



Caracterización Estructural de Películas Delgadas de Nitruro de Titanio Depositadas por Ablación Láser

*^{1,2}Castro Colín Marco A., ¹Escobar Alarcón Luis, ¹Camps Carvajal Enrique,
¹Mejía Hernández José Antonio.*

*¹Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares
Departamento de Física
AP. 18-1027, CP. 11801, México, D.F., México.*

*²Universidad Autónoma del Estado de México
Facultad de Ingeniería
CP. 50000, Toluca, Edo. de México., México.*

Resumen

Se depositaron películas delgadas de nitruro de titanio usando la técnica de ablación láser. Se estudió el efecto de la densidad de energía láser usada para ablacionar el blanco así como de la presión del gas de trabajo sobre la estructura y la dureza de las películas delgadas depositadas. Dependiendo de la presión del gas de trabajo se obtuvieron películas con orientación preferencial en las direcciones (200) y (111). A una presión de 1×10^{-2} Torr solo fue observada la dirección (200). Por otro lado a la presión de 5×10^{-3} Torr el material depositado esta formado por una mezcla de la orientación (200) y (111), siendo la dirección (111) la predominante. Se obtuvieron películas delgadas de TiN con durezas de hasta 24.0 GPa lo que hace a estos materiales atractivos para aplicaciones mecánicas. La dureza mostró una dependencia aproximadamente lineal con la densidad de energía.

1. INTRODUCCIÓN

La investigación de materiales en forma de película delgada ha recibido un gran impulso en los últimos años, principalmente debido a que sus propiedades difieren significativamente de sus atributos en bulto. Estas características los hacen atractivos para una amplia variedad de aplicaciones tanto como recubrimientos estructurales, así como películas delgadas funcionales. En particular, las películas delgadas de nitruro de titanio (TiN) han atraído la atención de diferentes grupos de investigación en todo el mundo, debido a la gran variedad de aplicaciones potenciales que tienen en diferentes campos de la tecnología, ya que este material posee buenas propiedades mecánicas tales como: alta dureza, baja fricción, resistencia al desgaste, alta resistencia a la corrosión y buena resistencia a altas temperaturas [1]. Las películas delgadas de nitruro de titanio han encontrado aplicaciones en la industria, específicamente para mejorar el rendimiento y extender la vida útil de herramientas de corte. Por su alta resistencia a la corrosión y a la oxidación, también son utilizadas como recubrimiento protector de aceros los cuales a su vez son ampliamente usados en la industria. Las películas delgadas de TiN son ampliamente

usadas en la industria de los semiconductores como barrera de difusión en dispositivos semiconductores; adicionalmente tienen aplicaciones como recubrimientos antireflectores, como películas transparentes selectivas y por su característico color dorado se utilizan en aplicaciones decorativas [2].

Las películas delgadas de TiN han sido depositadas utilizando diferentes técnicas, tales como, erosión catódica [3], evaporación reactiva [4], depósito por haces de iones [5], y ablación láser [6]. La técnica de ablación láser ha sido ampliamente utilizada en los últimos años para producir una amplia variedad de materiales en forma de película delgada, debido a sus ventajas sobre otras técnicas de depósito. Particularmente esta técnica ha mostrado ser muy efectiva para depositar recubrimientos duros y superduros como son: películas de carbono amorfo tipo diamante, TiC, TiB₂, WC, entre otros [7,8]. El depósito de películas delgadas de TiN por ablación láser ha sido realizado sobre diferentes sustratos a partir de un blanco de TiN estequiométrico, así como utilizando un blanco de titanio de alta pureza (99.99%), produciéndose en este caso el plasma en presencia de una atmósfera reactiva de nitrógeno. Se han realizado depósitos en un amplio rango de presiones, a diferentes distancias entre el blanco y el sustrato, así como variando la temperatura, desde temperatura ambiente hasta 600 °C. En general se ha encontrado que dependiendo de las condiciones de trabajo, el material depositado está formado por una mezcla de TiN amorfo, TiN policristalino, así como de Ti metálico [6]. Vale la pena mencionar que, en la técnica de ablación láser, las propiedades de las películas delgadas formadas pueden variarse con una selección adecuada de los parámetros de depósito como la densidad de energía del láser, la presión de trabajo, y la distancia blanco-sustrato, lo que da como resultado diferentes regímenes de plasma capaces de formar materiales con una gran variedad de propiedades físicas, lo que abre la posibilidad de formar materiales con propiedades específicas para aplicaciones concretas.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El sistema de ablación láser usado en este trabajo ha sido descrito previamente [9]. Brevemente, este consiste de una cámara de vacío que se evacua a presiones base del orden de 7×10^{-6} Torr. La fuente de energía utilizada es un láser de Nd:YAG con emisión en la línea fundamental ($\lambda = 1064$ nm), con duración de pulso de 28 ns trabajando a una frecuencia de repetición de 20 Hz. Se varió la densidad de energía en el intervalo de 7 J/cm^2 hasta 19 J/cm^2 manteniendo el área irradiada sobre el blanco constante y ajustando la energía por pulso. Para este propósito se enfocó el haz del láser con una lente esférica de 25 cm de distancia focal, haciendo incidir el haz láser sobre el blanco a un ángulo de 45° con respecto a la normal del mismo. Una vez alcanzada la presión base, se introduce a la cámara de ablación una mezcla de gases N₂/Ar (40/60) a la presión de trabajo, en este caso 5×10^{-3} Torr y 5×10^{-2} Torr.

Los sustratos utilizados en este trabajo fueron discos de acero AISI 4140, de 2.0 cm de diámetro y 0.3 cm de espesor, pulidos a espejo. Previamente al depósito los sustratos fueron limpiados ultrasónicamente en acetona y etanol siguiendo procedimientos estándar, esto con el fin de obtener una buena adherencia del recubrimiento con el sustrato. El sustrato fue colocado paralelo al blanco a 3 cm de distancia. Los sustratos fueron calentados utilizando un horno resistivo fabricado en nuestro laboratorio, la corriente de calentamiento se reguló usando un auto-transformador, con una corriente de aproximadamente 4.5 A se alcanzó una temperatura de sustrato de 230 °C. La temperatura del sustrato se midió con un termopar colocado directamente

sobre la superficie en que se realizó el depósito. Todas las películas fueron depositadas a una temperatura de sustrato de 230 °C.

3. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS

La estructura cristalina de las películas depositadas fue estudiada por difracción de rayos X, utilizando un Difractómetro de rayos X (Siemens D5000), se utilizó la radiación K_{α} del Cu ($\lambda_K = 1.5406 \text{ \AA}$). Los espesores de las películas fueron medidos con un perfilómetro (Sloan Dektak II). Las mediciones de dureza se realizaron utilizando un microdurometro Vickers (Shimadzu 341-64278).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se depositaron diferentes grupos de muestras con dos propósitos: para determinar las condiciones experimentales óptimas de crecimiento del TiN y para probar la reproducibilidad de los resultados. Fundamentalmente se estudió la influencia de dos parámetros de depósito sobre las propiedades de las películas delgadas, la densidad de energía usada para ablacionar el blanco y la presión de la mezcla usada durante el depósito. Cabe señalar que, en general, las películas depositadas muestran el color dorado característico del TiN con superficies con apariencia de espejo.

4.1. Caracterización Estructural

La Figura 1 muestra los espectros de difracción de rayos X de dos muestras depositadas a dos presiones diferentes, 1×10^{-2} Torr y 5×10^{-3} Torr, a una fluencia de 9.0 J/cm^2 . El espectro correspondiente a la muestra depositada a 1×10^{-2} Torr se caracteriza por la presencia de picos situados en $2\theta = 42.70^\circ$ y 93.45° , los cuales corresponden respectivamente a los planos (200) y (400) de la fase cúbica del TiN. El hecho de que solo estas reflexiones estén presentes en el difractograma sugiere que la película ha crecido con orientación preferencial en la dirección del plano (200). Los picos adicionales que aparecen en el espectro en $2\theta = 44.48^\circ$, 64.78° , 82.13° y 98.5° corresponden al sustrato.

Por otro lado, el espectro correspondiente a la muestra depositada a una presión de 5×10^{-3} Torr muestra picos localizados en $2\theta = 36.53^\circ$ y 77.80° , los cuales pueden ser atribuidos sin ambigüedad a los planos (111) y (222) de la fase cúbica del TiN. Estos resultados indican que en este caso la película creció orientada en la dirección del plano (111). Es importante hacer notar que todas las muestras depositadas a cada una de las dos presiones utilizadas muestran patrones de difracción similares a los de la Figura 1. Estos resultados sugieren que la presión de trabajo de la mezcla usada durante el depósito puede utilizarse para controlar la orientación cristalina del material formado.

Con el propósito de estudiar el efecto la densidad de energía y de la presión de trabajo sobre las propiedades estructurales de las películas delgadas, se realizaron depósitos a diferentes fluencias para cada una de las presiones de trabajo utilizadas. La Figura 2a muestra los patrones de

difracción de rayos X (normalizados al espesor para propósitos de comparación) correspondientes a muestras depositadas a una presión de 1×10^{-2} Torr, y diferentes densidades de energía, 7.0 J/cm^2 (A), 9.0 J/cm^2 (B), 12.0 J/cm^2 (C) y 19.0 J/cm^2 (D). A esta presión conforme se incrementa la densidad de energía el grado de calidad cristalina primero mejora y después, para valores mayores de 9 J/cm^2 , la calidad cristalina de la película disminuye, lo cual puede atribuirse al hecho de que a altas densidades de energía se produce un plasma más denso y con mayor energía, que resulta en un bombardeo más intenso y energético de la película en crecimiento, dando como resultado un efecto de amorfización del material debido a la formación de cristales de menor tamaño.

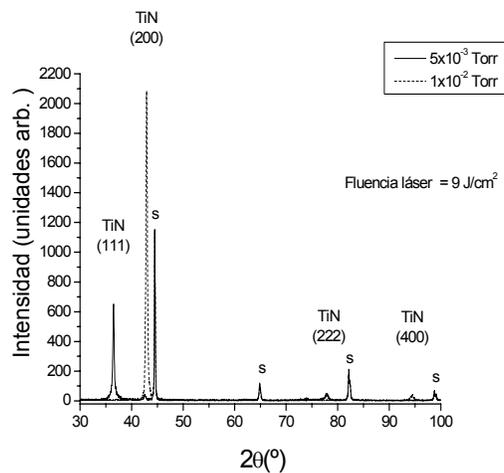
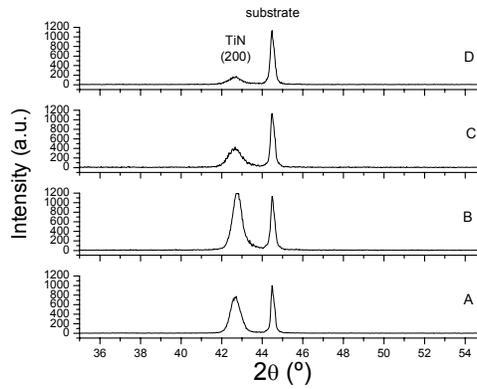


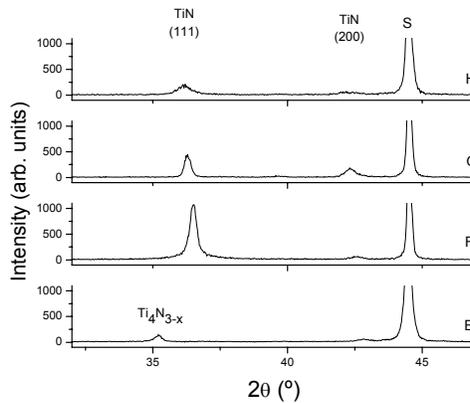
Figura 1. Espectros de difracción de rayos X de muestras depositadas a dos presiones diferentes.

La Figura 2b muestra los patrones de difracción de rayos X correspondientes a muestras depositadas a la presión de 5×10^{-3} Torr, y a diferentes densidades de energía, 7.0 J/cm^2 (E), 9.0 J/cm^2 (F), 12.0 J/cm^2 (G) y 19.0 J/cm^2 (H). En este caso, se observan picos en $2\theta = 36.53^\circ$ y 77.80° , correspondientes a la dirección (111). Sin embargo, todavía se observa el pico en $2\theta = 42.70^\circ$, que corresponde a la orientación (200), esto quiere decir que en estas condiciones el material depositado está formado por una mezcla de fases, la (200) y la (111), aunque es evidente que la dirección (111) es la predominante en estas muestras. Es interesante observar que el patrón de difracción de rayos X correspondiente a la muestra E (Figura 2b) revela que, bajo las condiciones en que se depositó esta película, el material obtenido es un nitruro de titanio deficiente en nitrógeno, lo que puede deberse al hecho de que a esta presión no hay suficientes especies activas de nitrógeno que reaccionen con las especies del titanio en el plasma, de tal manera que no se obtiene la estequiometría correcta del compuesto.

El tamaño promedio de los cristales se estimó usando la ecuación de Scherrer. Los resultados muestran que el tamaño de grano disminuye al aumentar la densidad de energía desde aproximadamente 21 nm (7 J/cm^2) hasta 14 nm (19 J/cm^2).



(a)



(b)

Figura 2. Espectros de difracción de rayos X de muestras depositadas a: a) 1×10^{-2} Torr variando la fluencia y b) 5×10^{-3} Torr variando la fluencia.

4.2. Medición de Dureza

Para obtener el valor de la dureza de una película delgada, sin la influencia del sustrato, es necesario satisfacer el requerimiento de que el espesor de la película debe ser entre 7 y 10 veces mayor que la profundidad de penetración del indentador. Este criterio no se cumple en nuestro caso a pesar de que usamos una carga de 5 gf, con el propósito de limitar la profundidad de penetración del indentador; por lo tanto, los valores de dureza fueron determinados considerando una dureza compuesta debido a la contribución de la dureza del sustrato [10]. Las huellas del indentador fueron observadas en el SEM para tener una medición de las longitudes de las diagonales lo más precisa posible, ya que pequeñas variaciones en la longitud de la diagonal se traducen en variaciones importantes de dureza.

Los resultados obtenidos muestran que las películas depositadas tienen durezas entre 12 y 24 GPa dependiendo de las condiciones de depósito. Vale la pena señalar que en general las durezas reportadas están por debajo de los 20 GPa. En la Figura 3 se presentan los valores de dureza

como función de la densidad de energía para las películas con orientación (200) y (111). Se observa claramente que las películas orientadas en la dirección (111) tienen mayor dureza que aquéllas con orientación (200). Este resultado es consistente con reportes previos que atribuyen este comportamiento a la relación entre la orientación (111) y los esfuerzos cortantes sobre los planos de deslizamiento del TiN. La figura 3 muestra también que la dureza de las películas tiende a aumentar conforme se incrementa la densidad de energía usada para ablacionar el blanco, lo cual nuevamente es congruente con tamaños de grano menores.

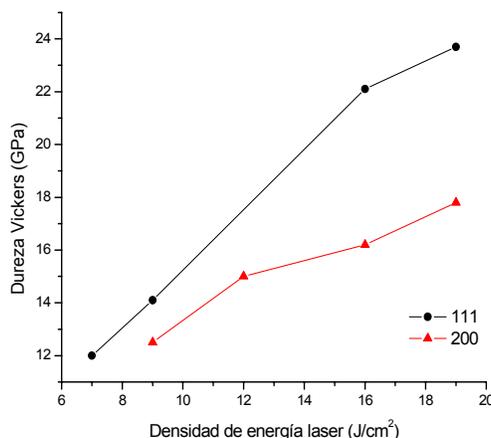


Figura 3. Microdureza como función de la densidad de energía para las dos orientaciones cristalográficas obtenidas.

5. CONCLUSIONES

Se depositaron películas delgadas de la fase cúbica del TiN texturadas utilizando la técnica de ablación láser. Se estudió la influencia de dos parámetros de depósito sobre las propiedades de las películas delgadas. El efecto de la densidad de energía y la presión de trabajo sobre propiedades como la textura, dureza y tamaño de grano de las películas depositadas. Dependiendo de la presión de trabajo utilizada durante el depósito se obtuvieron películas con orientación preferencial en la dirección del plano (200) o en la dirección del plano (111). Este resultado sugiere que la presión podría usarse para controlar la estructura cristalina del material formado, lo cual podría ser útil para algunas aplicaciones como recubrimiento en herramientas de formado.

REFERENCIAS

- [1] Wu H.Z., Chou T.C., Misha A., Anderson D., Lampert J.K., Gujrathi S.C.; *Thin Solid Films* 191, 55, (1990).
- [2] Engel P., Schwarz G., Wolf G.K.; *Surface and Coatings Technology*, 98, 1002 (1998).
- [3] Sundgren J.E., *Thin Solid Films* 128, 45 (1985).
- [4] Aronson A.J., Chen D., Class W.H., *Thin Solid Films* 72, 535 (1980).
- [5] Armigliato A., Finetti M., Garrido J., Guerri S., Ostojica P., Scorzoni A.; *J Vac. Sci. Technol. A* 3, 2237 (1985).

- [6] Chowdhury R., Vispute R. D., Jagannadham K., Narayan J.; *J. Mater. Res.*, 11, 1458 (1997).
- [7] Chan H.L., Ekanayake U., Ashok K., Alam M.R., You Q., Inturi R.B., Shu N., Barnard J.A.; *Applied Surface Science* 109-110, 58 (1997).
- [8] Zabinski J.S., Voevodin A.; *J. Vac. Sci. Technol. A*, 16, 1890 (1998).
- [9] Escobar-Alarcón L., Camps E., Rebollo B., Haro-Poniatowski E., Camacho-López M.A., Muhl S.; *Superficies y Vacío*, 11, 36 (2000).
- [10] Jonsson B., Hogmark S., *Thin Solid Films*, 114, 257 (1984).