

## ANALISIS COMPUTACIONAL DE PELÍCULAS DE TiAlN EN UN SISTEMA CRISTALINO FCC

A. M. Muñoz, J. F. López, D. M Devia, V. J. Benavides, J.  
M. González, A. Devia<sup>a</sup>

Laboratorio de Física del Plasma

Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales A.A 127

### Resumen

Celdas del tipo cúbica centrada en las caras (FCC) para el compuesto TiAlN han sido simuladas por medio del software Gaussian98 y presentadas en GaussianView2.1. Para obtener el parámetro de red de la configuración, fue necesario utilizar el método Rietveld, a partir de los patrones de Difracción de Rayos X (XRD). Para un porcentaje total de aluminio en la celda cristalina de 11.11 %, de titanio de 37.04 % y nitrógeno con un porcentaje de 51.85 %, Los átomos de aluminio sustituyen a los de titanio en la celda, los cuales se ubican de manera aleatoria utilizando dos distribuciones diferentes. Se evaluó la distribución de carga, la densidad total de electrones y la densidad de electrones alfa y beta. La distribución de carga es coherente con la electronegatividad de los elementos presentes, la superficie de densidad total de electrones es continua a través de toda la celda, la densidad de electrones alfa y beta presenta puntos anómalos debido a la ubicación en las esquinas de la configuración de los átomos de aluminio y al efecto borde.

**Palabras claves:** TiAlN, Gaussian 98, densidad total de electrones.

### Abstract

FACE centered cubic (FCC) type cells of TiAlN compound have been simulated by the Gaussian 98 software and visualized with Gaussian View 2.1. The cell parameter of this

---

<sup>a</sup> E-mail: adevia@une.net.co

configuration was obtained by applying the Rietveld method to the X ray diffraction patterns (XRD). For a total amount of aluminium, titanium and nitrogen in the crystalline cell of 11.11 %, 37.04 % and 51.85 % respectively; the atoms of aluminium replace those of titanium in the cell, by locating them in a random way with two different distributions. The charge distribution, total electron density and the density of alpha and beta electrons were evaluated. The charge distribution is coherent with the electronegativity of the present elements, the surface of total electron density is continuous through the whole cell and the density of alpha and beta electrons shows anomalous points due to location of aluminium atoms in the corners of the configuration and the edge effect.

**Keywords:** TiAlN, Gaussian 98, total electron density

## 1. Introducción

Los métodos computacionales son una herramienta útil para simular el comportamiento de los materiales ante diferentes variables de estado, el Gaussian 98 [1] es un software que permite el desarrollo en áreas de interés químico como efectos de sustituciones, mecanismos de reacción, superficies de potenciales energéticos y energías de excitación, energías y estructuras moleculares, energías de reacción y enlace, cargas atómicas, afinidad electrónica y potenciales de ionización, momentos multipolares, entre otras [3]. Este programa es aplicado a sistemas orgánicos como el de la interacción molecular [4]. En el Laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, se han realizado recubrimientos de nitruro de titanio aluminio vanadio (TiAlN), sobre sustratos tungsteno comprimido (Anviloy), mediante la técnica de (PAPVD) por arco pulsado [10], en la figura 1 se muestra al patrón de XRD del TiAlN a temperatura ambiente (25°C) y en la figura 2 se muestra la composición química elemental de la película, determinada mediante la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS).

Se ha determinado que las celdas de TiAlN cambian su estructura cristalina según el porcentaje atómico de aluminio respecto al

porcentaje de átomos de titanio [5], cuando se tiene un porcentaje mayor del 25 % de aluminio con respecto al titanio, se tienen celdas duales de los tipos fcc-hcp (hexagonal compacta), mientras que si es menor al 25 %, la celda tendrá una estructura tipo fcc [5]. El TiAlN es un material conocido por su estabilidad térmica y química y su alta dureza (30.5 GPa), ya que al sustituir átomos de titanio por átomos aluminio se aumenta el estrés compresivo y disminuyen los movimientos por dislocación en la red [6]. Así el interés de este trabajo, es observar el comportamiento del TiAlN con respecto a la distribución de carga dentro de la celda y la densidad electrónica de la misma.

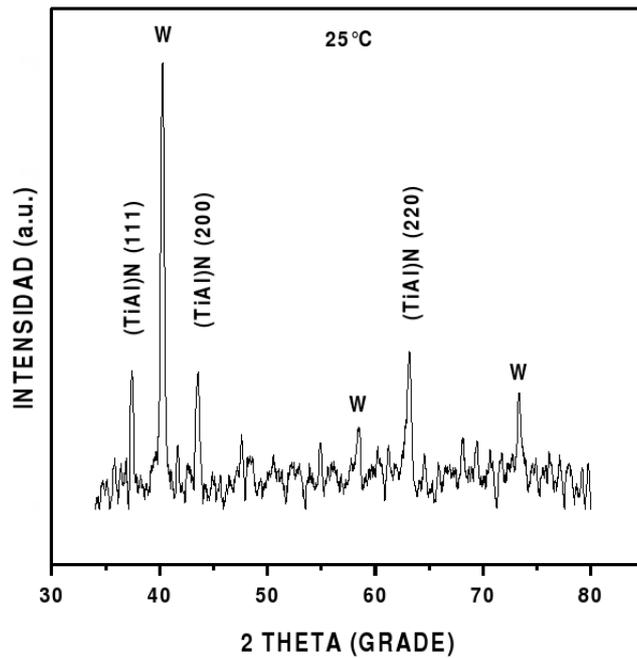


FIGURA 1. Patrón de difracción del compuesto TiAlN, a temperatura ambiente.

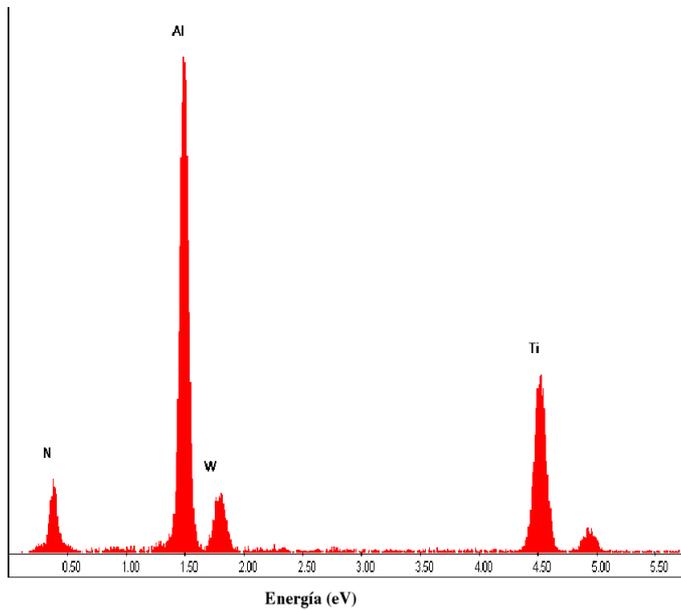


FIGURA 2. Composición química elemental del compuesto TiAlN, determinada mediante la técnica de EDX

## 2. Detalles experimentales

El modelamiento del TiAlN, se llevo a cabo en computador DELL server poweredge 1850 procesador Intel Xeon 3.6 Ghz. El parámetro de red fue obtenido por medio de los patrones de XRD por el método Rietveld [2]. Se utilizo el software Gaussian 98, se realizaron dos simulaciones en donde se sustituyeron los átomos de titanio por átomos de aluminio de manera aleatoria y diferente en una celda tipo fcc, con una cantidad de total de 27 átomos, 14 átomos de nitrógeno equivalentes al 51.85 %, 10 átomos de titanio equivalentes al 37.04 % y 3 átomos de aluminio, equivalentes al 11.11 % teniendo en cuenta las valencias de dichos átomos; el tipo de cálculo realizado para ambas celdas fue single point energy, por el método Unrestricted Hartree-Fock, la base de datos utilizada fue STO-3G [7,8]. El tiempo de cálculo para la simulación 1 fue de 2 horas, 49 segundos y para la segunda simulación fue de 2 horas, 29 minutos, 57 segundos; se utilizo el GaussianView 2.1, para observar las dis-

tribuciones de carga, las superficies de densidad electrónica total y de electrones alfa y beta.

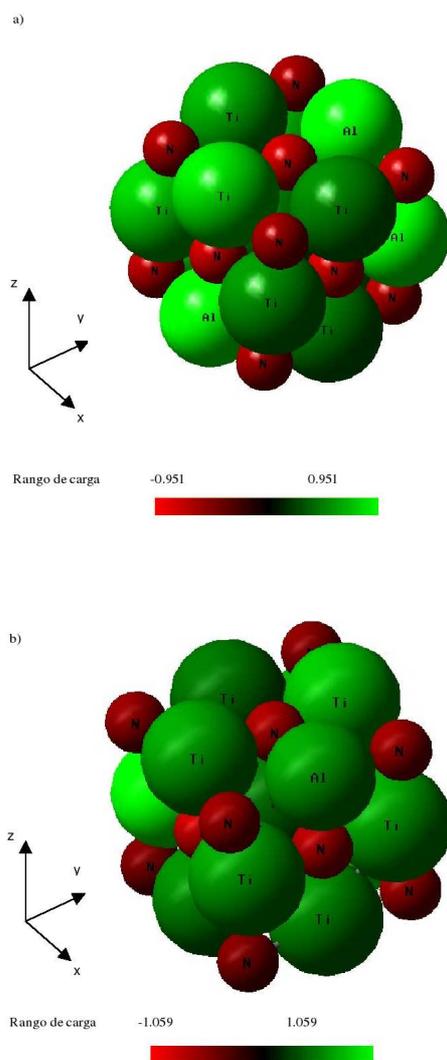


FIGURA 3. Distribución de carga para dos celdas tipo fcc de TiAlN para dos ubicaciones diferentes de aluminios en la red (a) y (b), las unidades del rango de carga son Hartrees

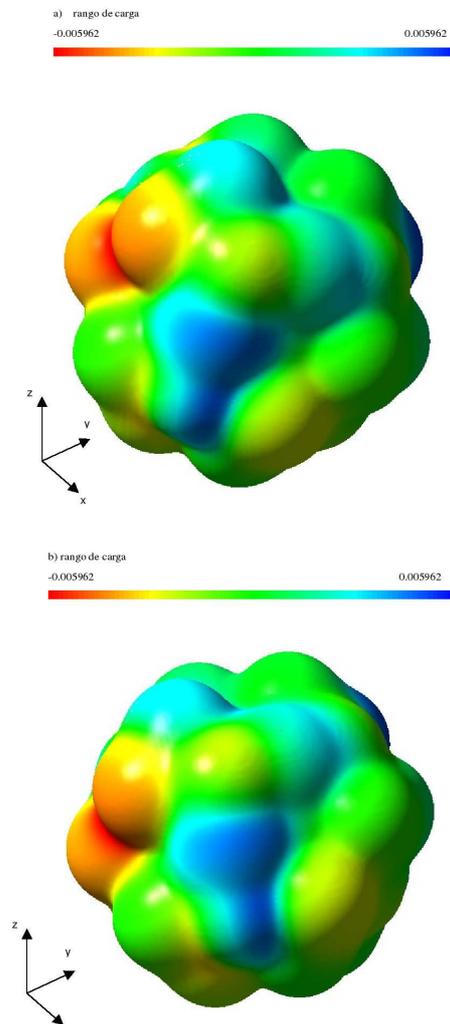


FIGURA 4. Densidad electrónica total y densidad de electrones alfa y beta, para dos celdas tipo fcc de TiAlN para dos ubicaciones diferentes de aluminios en la red (a) y (b), las unidades del rango de carga son Hartrees

### 3. Análisis de Resultados

La distribución de carga (fig 3(a), (b)) para las dos simulaciones, se dispone según la electronegatividad de los elementos presentes, se encontró que la sumatoria de cargas de Mulliken dentro de la red es

cero (0), luego la celda es eléctricamente neutra y que dependiendo de las posiciones interatómicas del aluminio se tienen diferentes valores de carga; teniendo en cuenta que debido a la naturaleza de los sólidos cristalinos los electrones más externos no están ligados a los núcleos [9]. Se observa que los átomos de aluminio están expuestos a ataques por parte de partículas o moléculas nucleofílicas (carga negativa), este efecto se ve reducido considerablemente por la compensación de carga de los átomos de nitrógeno vecinos a los átomos de aluminio, ya que estos presentan una distribución de carga negativa en estos sitios de red. De las superficies de densidad total de electrones y densidad de electrones alfa y beta (Fig 4(a), (b)), se observa que estos se distribuyen continuamente por toda la celda y de manera similar en las dos distribuciones de átomos de aluminio. De la misma manera se pueden observar puntos anómalos debidos a la ubicación de los orbitales del aluminio en las esquinas de la configuración y al efecto borde, en donde se presenta un dipolo en la superficie.

#### 4. Conclusiones

El software Gaussian 98, es una herramienta útil para el desarrollo de simulaciones que tiendan a describir las propiedades de materiales cerámicos como el TiAlN. Se pudo observar a partir de la figura 3 (a) y 3 (b), que existe una diferencia en el rango de carga para los casos alternos de la sustitución de átomos de Ti por átomos de Al. Por otro lado, fue posible observar a partir de la figura 4 (a) y 4 (b) (Densidad electrónica total y densidad de electrones alfa y beta, para dos celdas tipo fcc de TiAlN para dos ubicaciones diferentes de aluminios en la red) que los rangos de carga no presentan diferencia alguna, esto se debe a que la ubicación de los átomos de aluminio dentro de la red no influye en la densidad total de electrones, en las que se puede observar que no hay cambios en las superficies de densidad total.

## Referencias

- [1] M. J. Frisco, V. G. et al. Gaussian 98 (Revision-A.11.2), GaussianView 2.1, gaussian, Inc. Carnegie office park, building 6. Pittsburgh, PA 15106 USA, Voice: 412-279-6700, Email: info@gaussian.com, Web: www.gaussian.com
- [2] R. A. Young. The Rietveld method, Oxford science publications. 2000
- [3] A. Frish, M. J. Frisch, gaussian 98 user's reference, second edition, Inc, Carnegie office park, building 6, Pittsburgh, PA 15106 USA, Voice: 412-279-6700,
- [4] J. A . G. Gomes, et al. Spectrochimica Acta Part A 61 (2005) 3082-3086
- [5] K. Kutschej, P.H. Mayrhofer, M. Kathrein, P. Polcik, C. Mitterer, Surface & Coatings Technology 188-189 (2004) 358-363.
- [6] H. C. Barshilia, K.S. Rajam, Surface & Coatings Technology 201, Issues, 2006, 1827-1835
- [7] W. J. Hehre, R.F.Stewart, and J.A.Pople, J. Chem. Phys. 51, 2657 (1969)
- [8] J. B. Collins, P. V. R. Schleyer, J. S. Binkley and j. A. Pople, self-consistent molecular orbital methods. 17. Geometries and binding energies of second row molecules. A comparison of three basis sets, J. Chem. Phys 64, 5142 (1976)
- [9] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid state physics. Saunders Company, 1979
- [10] G. Vélez, S. Jaramillo, D. Devia, J. Quintero, A. Devia, industrial application of thin films TiAlN deposited on thermo-well, American institute Physics. In press.