-hard materials, Structural properties, Electronic properties.

1 Licenciada en Física, magíster en Ciencias Física, doctora en Física. Docente de la Universidad de Córdoba. Montería, Colombia. Contacto: grcasianoj@unicor.edu.co

2 Ingeniera industrial, magíster en Gestión Ambiental. Docente de la Universidad Distrital Francisco José de Caldas. Bogotá, Colombia. Contacto: iescobar@udistrital.edu.co

3 Licenciado en Física, magíster en Ciencias Física, doctor en Ciencias Física. Docente de la Universidad Distrital Francisco José de Caldas. Bogotá, Colombia. Contacto: mespitiar@udistrital.edu.co

INTRODUCCIÓN

En los últimos años ha existido un gran interés en el desarrollo de nuevos y mejores materiales ultra duros; derivado, no solo por su importancia tecnológica y sus potenciales aplicaciones, sino también por la búsqueda de la comprensión de los mecanismos responsables de su extrema dureza. Dentro de esta nueva clasificación de materiales ultraduros, las multicapas de nitruros de metales de transición han llamado la atención de diversos grupos de investigación, debido a sus extraordinarias propiedades físicas y químicas como: elevado punto de fusión, alta dureza, alta resistencia al desgaste, la oxidación y la corrosión, buena conductividad eléctrica y, en algunos casos, propiedades ferromagnéticas (Chawla, Holec y Mayrhofer, 2013; Freeman y Stampfl, 2012; Lin *et al.*, 2009). Estudios experimentales han demostrado que las multicapas fabricadas con nitruros de metales de transición poseen durezas que superan la de los compuestos binarios que las constituyen. Esto ha sido encontrado en las multicapas VN/AlN (Park y Ba, 2008), AlN/TiN (Kim, Li, Marks y Barnett, 2008), NbN/TiN, MoN/TiN y TaN/TiN (Nordin, Larsson y Hogmark, 2000), crecidas por magnetron sputtering. Las razones por las cuales las multicapas de nitruros de metales de transición poseen altas durezas todavía no son completamente claras. En este punto los cálculos teóricos desempeñan un papel importante porque a partir de ellos se pueden construir modelos que permiten un mayor entendimiento de las propiedades físicas de los nuevos materiales. Por esta razón, en este artículo realizamos un estudio mediante DFT de las propiedades estructurales y electrónicas de las multicapas de nitruros de metales de transición VN/TiN, CrN/TiN y MnN/TiN con el fin de caracterizarlas estructural y electrónicamente y de explicar el origen de su dureza.

MÉTODO COMPUTACIONAL

Los cálculos *ab initio* de la energía total se ejecutaron en el marco de la teoría del funcional de la

densidad (DFT, por su sigla en inglés) (Garzón y Martínez, 2005), como está implementado en el código computacional *Quantum ESPRESSO* (Gianozzi y Baroni, 2009). Los efectos de intercambio y correlación entre los electrones se incluyeron mediante la aproximación gradiente generalizado (GGA-PBE, por su sigla en inglés). Las ecuaciones de Kohn-Sham se resuelven con una base de ondas planas y usando pseudopotenciales ultrasuaves para los átomos de titanio, vanadio, cromo, manganeso y nitrógeno. Para las ondas planas se toma una energía de corte de 40 Ry, mientras que para la densidad de carga se utiliza un corte de 400 Ry. Se usa una malla de k-puntos de $6 \times 6 \times 4$ para la primera zona de Brillouin, empleando el esquema especial de Monkhorst-Pack. Los cálculos se realizan con espín polarizado debido a la presencia de los átomos de V, Cr y Mn en las multicapas. El proceso de relajación estructural finaliza cuando la magnitud de la fuerza que actúa sobre cada átomo sea de $1 \text{ mRy}/\text{Å}$ y la convergencia en la energía sea del orden de 10^{-4} Ry.

Para calcular la constante de red, la energía de cohesión y el módulo de volumen de cada multicapa, los valores calculados se ajustan con la ecuación de estado de Murnaghan, ecuación (1).

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (1)$$

Donde: E_0 es la energía de cohesión, B_0 es el módulo de volumen, su primera derivada es B'_0 y V_0 es volumen de equilibrio de la celda de la celda unitaria.

RESULTADOS

Propiedades estructurales

Las multicapas 1×1 - (VN/TiN, CrN/TiN y MnN/TiN) se modelaron en la estructura NaCl intercalando una capa de VN (CrN, MnN) y una capa de TiN a lo largo de eje z. La figura 1 muestra la estructura cristalina de cada multicapa obtenida después de

la relajación estructural. Se encontró que las multicapas cristalizan en una estructura tetragonal con grupo espacial 123 (P4/mmm).

Para obtener los parámetros estructurales, como: la constante de red (a_0), el volumen de equilibrio (V_0), el módulo de volumen (B_0) y la energía de cohesión (E_0) de los compuestos binarios TiN, VN, CrN y MnN y de las tres multicapas VN/TiN, CrN/TiN y MnN/TiN, se calculó la energía de cohesión como una función del volumen, los valores calculados se ajustaron a la ecuación de estado de Murnaghan. La figura 2 muestra las curvas

energía-volumen de las multicapas VN/TiN, CrN/TiN y MnN/TiN.

La figura 2 muestra que la estructura NaCl es una fase estable o metaestable para cada una de las multicapas, debido a que cada curva posee un valor mínimo de energía.

La tabla 1 muestra los valores de la constante de red, el módulo de volumen, el volumen de equilibrio y la energía de cohesión de los compuestos binarios, calculados en este trabajo y valores teóricos y experimentales reportados por otros autores.

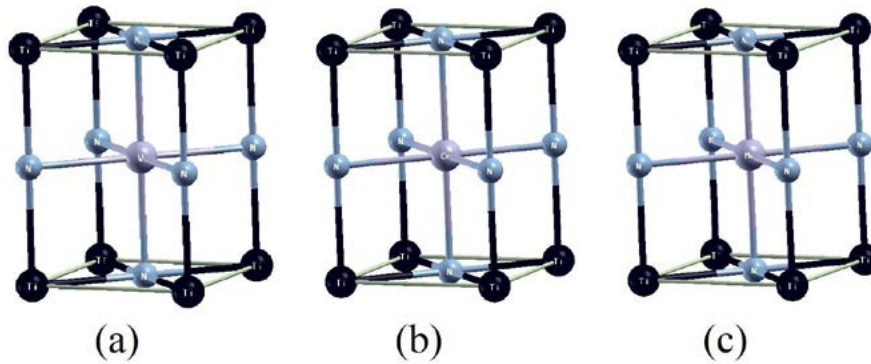


Figura 1. Celdas unitarias de las multicapas (a) VN/TiN, (b) CrN/TiN y (c) MnN/TiN obtenidas después de la relajación estructural

Fuente: elaboración propia.

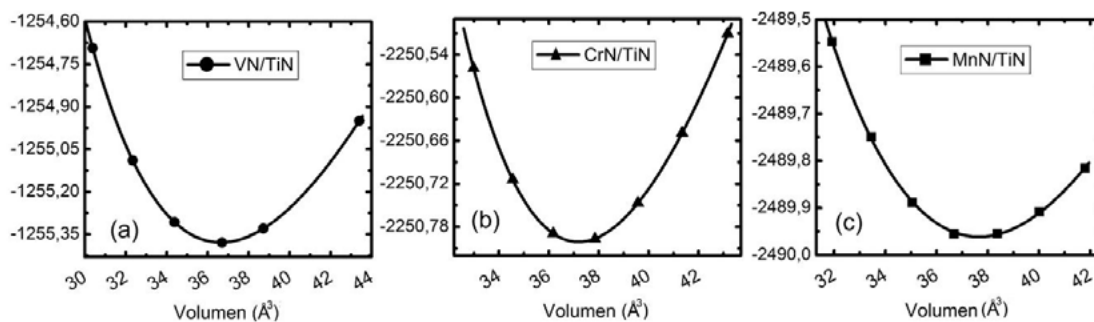


Figura 2

Figura 2. Energía total en función del volumen para las multicapas (a) VN/TiN, (b) CrN/TiN y (c) MnN/TiN. Los puntos son los valores calculados y la curva continua es el ajuste a Murnaghan

Fuente: elaboración propia.

Tabla 1. Parámetros estructurales de los compuestos TiN, VN, CrN y MnN

Compuesto	a_0 [Å]	V_0 [Å ³]	B_0 [GPa]	E_0 [eV]
TiN	4,242	19,189	272,74	- 1861,439
	4,250 ^a	-	277,20 ^a	-
	4,247 ^b	-	288,00 ^b	-
VN	4,122	17,521	304,90	- 1298,579
	4,129 ^c	-	306,10 ^c	-
	4,140 ^b	-	305,3 ^d	-
CrN	4,150	18,392	202,20	- 2640,185
	4,140 ^e	-	204,15 ^f	-
MnN	4,268	19,695	289,50	- 3118,353
	4,256 ^g	-	291,00 ^c	-

Fuente: elaboración propia, a partir de a) Casiano *et al.* (2014). b) Stampfl, Mannstadt, Asahi y Freeman (2001). c) Espitia, Casiano y Ortega (2014). d) González, López y Rodríguez (2007). e) Povstugar, Choi y Darius (2013). f) López, Ortega y Casiano (2009). g) Suzuki *et al.* (2000).

Como se observa en la tabla 1, los valores de las constantes de red de los compuestos binarios calculadas en este trabajo concuerdan bastante con los valores reportados en la literatura, debido a que difieren en menos del 1 %. Adicionalmente, los valores de los módulos de volumen están en acuerdo con los reportados por otros autores, siendo la máxima discrepancia de 5,29 % para el TiN, 0,4 % para el VN y 0,51 % para el MnN.

En la tabla 2 se listan los valores de los parámetros estructurales y el momento magnético por celda de las multicapas VN/TiN, CrN/TiN y MnN/TiN en la estructura NaCl calculados en este trabajo.

Se observa que los valores calculados de las constantes de red de las tres multicapas son cercanas al mismo valor de 3,0 Å, esto puede atribuirse a la pequeña diferencia entre los radios atómicos de los iones de V (1,34 Å), Cr (1,27 Å) y Mn (1,26 Å). Adicionalmente, los valores de los módulos de volumen de las multicapas VN/TiN, CrN/TiN y MnN/TiN son altos, 338,50 GPa; 329,25 GPa, y 323,51 GPa, respectivamente. Estos valores son mayores que los módulos de volumen de los compuestos binarios individuales TiN, VN, CrN y MnN mostrados en la tabla 1. Este resultado indica que las multicapas VN/TiN, CrN/TiN y MnN/TiN poseen mayor rigidez que los compuestos binarios; por tanto, estas multicapas pueden presentar un mejor desempeño en recubrimientos duros que los compuestos binarios que las forman. Además, debido a su alta rigidez pueden ser potencialmente usadas en dispositivos que deban funcionar a altas potencias, altas frecuencias y elevadas temperaturas.

Propiedades electrónicas

Las constantes de red teóricas mostradas en la tabla 2 se usaron para calcular la densidad de estado DOS a lo largo de los caminos de alta simetría en el volumen irreducible en la primera zona de Brillouin de las multicapas VN/TiN, CrN/TiN y MnN/TiN. La figura 3 muestra la densidad de estado total (TDOS) y de los orbitales que más construyen cerca del nivel de Fermi (densidad de estados parcial PDOS) de las multicapas en la estructura NaCl.

Tabla 2. Parámetros estructurales de las multicapas VN/TiN, CrN/TiN y MnN/TiN

Multicapa	a_0 [Å]	c/a	V_0 [Å ³]	B_0 [GPa]	E_0 [eV]	μ (μ_B /celda)
VN/TiN	3,000	1,414	37,655	338,50	- 1255,378	1,10
CrN/TiN	2,990	1,412	37,190	329,25	- 2250,801	2,80
MnN/TiN	2,971	1,411	36,645	323,51	- 2489,961	3,40

Fuente: elaboración propia.

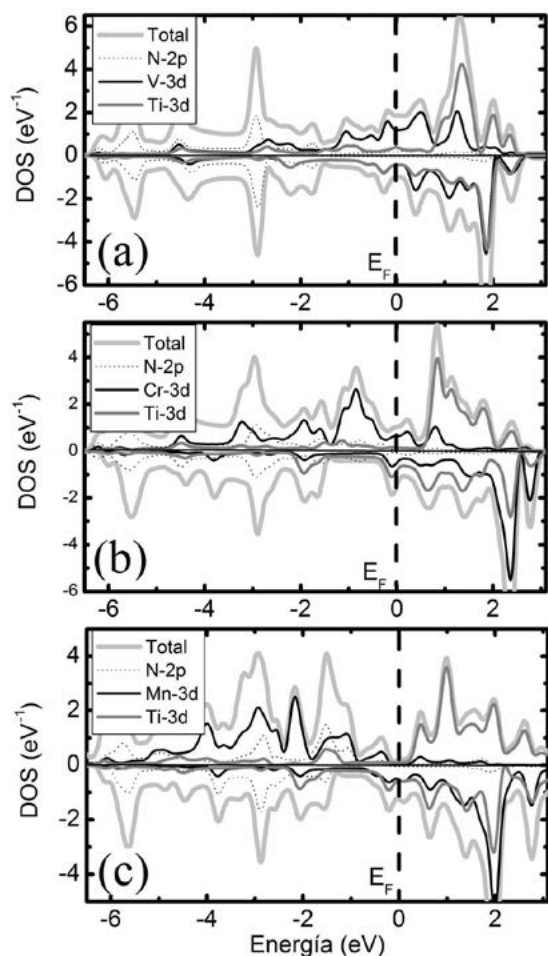


Figura 3. Densidad de estado total y parcial de las multicapas. a) VN/TiN; b) CrN/TiN, y c) MnN/TiN

Fuente: elaboración propia.

Las multicapas poseen un comportamiento conductor, debido a que en la banda de valencia cerca del nivel de Fermi tanto la densidad de espín mayoritario (espín arriba) como la densidad de espín minoritario (espín abajo) son metálicas; es decir, ambos canales de espín atraviesan en nivel de Fermi. El carácter metálico de cada multicapa está determinado por los estados 3d-V (3d-Cr y 3d-Mn) en mayor contribución y por los estados 3d-Ti y 2p-N en menor contribución. Las multicapas VN/TiN, CrN/TiN y MnN/TiN presentan propiedades ferromagnéticas con momentos magnéticos de

1,10 μ_B , 2,80 μ_B y 3,40 μ_B por celda, respectivamente. Con el fin de entender el mecanismo que estabiliza el estado ferromagnético en cada multicapa se calcula contribución da cada átomo al momento magnético total. Para la multicapa VN/TiN se encontró que la principal contribución al momento magnético (0,85 μ_B) proviene del orbital 3d-V, mientras que los átomos de N y el átomo de Ti contribuyen con una pequeña parte al momento magnético total 0,17 μ_B y 0,07 μ_B , respectivamente. Para multicapa CrN/TiN la contribución es de 2,53 μ_B para el átomo de Cr y de 0,19 μ_B y 0,08 μ_B para los átomos de N y Ti, respectivamente. Mientras que para la multicapa MnN/TiN la contribución del átomo de Mn es de 3,13 μ_B y es de 0,171 μ_B y 0,085 μ_B para los átomos de N y Ti, respectivamente. Estos resultados indican que, en cada multicapa la principal contribución al momento magnético total proviene de los estados 3d de los átomos de V, Cr y Mn. Por tanto, los átomos de metales de transición V, Cr y Mn inducen una magnetización finita en los átomos vecinos de N y Ti, lo cual se ve reflejado en la hibridación de los estados 3d-V (3d-Cr, 3d-Mn) y los estados 2p-N y 3d-Ti. En consecuencia, la hibridación 2p-3d es la responsable del acople ferromagnético en las multicapas.

Adicionalmente, en cada multicapa la hibridación entre los estados metálicos 3d-V (3d-Cr, 3d-Mn) y los estados no metálicos 2p-N que atraviesan el nivel de Fermi, resultan en un fuerte enlace covalente responsables de la alta rigidez de las multicapas (Jhi, Ihm, Louie y Cohen, 2000; Vargas, Báez y Espitia, 2015), y por tanto son los responsables de la alta dureza de las multicapas.

CONCLUSIONES

En este trabajo mediante estudios por primeros principios se calcularon las propiedades estructurales y electrónicas de las multicapas VN/TiN, CrN/TiN y MnN/TiN. Se encontró que los módulos de volumen de las multicapas son mayores que los módulos de los compuestos binarios individuales

TiN, VN, CrN y MnN que las forman, por tanto las multicapas son más rígidas y en consecuencia son excelentes candidatas para aplicaciones en recubrimientos duros y en dispositivos que deban trabajar altas temperaturas y altas potencias. El análisis de la densidad de estados muestra que las multicapas VN/TiN, CrN/TiN y MnN/TiN poseen un comportamiento metálico con momentos magnéticos de $1,1 \mu_B$, $2,8 \mu_B$ y $3,4 \mu_B$ respectivamente. Las propiedades magnéticas provienen de la hibridación entre los estados 3d-V (3d-Cr, 3d-Mn) en mayor contribución y los estados 2p-N y 3d-Ti en menor proporción. Por último, la dureza de las multicapas proviene de los enlaces covalentes entre los estados metálicos 3d-V (3d-Cr, 3d-Mn) y los estados no metálicos 2p-N.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la División de Investigaciones de la Universidad de Córdoba DIUC por la financiación de esta investigación.

REFERENCIAS

- Casiano J., G., Ortega, C., Espriella V., N., Sánchez, L. y Espitia, M. (2014). Comparative study TiC/TiN and TiN/CN multilayers. *DYNA*, 81(188), 160-165.
- Chawla, V., Holec, D. y Mayrhofer, P.H. (2013). Stabilization criteria for cubic AlN in TiN/AlN and CrN/AlN bi-layer systems. *Journal Physics D: Applied Physics*, 46(4), 045305. doi:10.1088/0022-3727/46/4/045305
- Espitia R., M., Casiano J., G. y Ortega, C. (2014). Computational of the electronic and magnetic properties of 1x1-MN/GaN (M = V, Cr and Mn) multilayers. *International Journal of Physical Science*, 9(24), 538-544.
- Freeman, A.J. y Stampfl, C. (2012). Structure and stability of transition metal nitride interfaces from first-principles AlN/VN and AlN/TiN. *Applied Surface Science*, 258, 5638-5645. doi:10.1016/j.apsusc.2012.02.046
- Garzón, G.A.R. y Martínez, J.R. (abril de 2005). YInN: nueva perspectiva. Estudio de sus propiedades estructurales y electrónicas desde primeros principios. *Tecnura*, 8(16), 1-14.
- Giannozzi, P. y Baroni, S. (2009). Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal Physics: Condensed Matter*, 21, 395502. doi:10.1088/0953-8984/21/39/395502
- González, R., López, W. y Rodríguez, J. (2007). Estudio ab initio de las propiedades estructurales y electrónicas del nitruro de vanadio VN. *Revista Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 17(1), 23-33.
- Jhi, H., Ihm, J., Louie, S. y Cohen, M.L. (2000). Electronic mechanism of hardness enhancement in transition-metal carbonitrides. *Nature*, 399, 132-134.
- Kim, I.W., Li, Q., Marks, L.D. y Barnett, S.A. (2008). Critical thickness for transformation of epitaxially stabilized cubic AlN. *Appl. Phys. Lett.*, 78, 892.
- Lin, J., Moore, J.J., Mishra, B., Pinkas, M. y Sproul, W.D. (2009). Nano-structured CrN/AlN multilayer coatings synthesized by pulsed closed field unbalanced magnetron sputtering. *Surface & Coatings Technology*, 204(6-7), 936-940. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.04.013
- Lopez, W., Ortega, C. y Casiano, J. (2009). Estabilidad Relativa del compuesto CrN. *Revista Colombiana de Física*, 41(3), 580-583.
- Nordin, M., Larsson, M. y Hogmark, S. (2000). Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN, TiN/MoN, TiN/NbN and TiN/TaN coatings on cemented carbide. *Surface and Coatings Technology*, 106(2), 234-241. doi:10.1016/S0257-8972(98)00544-1
- Park, J.K. y Ba, Y.J. (2008). Increase of hardness and oxidation resistance of VN coating by nanoscale multilayered structurization with AlN. *Materials Letters*, 62(16), 2528-2530. doi:10.1016/j.matlet.2007.12.040
- Povstugar, I., Choi, P.P. y Darius T., J.P. (2013). Interface-directed spinodal decomposition in TiAlN/CrN multilayer hard coatings studied by atom probe tomography. *Acta Materialia*, 61, 7534-7542.

Stampfl, C., Mannstadt, W., Asahi, R. y Freeman, J. (2001). Electronic structure and physical properties of early transition metal mononitrides: Density functional theory LDA, GGA, and screened-exchange LDA FLAPW calculations. *Physical Review B*, 63, 55106.

Suzuki, K., Kaneko, T., Yoshida, H., Obi, Y. y Fujimori, H. (2000). Crystal structure and magnetic properties

of the compound MnN. *Journal of Alloys and Compounds*, 306(2), 66-71.

Vargas, C., Báez, R. y Espitia Rico, M. (2015). Half-metallic ferromagnetism of $Zn_xMn_{1-x}O$ compounds: A first-principles study. *Computational Condensed Matter*, 4, 1-5. doi:10.1016/j.cocom.2015.04.001

