

Estudio de la Influencia de Parámetros de Evaporación en la Microestructura y Propiedades Mecánicas de Recubrimientos de TiN

C. I. Enriquez-Flores⁽¹⁾, F. J. Espinoza-Beltrán⁽¹⁾

(1) Centro de Investigación y Estudios Avanzados de IPN, CINVESTAV, Unidad Querétaro, Querétaro, Qro., México

E-mail (C. I. Enriquez Flores): cenriquez@qro.cinvestav.mx

RESUMEN

Se depositaron recubrimientos de TiN sobre sustratos de vidrio y de obleas Si por medio de la técnica "magnetron sputtering" reactivo de corriente directa pulsada. Se busca determinar la influencia de parámetros de evaporación, como la mezcla de Ar-N₂ y de la densidad de potencia aplicada sobre el blanco, sobre las propiedades micro-estructurales y mecánicas de los recubrimientos obtenidos. Se prepararon dos series de muestras a una temperatura de sustrato de 200°C, un voltaje de polarización de sustrato de -200 V y una presión de trabajo de 1.5×10^{-3} mbar, tomando la proporción de N₂ en la mezcla de gases de 10 y 12 % y la densidad de potencia de 7.4 a 10.8 W/cm². El estudio micro-estructural se hizo por difracción de rayos X, obteniéndose picos característicos de los planos de difracción de la fase fcc-TiN (111), (200) y (220) en las posiciones 2θ de 42.84, 49.90 y 73.23°, respectivamente. Se observa que al incrementar la densidad de potencia, la orientación cristalina preferencial cambia del plano (220) a una mezcla entre los tres planos de fcc-TiN. Esta textura de mezcla de tres direcciones cristalinas está asociada con la mayor dureza (26.7 GPa) de los recubrimientos.

Tópico 4: Materiales Cerámicos.

Palabras clave: TiN, Textura, Dureza.

1. INTRODUCCIÓN

El uso de películas o recubrimientos se extiende a una gran diversidad de aplicaciones a nivel industrial, por ejemplo, en la industria de los semiconductores, recubrimientos de protección, etc. Estos recubrimientos pueden mejorar las propiedades de los materiales en bulto. Uno de los recubrimientos que más ha atraído la atención de la comunidad científica y tecnológica por su versatilidad de aplicación es el TiN (Nitruro de Titanio). Sus atractivas propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, estabilidad química, térmica y su color llamativo (desde el dorado hasta el café oscuro), lo hacen apto para muchas aplicaciones industriales como recubrimiento protector en herramientas de corte, en piezas decorativas, en arquitectura, como capa de barrera difusora en dispositivos de semiconductores y en pantallas planas [1-5]. Existen diversas técnicas para depositar TiN, siendo una de las técnicas más usadas la de erosión catódica asistida por campo magnético o "magnetron sputtering". Magnetron sputtering es una técnica que puede usar fuentes de corriente directa DC y de radiofrecuencia RF. Actualmente, una de las fuentes más usadas es la de corriente directa pulsada [6], que permite crecimiento preferencial en diversos planos cristalinos dependiendo de sus parámetros de evaporación. Existen diversos reportes de la literatura que centran su estudio en establecer una relación entre las variables del proceso de depósito y la textura de las películas de

TiN. Mahieu y Depla [7] describen la relación de las variables de proceso respecto al plano cristalino de crecimiento preferencial obtenido, como se resume en la Tabla 1. Sin embargo, en estos trabajos no se ha visto cual es el efecto debido a fuentes pulsadas evaporando TiN. Yeh et al [8] encontraron que cuando se usa una fuente pulsada, con el aumento de la presión parcial del N₂ la textura pasa de una orientación preferencial de la dirección cristalográfica [200] a [111], un comportamiento diferente al observado usando fuentes de corriente directa. Este resultado abre la posibilidad de explorar el crecimiento preferencial de los planos cristalinos en recubrimientos de TiN cuando se usa una fuente de corriente pulsada. Este trabajo busca establecer la relación de la densidad de potencia pulsada y la proporción en la mezcla de Ar-N₂, sobre la microestructura y la dureza de recubrimientos de TiN.

Tabla 1. Descripción esquemática de las variables de procesamiento más estudiadas y su relación con la orientación preferencial de películas de TiN.

Incremento de la variable de procesamiento	Plano de orientación preferencial
Flujo de N ₂ o presión parcial de N ₂	De [111] a [200]
Temperatura de sustrato	De [111] a [200]
Voltaje de polarización	De [111] a aleatorio a [200]
Espesor de la película	Amorfo a [200] a [111]
Cociente iones-átomos	[111] a [200]

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se evaporaron dos series de películas con 10 y 12% de nitrógeno en la mezcla Ar-N₂, variando la densidad de potencia de 7.4 hasta 10.8 W/cm². Se evaporó primero, en todos los casos, una capa de acoplamiento de Ti por 3 min sin introducir nitrógeno. Posteriormente, la película de TiN se evaporó por 15 min, teniendo como presión base 3.0×10^{-5} mbar y presión de trabajo de 1.5×10^{-3} mbar. Se usó un sistema de evaporación modelo Intercovamex Sputtering V3, con un blanco de Ti (99.5 at%), y una distancia blanco-sustrato de 10 cm, con una fuente DC pulsada marca Advanced Energy modelo MDX 500 y un pulsador de frecuencia fija de 20 kHz. Los estudios de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro marca Rigaku modelo Dmax 2100 trabajando con una línea de emisión de Co K α 1 de 1.78899 Å, usando 30 kV, 30 mA, con rango de 2 θ de 40° a 80° en pasos de 0.2° y ángulo de incidencia fijo de 1.0°. La dureza de las películas se determinó por la técnica de nanoindentación (Nanoindenter Ubi1 marca Hysitron), produciendo matrices de indentaciones de 3 \times 3 en 20 \times 20 μ m² de área usando cargas de 9000 a 4000 μ N. El espesor de las películas se midió con perfilometría (modelo Dektak II, Sloan).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestra el espesor de películas de TiN producidas en función de la densidad de potencia aplicada al blanco. Se observa que aumenta el espesor de las películas incrementando la densidad de potencia hasta llegar a una densidad máxima alrededor de 10 W/cm², donde empieza a disminuir el espesor. Esto puede explicarse por el efecto del calentamiento del blanco cuando se incrementa la densidad de potencia, lo que disminuye la conductividad eléctrica del blanco y limita la densidad de potencia que puede recibir.

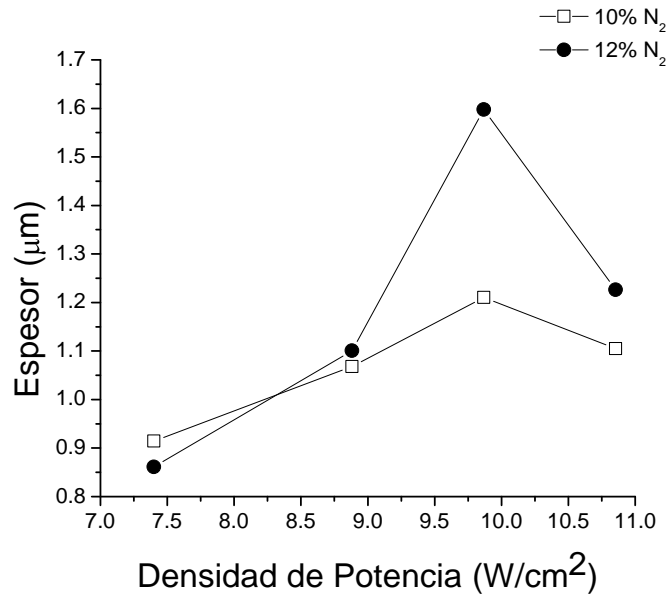


Figura 1. Espesor de películas de TiN como función de la densidad de potencia aplicada al blanco de Ti.

En la Figura 2 se presenta la dureza y el módulo de elasticidad de las películas de TiN en función de la densidad de potencia usando una mezcla de Ar-N₂ con 10 y 12% de N₂. Se observa que hay un aumento gradual de la dureza y del módulo de elasticidad al aumentar la densidad de potencia y que la mayor dureza es de 26.2 GPa para 10% de N₂. La dureza del TiN es sensible al contenido de nitrógeno, ya que con solo dos puntos porcentuales la dureza baja en su punto máximo de 26.2 GPa a 23.6 GPa. Este comportamiento se debe a que al aumentar la densidad de potencia el sistema también aumenta la energía de las partículas evaporadas, promoviendo el crecimiento de una película más densa y compacta con una textura que corresponde a una mayor dureza. Para entender este efecto sobre la estructura de las películas se hicieron mediciones de difracción de rayos X.

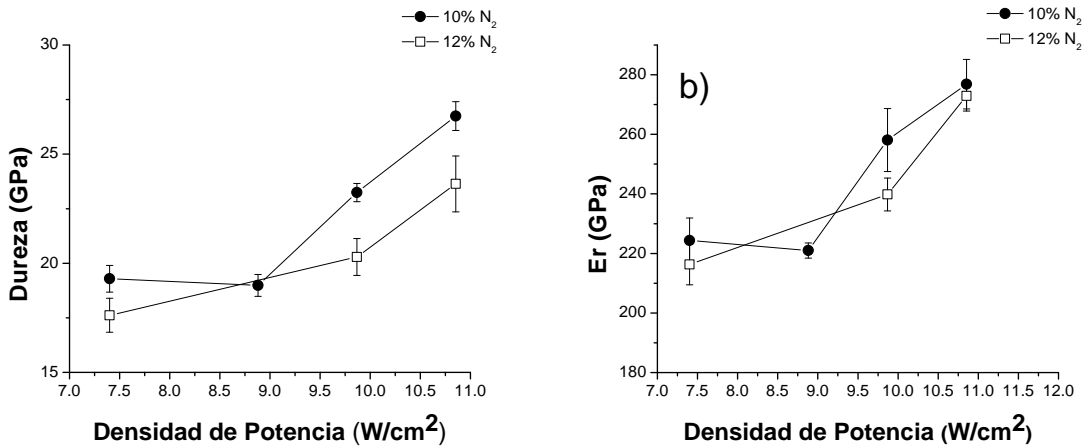


Figura 2. a) Dureza en función de la densidad de potencia y b) Módulo de elasticidad reducido en función de la densidad de potencia.

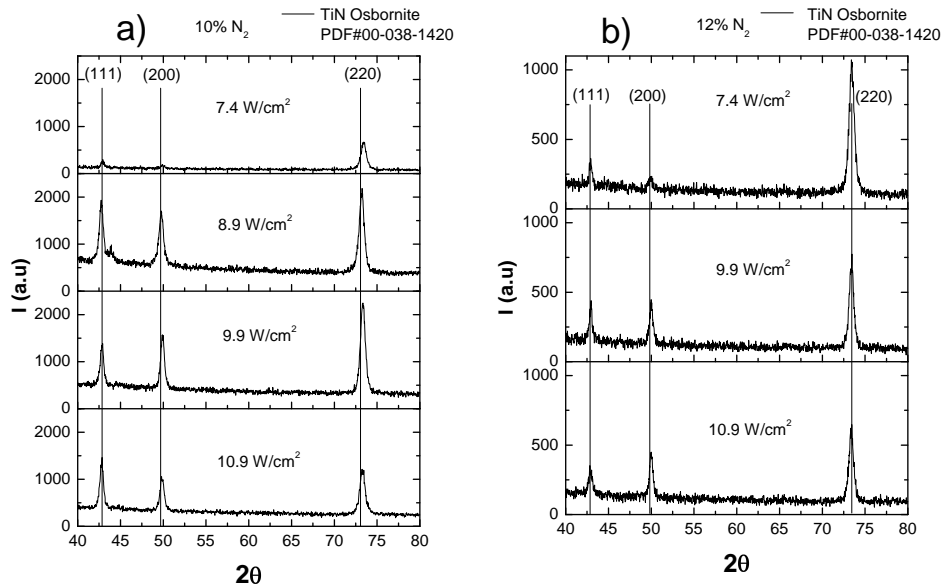


Figura 3. Difractogramas de películas de TiN preparadas con una relación Ar-N₂ de a) 10% y b) de 12%, con valores de la densidad de potencia de 7.4, 8.9, 9.9, y 10.9 W/cm².

En la Figura 3 podemos ver los difractogramas de los recubrimientos de TiN para las dos diferentes relaciones de Ar-N₂ de 10 y 12% de nitrógeno y a diferentes densidades de potencia. Se identifican tres planos de difracción de fcc-TiN (111), (220) y (200) según la carta PDF#00-038-1420. En los difractogramas se ve un cambio de textura que va desde el plano (220) a bajas densidades de potencia hasta una combinación de los tres planos (220), (111) y (200). Para cuantificar este efecto calculamos el factor de textura, usando la relación $I_{hkl}/\sum I_{hkl}$ donde I_{hkl} es la intensidad del pico que corresponde al plano de difracción (hkl) y $\sum I_{hkl}$ es la sumatoria de intensidades de todos los principales picos de difracción de rayos X. Para propósitos de referencia se calculan los factores de textura de un patrón de polvo de TiN, cuyas intensidades de sus picos de difracción se encuentran reportadas en la carta antes mencionada.

En la Figura 4 se muestran los valores del factor de textura de los patrones de difracción de las películas de TiN en función de la densidad de potencia. Como líneas continuas horizontales se muestra la referencia tomada de la carta PDF antes mencionada. Se puede observar que la muestra de polvo de TiN tiene una orientación preferencial en la dirección [220], seguida de las direcciones [111] y [200]. En las películas de TiN con 10% de nitrógeno la intensidad del pico en la dirección [220] disminuye a medida que aumenta la densidad de potencia; incrementando también la proporción de los planos de las otras dos direcciones [111] y [200]. La máxima dureza se obtiene a medida que la textura de las películas se aproximadamente a la del polvo.

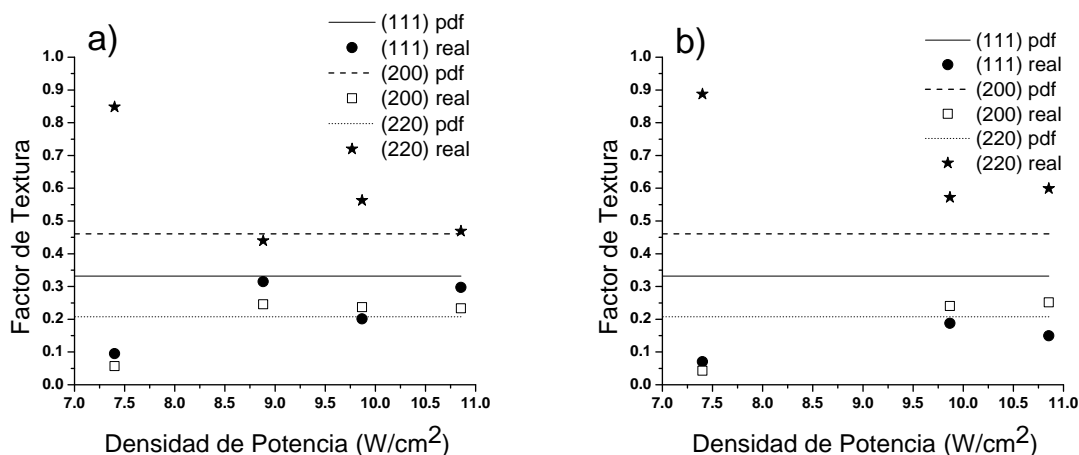


Figura 4. Factor de textura en películas de TiN de la serie de a) 10% y b) 12% de nitrógeno de la mezcla Ar-N₂.

Mahieu y Depla [7] describen que el crecimiento preferencial se da como una competencia entre tres energías: la energía de superficie o “surface energy”, la energía de deformación o “strain energy” y la energía debido al choque de iones sobre la película o “stopping energy”. Estas tres energías están en competencia durante la evaporación usando una fuente DC pulsada y la película las minimiza. Ahora bien, cuando la energía de superficie se minimiza, se favorece un crecimiento en la dirección [200], mientras que cuando se minimiza la energía de deformación se favorecen el crecimiento de cristales con orientación [111]. Según un cálculo teórico por parte de Zhao et al [9], la energía de colisión de iones solo es importante cuando se tiene una energía de bombardeo iónico muy alta y se promueve un crecimiento cristalino preferencial en la dirección [220]. En las películas de TiN obtenidas en este trabajo éste es el crecimiento preferencial observado en la mayoría de las películas obtenidas. Esto se debe al efecto de la fuente pulsada, ya que este tipo de fuentes incrementa la energía de los iones promoviendo que las películas estén expuestas a un mayor bombardeo iónico. Sin embargo, al aumentar la densidad de potencia no vemos un aumento en el crecimiento cristalino preferencial en la dirección [220] sino todo lo contrario. Vemos que disminuye la intensidad en el crecimiento cristalino preferencial en [220] y aumenta en el crecimiento cristalino preferencial para [111] y [200]. Esto se debe a que al aumentar la energía de erosión catódica, aumenta la energía de las partículas neutras evaporadas promoviendo un crecimiento preferencial en la dirección cristalográfica [111] y [200] creando así una competencia entre los tres planos, formándose así una textura parecida a la de polvo de TiN.

Se observa que el aumento de la dureza de películas de TiN se da cuando hay una combinación de crecimiento preferencial en diferentes planos, con una textura parecida a la de polvo. Esto puede deberse a la formación de una estructura más relajada y con un menor tamaño de grano. Para verificar este fenómeno calculamos a partir de los patrones de difracción de rayos X, por medio de método de Williamsom-Hall [10], el tamaño de grano y el porcentaje de micro-deformaciones, véase Figuras 5.

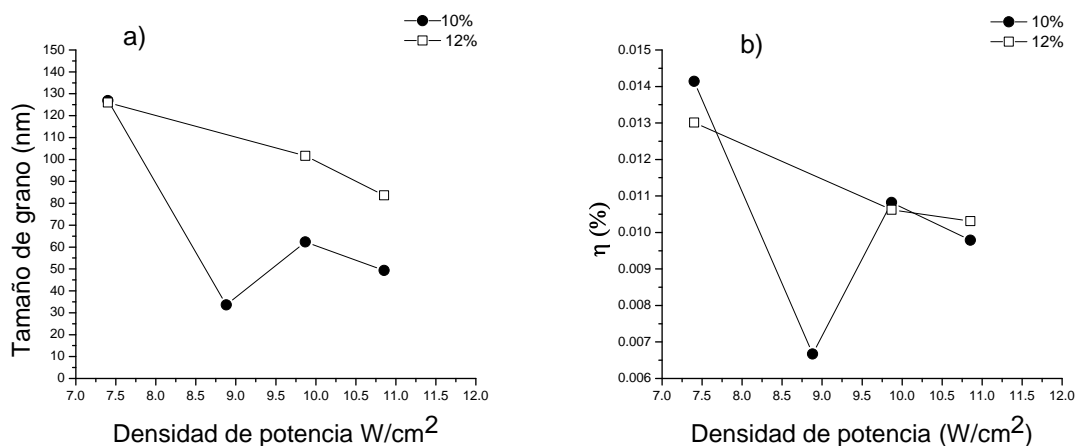


Figura 5. a) Tamaño de grano y b) micro-deformaciones de las películas de TiN, calculados por el método Williamson Hall.

En la Figura 5 podemos ver que a medida que aumenta la densidad de potencia en la evaporación de películas de TiN, hay una disminución del tamaño de grano promedio, así como de las micro-deformaciones. La disminución de tamaño de grano promedio corresponde con el aumento de la dureza de las películas, de manera similar al predicho por el modelo de endurecimiento de Hall y Petch [11]. Sin embargo, llama la atención el marcado mínimo observado tanto para la gráfica de tamaño de grano como de micro-deformación para la muestra evaporada a la densidad de potencia de 8.9 W/cm². Aunque los valores de tamaño de grano y de micro-deformación son los menores, el valor de la dureza no es el máximo. Así mismo, podemos observar que la textura de esta muestra en la Figura 4.a es muy similar a la muestra evaporada a 10.9 W/cm², pero la dureza de la segunda es marcadamente mayor. Esto parece indicar que es necesario buscar otras características microestructurales además de la textura, el tamaño de grano o las micro-deformaciones para entender el origen de la dureza de una película de TiN evaporada usando una fuente DC pulsada.

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se estudió el efecto de la densidad de potencia y de la proporción de nitrógeno en la mezcla de argón-nitrógeno durante la evaporación por magnetron sputtering de películas policristalinas de TiN usando una fuente de DC pulsada a 20 kHz. Se observó que la fuente DC pulsada favorece el crecimiento de cristales en la dirección [220] de fcc-TiN, lo que está asociado a la minimización de energía por bombardeo de iones sobre la película o “stopping energy”. Al aumentar la densidad de potencia aumenta la energía de evaporación, incluyendo la energía cinética de las partículas neutras, lo que permite la formación de películas de TiN con una textura similar a la de polvo de TiN. Se observa que películas de TiN con esta textura tienen los mayores valores de dureza. Así mismo, se observa una relación entre el aumento de la dureza con la disminución del tamaño de grano cristalino de manera similar al descrito por el modelo de endurecimiento de Hall-Petch.

REFERENCIAS

1. M. Lattemann, U. Helmersson and J.E. Greene, “Fully dense, non-faceted 111-textured high power impulse magnetron sputtering TiN films grown in the absence of substrate heating and bias”; *Thin Solid Films*, Vol. 518 (2010), p. 5978-5980. (*paper*)

2. Rajarshi Banerjee, Ramesh Chandra and Pushan Ayyub, "Influence of the sputtering gas on the preferred orientation of nanocrystalline titanium nitride thin films"; *Thin Solid Films*, Vol. 405 (2002), p. 64–72. (*paper*)
3. Ugur Sen," Friction and wear properties of thermo-reactive diffusion coatings against titanium nitride coated steels"; *Materials and Design*, Vol. 26 (2005), p. 167–174. (*paper*)
4. P.J. Kelly, T. vom Braucke, Z. Liu, R.D. Arnell and E.D. Doyle, "Pulsed DC titanium nitride coatings for improved tribological performance and tool life"; *Surface & Coatings Technology*, Vol. 202 (2007), p. 774–780. (*paper*)
5. Vipin Chawla, R. Jayaganthan and Ramesh Chandra, "Structural characterizations of magnetron sputtered nanocrystalline TiN thin films"; *Materials Characterization*, Vol. 59 (2008), p. 1015-1020. (*paper*)
6. M. Benegra, D.G. Lamas, M.E. Fernández de Rapp, N. Mingolo ,A.O. Kunrath and R.M. Souza, "Residual stresses in titanium nitride thin films deposited by direct current and pulsed direct current unbalanced magnetron sputtering"; *Thin Solid Films*, Vol. 494 (2006), p. 146 – 150. (*paper*)
7. S Mahieu and D Depla, "Reactive sputter deposition of TiN layers: modelling the growth by characterization of particle fluxes towards the substrate"; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. **42** (2009), p. 1-16. (*paper*)
8. Tung-Sheng Yeh, Jenn-Ming Wu and Long-Jang Hu, "The properties of TiN thin films deposited by pulsed direct current magnetron sputtering"; *Thin Solid Films*, Vol. 516 (2008), p. 7294–7298. (*paper*)
9. J P Zhao, X Wang, Z Y Chen, S Q Yang, T S Shi and X H Liu, "Overall energy model for preferred growth of TiN films during filtered arc deposition"; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. **30** (1997), p. 5–12. (*paper*).
10. René Guinebrière, "X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials", 2006, ISTE. (*libro*)
11. Chandra S. Pande, and Robert A. Masumura, "Grain growth and deformation in nanocrystalline materials"; *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 409, Issues 1-2 (2005), p. 125-130. (*paper*)