

Evolución del Tamaño de Cristalito y la Microdeformación en Películas Delgadas de TiN

Crystallite Size and Micro-strain evolution in TiN Thin Films

Diego Fernando Arias Mateus

*Candidato a Doctor en Ingeniería-Ciencia y Tecnología de Materiales
Maestría en Física
Ingeniero Químico
Docente Universidad Católica de Pereira
Grupo de Investigación GEMA
diego.arias@ucp.edu.co*

Christian David Salazar Enríquez

*Ingeniero Físico
Docente Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales
Grupo de Investigación: Laboratorio de Física del Plasma
cdsalazare@gmail.com*

Pedro José Arango Arango

*Maestría en ciencias - Físicas
Físico
Docente Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales
Grupo de Investigación: Laboratorio de Física del Plasma
pjarangoa@unal.edu.co*

Recibido Octubre 20 de 2010 – Aceptado Junio 15 de 2011

RESUMEN

El presente trabajo estudia el tamaño del cristalito y la microdeformación a lo largo del espesor de películas delgadas de Nitruro de Titanio (TiN) crecidas por la técnica PAPVD por arco pulsado en un sistema de deposición no comercial sobre sustrato de acero inoxidable 316. Para películas de dos espesores diferentes se tomaron difractogramas a diferentes

ángulos de incidencia (α) en un rango de 2° a 6°, obteniendo perfiles de difracción a cada profundidad de penetración del haz de rayos X. A partir de los perfiles se determinaron tamaño de cristalito y microdeformación de acuerdo a un ajuste Pseudo-Voigt en el que mediante un factor de peso (η), se tiene en cuenta la contribución tanto Gaussiana como de Cauchy al perfil del pico. El tamaño del cristalito está asociado a un perfil de tipo Cauchy, mientras que la microdeformación lleva a un ensanchamiento descrito por una función Gauss. El tamaño del cristalito y la micro-deformación se estudió tanto para el plano (111) como para el (200) en función de la profundidad de la película. Los resultados muestran un comportamiento anisotrópico para ambas películas.

Palabras clave: TiN, XRD, Tamaño del cristalito, Micro-deformación

ABSTRACT

Crystallite size and micro-strain were studied along the thickness of the titanium nitride thin films. The films were deposited on 316 stainless steel substrates by means of a Plasma Assistance – Physical Vapor Deposition technique (PAPVD) employing pulsed arcs in a non-commercial system. For films of two different thicknesses, diffractograms were taken at different incidence angles (α) in a range from 2° to 6°, obtaining diffraction profiles at each penetration depth of the X-rays beam. From the diffraction profiles crystallite size and micro-strain were determined according to a Pseudo-Voigt fit which takes into account with a weighting factor (η) the Gaussian and the Cauchy contributions to the peak Profile. The crystallite size is associated with a Cauchy-shape profile while the micro-strain leads to a broadening described by a Gauss function. The crystallite size and micro-strain were studied for the (111) and (200) orientations as a function of the film depth. The results show an anisotropic behavior for both films.

Key words: TiN, XRD, Crystallite size, Micro-strain.

1. INTRODUCCIÓN

El nitruro de titanio (TiN) tiene la ventaja de combinar propiedades como la alta dureza y la estabilidad termoquímica, características de compuestos covalentes con propiedades eléctricas y térmicas asociadas a los metales; lo cual lo hace un excelente candidato para su uso en diferentes áreas tecnológicas, por ejemplo en recubrimientos empleados para aplicaciones tribológicas o biomédicas, en barreras de difusión para interconexiones metálicas y en dispositivos de semiconductores (Abadias & Tse, 2004), (Ma, Huang, & Chen, 2006).

La caracterización microestructural de las películas delgadas es un parámetro importante que se puede asociar con su diseño y desempeño en diferentes aplicaciones. Debido a sus pequeñas dimensiones perpendiculares a la superficie, la microestructura de las películas delgadas no puede ser fácilmente caracterizada por métodos desarrollados para materiales en bloque. Sin embargo, varios métodos de física de superficie son frecuentemente aplicados para películas delgadas. Entre los métodos analíticos especialmente disponibles para películas delgadas, la difracción de rayos X juega un papel importante ya que no es destructiva y es altamente cuantitativa.

Sin embargo, debido a lo delgado de las películas el volumen difractado es normalmente muy pequeño, resultando en intensidades difractadas débiles. Por otra parte, debido a la orientación preferencial de cristalitos en cierta dirección, algunas líneas difractadas pueden alcanzar intensidades muy fuertes. En este caso, no hay problema en aplicar el análisis de perfil de línea (siglas en inglés: LPA) para obtener las características estructurales básicas de las películas delgadas (Sutta & Jackuliak, 1998).

El LPA intenta deducir las características microestructurales de la muestra a partir de la forma y el ensanchamiento de las reflexiones de Bragg. Es común que el ensanchamiento debido al tamaño del cristalito y la microdeformación ocurran simultáneamente y se

han desarrollado técnicas que permiten la separación de ambos efectos (Scardi, Leoni, & Delhez, 2004).

Generalmente los trabajos relacionan las propiedades mecánicas (específicamente esfuerzos residuales) con la profundidad (Tagliente, Falcone, Mello, Esposito, & Tapfer, 2001) (Wohlschlögel, Baumann, Wlezel, & Mittemeijer, 2006); y otros pocos, relacionan la microdeformación y el tamaño del cristalito con la profundidad. Este trabajo estudia la evolución del tamaño del cristalito y la microdeformación del TiN para los planos (111) y (200) de forma individual en función de la profundidad.

2. DETALLE EXPERIMENTAL

Los recubrimientos fueron crecidos por la técnica PAPVD por arco pulsado en un equipo no comercial en el que su descripción aparece en un trabajo previo (Devia, Restrepo, Segura, Arango, & Arias, 2005). Se crecieron dos películas variando el número de descarga cuyas condiciones de crecimiento aparecen resumidas en la Tabla 1, una película de 5 descargas que denotaremos 5D y otra de 8 descargas que llamaremos 8D. Cada descarga representa un espesor aproximado de 100 nm (Arias, Arango, & Devia, 2006).

Tabla No. 1 Parámetros de Deposición

Parámetros de Deposición	TiN
Blanco (6N)	Ti
Presión de N ₂ (mbar)	1.3
Voltaje de Descarga (volt)	320
Separación de Electrodo (mm)	7
Tiempo Glow (min)	20

Para la caracterización XRD se utilizó un difractómetro Bruker AXS modelo D8 Advance de geometría theta-theta y de haces paralelos, usando una fuente de rayos X CuK α con una longitud de 1.5406 Å. Se tomaron medidas a diferentes de θ desde 2 a 6°. Se analizaron sólo los planos (111) y (200), porque son los que se mantienen presentes con el cambio en el ángulo de incidencia. A medida que se aumenta el ángulo de incidencia los otros planos tienden a desaparecer.

2.1 Tamaño del Cristalito y Microdeformación

La posición del pico, el FWHM y el ensanchamiento integrado (β) se determinaron a partir de cada uno de los planos realizando previamente un ajuste con la función Pseudo-Voigt. Partiendo del hecho de que la función Pseudo-Voigt (f_{pv}) es obtenida por una superposición de peso de las funciones de Cauchy (f_c) (asociado al tamaño del cristalito (d)) y de Gauss (f_g) (asociado a la microdeformación (e)) representado por la ecuación (1):

$$f_{pv}(2\theta) = \eta f_c(2\theta) + (1 - \eta) f_g(2\theta) \quad (1)$$

donde η es el parámetro de peso que describe la cantidad de fracción de Cauchy en el perfil (Wertheim & Butler, 1974), se puede determinar la contribución de d y e . Conociendo b y FWHM se puede determinar η de la siguiente ecuación para un ajuste Pseudo-Voigt:

$$\beta = (\eta\pi + (1 - \eta)\sqrt{\pi \ln 2})w \quad (2)$$

donde $w = \text{FWHM}/2$.

Como no es posible trabajar con el método de Williamson-Hall que es aplicable cuando se tienen varias reflexiones, en nuestro caso, es el de una reflexión y para ello se toma el procedimiento planteado por Keijser (Keijser, Langford, & Mittemeijer, 1982), en el que conociendo η y b , se puede obtener el ensanchamiento debido a la contribución de d (b_c) y el ensanchamiento aportado por e (b_g) utilizando las siguientes expresiones:

$$\beta_C = (0.017475 + 1.500484\eta - 0.534156\eta^2) \beta \quad (3)$$

$$\beta_G = (0.184446 + 0.812692\sqrt{1 - 0.998497\eta} - 0.659603\eta + 0.445542\eta^2) \beta \quad (4)$$

Reemplazando b_C y b_G en las ecuaciones (5) y (6) respectivamente se obtiene d y e.

$$d = 0.9\lambda / \beta_C \cos(\theta) \quad (5)$$

$$e = \frac{1}{4} \beta_G \cot(\theta) \quad (6)$$

2.2 Perfil de Profundidad

Para evaluar una determinada propiedad en términos de perfil de profundidad se calcula la profundidad de penetración (t) a partir del ángulo de incidencia (a), que es definida como la distancia de los planos cristalográficos a la superficie de la muestra, el cual contribuye a la totalidad de la intensidad difractada por la relación $1/e$,

$$\tau = \frac{\sin \alpha \sin(2\theta - \alpha)}{\mu(\sin \alpha + \sin(2\theta - \alpha))} \quad (7)$$

Donde μ es el coeficiente de absorción lineal, que para el caso del TiN es $854,66 \text{ cm}^{-1}$ (Cullity, 1978). La propiedad dependiente de la profundidad se denota como $P(z)$, donde z es la distancia medida desde la superficie de la muestra. La propiedad promedio derivada de la reflexión de Bragg es expresada por la siguiente ecuación (8) donde t es la profundidad de penetración de los rayos X:

$$\bar{P} = \frac{\int_0^t P(z) \exp(-z/\tau) dz}{\int_0^t \exp(-z/\tau) dz} \quad (8)$$

Asumiendo $P(z)$ una expansión polinomial (ecuación (9)), los parámetros P_0, P_1, P_2, \dots pueden servir como parámetros de ajuste para la función de la propiedad promedio.

$$P(z) = P_0 + P_1 z + P_2 z^2 + \dots \quad (9)$$

La ecuación (8) puede resolverse analíticamente después de reemplazar la ecuación (9) en la ecuación (8), cuyo resultado está representado por la siguiente expresión:

$$\overline{P}_\alpha = P_0 + P_1 \left(\tau + \frac{t}{1 + \exp(t/\tau)} \right) + P_2 \left(2\tau^2 + \frac{t(t + 2\tau)}{1 + \exp(t/\tau)} \right) + \dots \quad (10)$$

Los datos promedios obtenidos experimentalmente se pueden ajustar con la ecuación (10) para obtener los coeficientes del polinomio de la ecuación (9) y de esta forma obtener la función que determina la propiedad en función de la profundidad (Wohlschlögel, Baumann, Welzel, & Mittemeijer, 2008) (Birkholz, 2006).

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En las Figs. 1 y 2 se muestran los patrones de difracción de los rayos X (XRD) de las películas delgadas de TiN para 5D y 8D respectivamente, en las que se logra identificar los planos característicos consistentes con lo reportado en la literatura para el compuesto de nitruro de titanio (Carvalho, Zoestbergen, Kooi, & De Hosson, 2003) (Popović, Novaković, & Bibić, 2009). Se observa como los planos de mayor intensidad en su orden son el (200) y (111) para las dos películas. Además los picos de la película 8D se hacen más intensos comparados con los picos del sustrato indicando que es una película más gruesa. El aumento de las descargas favorece el crecimiento del plano (200) como lo muestra la Fig. 2.

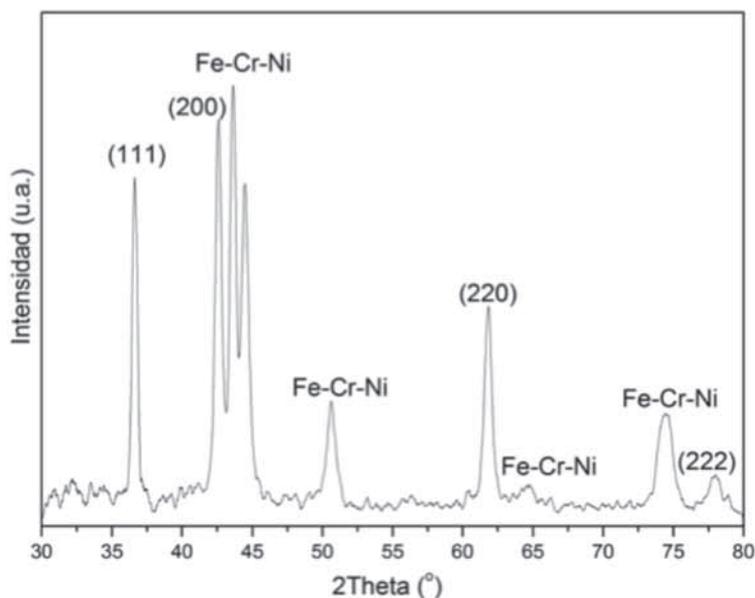


Fig. 1 Patrón XRD de la muestra 5D de TiN.

Al momento de realizar medidas de difracción con altos ángulos de incidencia, los planos (220), (311) y (222) desaparecen del patrón de difracción, por la alta intensidad en los picos del sustrato que atenúan los picos de menor intensidad.

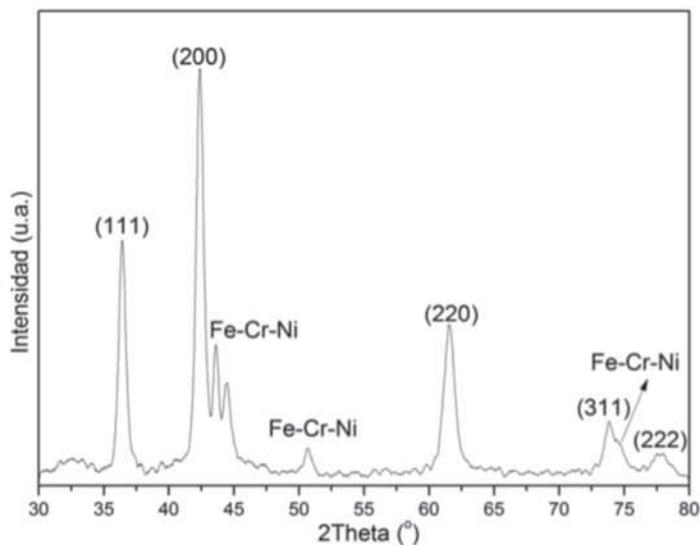


Fig. 2 Patrón XRD de la muestra 8D de TiN.

En la Fig. 3 se muestra la evolución de la microdeformación en función de la profundidad de las películas. Se observa un comportamiento anisotrópico para ambas muestras. La evolución de la microdeformación cambia en ambas películas para un mismo plano, por ejemplo se observa como en la Fig. 3 (a) ϵ_{111} para la muestra 5D es creciente a medida que aumenta la profundidad, caso contrario se presenta en el mismo plano para la muestra 8D (Fig.3 (c)), sugiriendo que en el aumento de las descargas se presenta un cambio en la tendencia de las microdeformaciones y dicho comportamiento va ligado a un plano específico. Como la densidad de dislocaciones y/o defectos puntuales están asociados a las microdeformaciones y además la presencia de estas microdeformaciones está relacionada con el desempeño mecánico específicamente de la dureza de las películas delgadas, entonces se puede sugerir de la Fig. 3 (a) una menor densidad de dislocaciones cerca a la superficie que aumenta a medida que se aproxima al sustrato. El caso contrario se presenta en la Fig. 3 (b) que muestra una mayor densidad de dislocaciones cerca a la superficie de la película. Con estas condiciones, se podría prever que en un ensayo de dureza se tendría mejor resultado cuando la orientación preferencial de la película es (200), que cuando es (111). Realizando la misma interpretación para la película 8D (Fig. 3 (c) y (d)), el recubrimiento tendrá mejor respuesta mecánica si la orientación preferencial corresponde al plano (111).

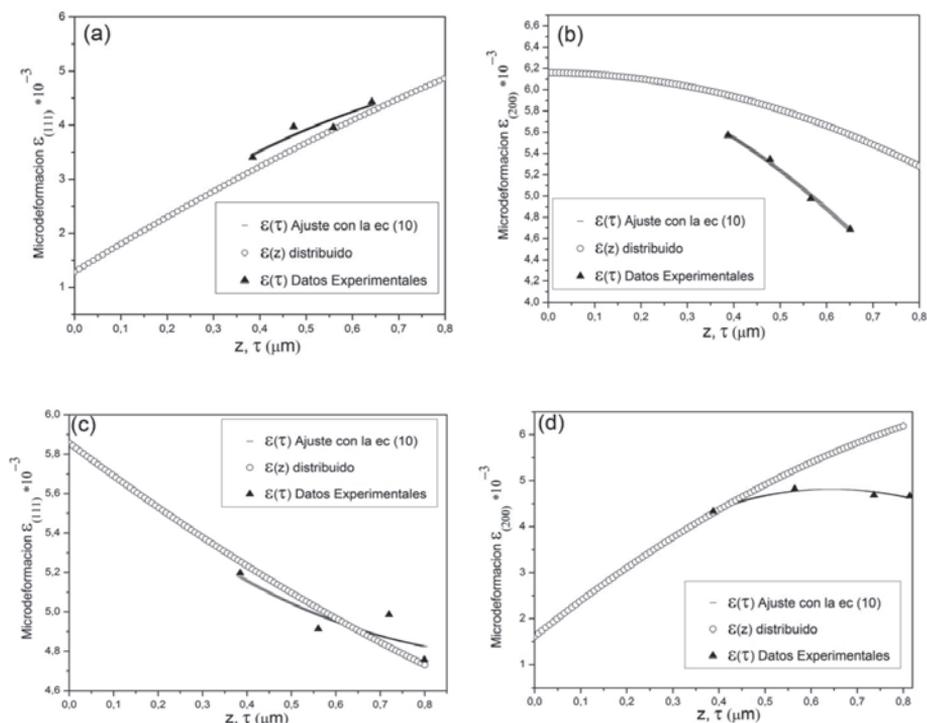


Fig. 3 Microdeformación para el TiN de 5D ((a) plano (111) y (b) plano (200)) y 8D ((c) plano (111) y (d) plano (200)).

En la Figura 4 se muestra el tamaño de cristalito experimental, el ajuste a dichos datos y su evolución a lo largo del espesor de la película 5D y 8D. Se observa que el tamaño del cristalito para ambas muestras tiene un comportamiento anisotrópico. El tamaño del cristalito no conserva su misma tendencia con la profundidad en ambas muestras, como se observa para el plano (111), que es creciente para la muestra 5D (Fig. 4(a)) y decreciente para 8D (Fig. (a)(c)). Para el plano (200) su comportamiento se invierte. Al igual que e, el tamaño del cristalito es un parámetro clave en el desempeño de la dureza, en el que, a menor tamaño del cristalito mejor es la respuesta mecánica.

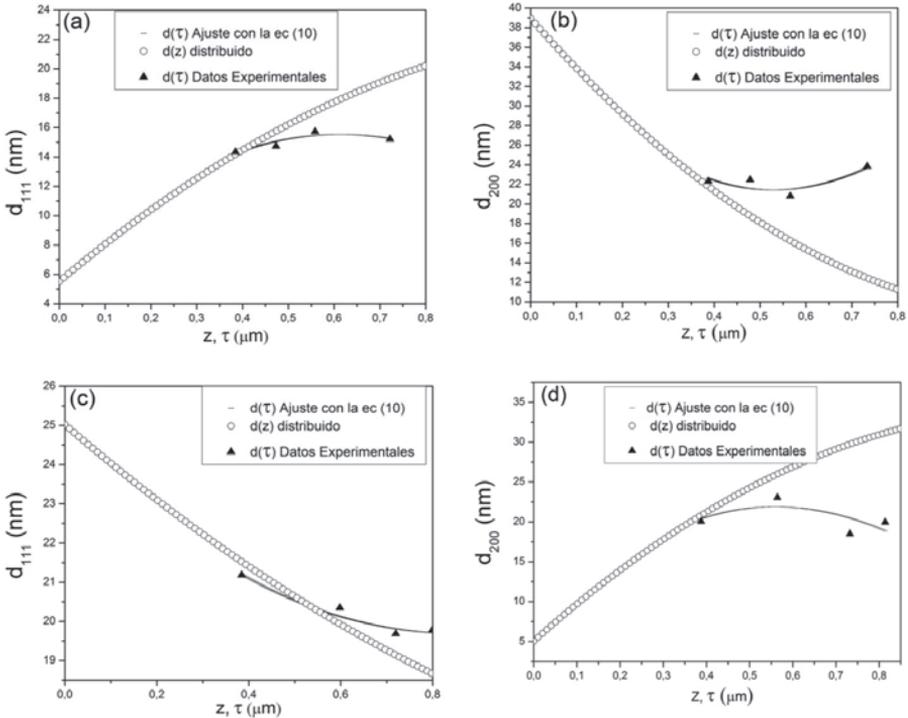


Fig. 4 Tamaño del cristalito para el TiN de 5D ((a) plano (111) y (b) plano (200)) y 8D ((c) plano (111) y (d) plano (200)).

Entonces los resultados podrían sugerir que para los ensayos de dureza se tendría una buena respuesta mecánica en la película 5D con orientación preferencial (111) y para la muestra 8D correspondería la orientación preferencial (200). Estos análisis serían contrarios a los de la microdeformación. Lo que nos llevaría a pensar que el comportamiento frente a una supuesta medida de dureza sería una contribución de los dos parámetros y no sería conveniente una interpretación individual.

4. CONCLUSIONES

Medidas del tamaño del cristalito y micro-deformación para películas delgadas de TiN crecidas por la técnica PAPVD por arco pulsado fueron realizadas por XRD a diferentes ángulos de incidencia. Los resultados obtenidos del análisis de las películas de TiN 5D y 8D muestran un comportamiento anisotrópico para

los dos parámetros de estudio con respecto a los planos (111) y (200).

La evolución del tamaño del cristalito y la microdeformación no es constante a lo largo del espesor de la película. Según la muestra y el plano su comportamiento puede ser creciente o decreciente.

Se puede llegar a sugerir que este comportamiento se da porque al momento de crecer la película 8D (mayor espesor) fue sometida a una mayor cantidad de golpeteo atómico, lo que favorece una uniformidad a nivel estructural a lo largo del espesor de la película, esto se puede sustentar con sus resultados de microdeformación.

BIBLIOGRAFÍA

- Abadias, G., & Tse, Y. Y. (2004). ***Diffraction stress analysis in fiber-textured TiN thin films grown by ion-beam sputtering: Application to (001) and mixed (001)+(111) texture.*** Journal of Applied Physics , 2414-2428.
- Arias, D. F., Arango, Y. C., & Devia, A. (2006). ***Study of TiN and ZrN thin films grown by cathodic arc technique.*** Applied Surface Science , 1683-1690.
- Birkholz, M. (2006). ***Line Prof ile Analysis. En M. Birkholz, Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*** (págs. 85-138). Federal Republic of Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Carvalho, N. J., Zoestbergen, E., Kooi, B. J., & De Hosson, J. T. (2003). ***Stress analysis and microstructure of PVD monolayer TiN and multilayer TiN/(Ti,Al)N coatings.*** Thin Solid Films , 179-189.
- Cullity, B. D. (1978). ***Elements o X-ray Diffraction.*** USA: Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- Devia, A., Restrepo, E., Segura, B., Arango, Y., & Arias, D. F. (2005). ***Study of TiN and Ti/TiN coatings produced by pulsed-arc discharge.*** Surface and Coatings Technology , 83-89.

- Keijser, T. H., Langford, J. I., & Mittemeijer, E. J. (1982). ***Use of the Voigt Function in a Single-Line Method for the Analysis of X-ray Diffraction***. Journal of Applied Crystallography , 308-314.
- Ma, C. H., Huang, J. H., & Chen, H. (2006). ***Nanohardness of nanocrystalline TiN thin films***. Surface and Coatings Technology , 3868-3875.
- Popović, M., Novaković, M., & Bibić, N. (2009). ***Structural characterization of TiN coatings on Si substrates irradiated with Ar ions***. Materials Characterization , 1463-1470.
- Scardi, P., Leoni, M., & Delhez, R. (2004). ***Line broadening analysis using integral breadth methods: a critical review***. Journal of Applied Crystallography , 381-390.
- Sutta, P., & Jackuliak, Q. (1998). ***X- Ray Diffraction Line Profile Analysis of Strongly Textured Thin Films***. Materials Structure , 10-14.
- Tagliente, M. A., Falcone, R., Mello, D., Esposito, C., & Tapfer, L. (2001). ***On the influence of carbon implantation on the structural properties of hard TiN coatings studied by glancing incidence X-ray diffraction***. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms , 42-54.
- Wertheim, G. K., & Butler, M. A. (1974). ***Determination of the Gaussian and Lorentzian content of experimental line shapes***. Review of Scientific Instruments , 1369-1371.
- Wohlschlägel, M., Baumann, W., Welzel, U., & Mittemeijer, E. J. (2008). ***Determination of depth gradients of grain interaction and stress in Cu thin films***. Journal of Applied Crystallography, 1067-1075.
- Wohlschlägel, M., Baumann, W., Wlezel, U., & Mittemeijer, E. J. (2006). ***Mechanical Stress Gradients in Thin Films Analyzed Employing X-Ray Diffraction Measurements at Constant Penetration/Information Depths***. Materials Science Forum, 19-24.