

Tesis defendida por
Mónica Vargas Bautista
y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Wencel José De la Cruz Hernández
Director del Comité

Dra. Alma Georgina Navarrete Alcalá
Miembro del Comité

Dr. Gerardo Soto Herrera
Miembro del Comité

Dr. Mario Humberto Farías Sánchez
Miembro del Comité

Dra. Laura Viana Castrillón
*Coordinador del programa de posgrado en
Física de Materiales*

Dr. David Hilario Covarrubias Rosales
Director de Estudios de Posgrado

Junio de 2013

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DE ENSENADA**



**Programa de Posgrado en Ciencias
en Física de Materiales**

Estudio de las propiedades mecánicas de películas delgadas de TaC_xN_y

Tesis

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Mónica Vargas Bautista

Ensenada, Baja California, México,
2013

Resumen de la tesis de *Mónica Vargas Bautista*, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Física de Materiales.

Estudio de las propiedades mecánicas de las películas delgadas de TaC_xN_y

Resumen aprobado por:

Dr. Wencil José de la Cruz Hernández
Director de Tesis

La síntesis y caracterización del nitrocarburo de tantalio (TaC_xN_y) se ha investigado, principalmente, por su aplicación en la industria microelectrónica. Sin embargo, existe escasa información acerca de la dureza y el módulo de elasticidad del TaC_xN_y y su posible aplicación tecnológica en la industria metal-mecánica y biomédica. Por lo tanto, este trabajo se enfoca en la síntesis de películas delgadas de TaC_xN_y y el estudio de sus propiedades mecánicas; para ello, se utilizó la técnica de pulverización catódica reactiva a magnetrón de corriente directa y la prueba de nanoindentación, respectivamente.

Como parte de la metodología, primero se formaron películas de nitruro de tantalio (TaN_y) con la finalidad de establecer las condiciones experimentales óptimas que permitan obtener TaN_y con valores de dureza similares a los reportados en la literatura. Posteriormente, las películas de TaC_xN_y se formaron en función del flujo de nitrógeno y metano para obtener películas con diferente estequiometría ($y = [N]/[Ta]$ y $x = [C]/[Ta]$).

El análisis de la composición y el ambiente químico de las películas se realizaron de manera *ex situ*, mediante espectroscopía de electrones Auger y espectroscopía de electrones fotoemitidos, respectivamente. Por otro lado, la estructura cristalina se determinó por medio de difracción de rayos-X.

La estructura cristalina de las películas de TaN_y cambió de hexagonal γ - Ta_2N + cúbica δ - TaN a la fase cúbica δ - TaN con el incremento del flujo de nitrógeno. Asimismo, los cambios estructurales de las películas de TaC_xN_y se le atribuyen en gran parte al contenido de nitrógeno, ya que el carbono ($x = \sim 10\%$) se integró en la estructura del TaN_y sustituyendo al nitrógeno en los intersticios de la red.

En el sistema Ta-N, la prueba de nanoindentación mostró que las muestras compuestas por mezcla de fases hexagonal γ - Ta_2N + cúbica δ - TaN obtuvieron los valores más altos de dureza, de 26 a 29 GPa. Por otro lado, las películas de TaC_xN_y con estructura hexagonal presentaron valores de dureza de 21 a 25 GPa, mientras que la dureza de los TaC_xN_y formados por más de una estructura cristalina es ligeramente mayor a los 30 GPa y con módulo de elasticidad de 300 a 363 GPa.

Palabras Clave: Nitruro de tantalio (TaN_y), nitrocarburo de tantalio (TaC_xN_y), pulverización catódica reactiva, microestructura, nanoindentación

Abstract of the thesis presented by *Mónica Vargas Bautista* as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Physics of Materials.

Study of the mechanical properties of TaC_xN_y thin films

Abstract approved by:

Dr. Wencil José de la Cruz Hernández

The synthesis and characterization of tantalum nitrocarbide (TaC_xN_y) have been investigated principally because of its application in the microelectronics industry. However, the information about the hardness and the elasticity modulus of TaC_xN_y and its possible uses in technologies, like in the metal-mechanic and biomedical industries, is limited. Therefore, this work is focused on the synthesis of TaC_xN_y thin films and the study of their mechanical properties, by means of DC reactive magnetron sputtering and nanoindentation probe, respectively.

As part of the methodology, before growing the TaC_xN_y films, tantalum nitride (TaN_y) thin films were synthesized in order to establish the optimal experimental conditions for obtaining TaN_y films with hardness values similar to those reported in the literature. Subsequently, the TaC_xN_y films were grown as a function of the nitrogen and methane flow, in order to obtain films with different stoichiometry ($y = [N]/[Ta]$ and $x = [C]/[Ta]$).

The chemical analysis was performed *ex situ* using Auger electron (AES) and X-ray photoelectron (XPS) spectroscopies. On the other hand, the crystalline structure was determined by means of X-ray diffraction (XRD).

The crystalline structure of the TaN_y films changed from hexagonal γ -Ta₂N + cubic δ -TaN to cubic δ -TaN phase when increasing the nitrogen flow. Likewise, the structural changes of the TaC_xN_y films were largely attributed to the nitrogen content, because the carbon atoms ($x = \sim 10\%$) were integrated within the TaN_y structure, replacing the nitrogen interstitial sites in the lattice.

In the Ta-N system, the nanoindentation tests showed that the samples composed of mixed crystalline phases, hexagonal γ -Ta₂N + cubic δ -TaN, obtained the highest hardness values, between 26 and 29 GPa. On the other hand, the TaC_xN_y films with a hexagonal structure presented hardness values between 21 and 25 GPa, while the hardness for the TaC_xN_y formed by more than one crystalline structure is slightly higher than 30 GPa and with an elasticity modulus between 300 and 363 GPa.

Keywords: Tantalum nitride (TaN_y), tantalum nitrocarbide (TaC_xN_y), DC reactive sputtering, microstructure, nanoindentation

Dedicatorias

A Dios

A mis padres
Mónica Bautista G. y Rojo Vargas J.

A mis hermanos
Rojo y Daniel Rodrigo

A las personas que creen en mí...

Agradecimientos

A Dios... Gracias infinitas...

A mis padres por estar siempre a mi lado, y a mis hermanos por las lecciones de vida.

Al Dr. Víctor Soto por su apoyo en pro de mi realización académica y profesional.

Al Sr. Herminio Ramírez y a su equipo de trabajo por su amistad, y por la oportunidad que tuve de colaborar con ellos en la investigación de materiales dentales donde me di cuenta de la necesidad de invertir en el desarrollo de proyectos tecnológicos en nuestro país.

A mis amigos de la carrera de Ing. Química, Martín Uribe, Carmen Aguilera, Ricardo Robles, Raymundo Guevara y Edgardo Cano, con quienes compartí grandes experiencias al emprender un proyecto de reciclaje de neumáticos usados.

Al Asesor, Dr. Wencel de la Cruz, por aceptar la labor de ser mi director de tesis y por transmitirme su conocimiento, así como por su apoyo y confianza.

Al Dr. Mario Farías, al Dr. Gerardo Soto y a la Dra. Georgina Navarrete por su paciencia, su apoyo y los buenos consejos.

A mis compañeras y amigas de laboratorio, Isabel Ponce y Karla Paola Valdez, por compartir su experiencia e historias que hicieron más agradables los días de trabajo.

A Eloísa Aparicio, David Domínguez, Jesús Díaz y Fabián Alonso, así como a Juan Peralta y Margot Sainz por su apoyo técnica, su paciencia y ayuda en todo momento.

A mis nuevos amigos de Ensenada, Margoth Córdova, María de Jesús Martínez, Juan Jesús Velarde, Jessica Dávila, Margarita Martínez, Karla Mosqueda, Ernesto Castro, Sharon Sandoval, Noé Hernández, Mario Curiel, Oscar Olvera, Marilú Rentana, Eric Hernández, David Cervantes, Jorge Mora, Danae Guerra, Rafael Castiello, Mario Guzmán, Jassiel Rodríguez, Martín Cisneros, Brenda Acosta, Oscar Trujillo, Irene Barberena, Oxana Martynyuk...

A CONACYT por invertir en mi formación académica.

Al proyecto DGAPA-PAPIIT No. 103711.

Contenido

	<i>Página</i>
Resumen español.....	ii
Resumen inglés.....	iii
Dedicatorias.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de Figuras.....	viii
Lista de Tablas.....	xii
Capítulo 1. Introducción	
1.1 Antecedentes.....	1
1.2 Hipótesis.....	8
1.3 Objetivo general.....	8
1.4 Objetivos específicos.....	8
Capítulo 2. Técnicas y procedimientos experimentales	
2.1 Pulverización catódica.....	9
2.1.2 Principio físico de la pulverización catódica.....	9
2.1.3 Pulverización catódica reactiva a magnetron de corriente directa.....	10
2.1.4 Parámetros en el sistema de pulverización catódica.....	12
2.1.5 Equipo utilizado para la síntesis de películas delgadas.....	13
2.2 Metodología de crecimiento de películas delgadas de TaN _y y TaC _x N _y	15
2.3 Caracterización.....	20
2.3.1 Análisis químico elemental de superficie.....	20
2.3.1.1 Espectroscopía de electrones Auger (AES).....	20
2.3.1.1.1 Perfiles de concentración.....	22
2.3.1.1.2 Espectroscopía de electrones fotoemitidos (XPS).....	23
2.3.2 Difracción de rayos X.....	26
2.3.3 Perfilometría mecánica.....	28
2.3.4 Propiedades mecánicas.....	29
2.3.4.1 Dureza y Módulo de elasticidad (Módulo de Young).....	29
2.3.4.2 Teoría de nanoindentación.....	32
2.3.4.3 Descripción del equipo de nanoindentación.....	36

Contenido

	<i>Página</i>
Capítulo 3. Resultados y discusiones	
3.1 Resultados del primer grupo de experimentos.....	39
3.1.1 Películas delgadas de TaN _y	39
3.1.2 Películas delgadas de TaC _x	51
3.1.3 Películas delgadas de TaC _x N _y	58
3.2 Resultados del segundo grupo de experimentos.....	73
3.2.1 Películas delgadas de TaN _y	73
3.2.2 Películas delgadas de TaC _x	87
3.2.3 Películas delgadas de TaC _x N _y	93
Conclusiones.....	106
Referencias bibliográficas.....	108

Lista de figuras

<i>Figura</i>		<i>Página</i>
1	Esquema del mecanismo de la pulverización catódica.	10
2	Esquema de un sistema típico de pulverización catódica reactiva a magnetrón DC.	12
3	Diagrama del sistema de pulverización catódica utilizado para la formación de las películas delgadas de TaC _x , TaN _y y TaC _x N _y .	14
4	Esquema del principio físico del proceso Auger.	21
5	Esquema del montaje para un perfil de concentración.	22
6	Esquema del principio físico del proceso de fotoionización.	24
7	Principio de la difracción de rayos X y la ley de Bragg.	27
8	Esquema de un difractor de rayos X con arreglo Bragg-Brentano.	28
9	Esquema de una prueba típica de indentación.	30
10	Curva típica del esfuerzo en función de la deformación unitaria para un material.	31
11	Representación esquemática de la sección transversal de una indentación, durante y después de aplicar la carga.	33
12	Representación esquemática de la curva fuerza vs. desplazamiento donde se muestran los parámetros utilizados en el análisis. También se muestra una interpretación gráfica de la profundidad de contacto.	34
13	Esquema del transductor capacitivo de tres placas paralelas.	37
14	Diagrama de bloques del sistema TriboScope®, Hysitron Inc. El lado izquierdo muestra el sistema de generación de imagen, mientras el lado muestra el control y procesamiento de los datos de indentación.	38
15	Espectro Auger de la muestra D5_N10_C0_P50_T0 expuesta al ambiente.	40
16	Perfil de concentración de la muestra D5_N10_C0_P50_T0.	41
17	Espectro Auger de la muestra D5_N10_C0_P50_T0 después de una erosión con iones de argón.	42
18	Espectro Auger de la muestra D5_N10_C0_P50_T550 después de una erosión con iones de argón.	45
19	Patrones de difracción de rayos X de las películas de TaN _y crecidas en función de la temperatura del sustrato en una atmósfera de 3 sccm de Ar y 10 sccm de N ₂ .	46
20	Espectro XPS de baja resolución de una muestra típica de TaN _y .	48
21	Espectro XPS de alta resolución del pico N 1s y Ta 4p _{3/2} de la muestra D5_N10_C0_P50_T550.	49
22	Espectro XPS de alta resolución del doblete del pico de Ta 4f de la muestra D5_N10_C0_P50_T550.	50
23	Espectro Auger de la muestra D5_N0_C4_P50_T0 después de la erosión con iones de argón.	52

Lista de figuras

<i>Figura</i>		<i>Página</i>
24	Espectro Auger de la muestra D5_N0_C4_P50_T500 después de la erosión con iones de argón.	53
25	Patrón de difracción de rayos X de la película D5_N0_C4_P50_T500.	54
26	Espectro XPS de baja resolución de una muestra típica de TaC _x .	55
27	Espectro XPS de alta resolución del pico C 1s de la muestra D5_N0_C4_P50_T500.	56
28	Espectro XPS de alta resolución del pico Ta 4f de la muestra D5_N0_C4_P50_T500.	57
29	Espectros Auger de las películas de TaC _x N _y crecidas a temperatura ambiente, obtenidos después de una erosión con iones de argón.	59
30	Espectros Auger de las películas de TaC _x N _y crecidas 500 °C, obtenidos después de una erosión con iones de argón.	61
31	Patrones de difracción de rayos de las películas de TaC _x N _y crecidas a 500 °C.	63
32	Espectro XPS de baja resolución de una muestra típica de TaC _x N _y .	64
33	Espectro XPS de alta resolución del pico de C 1s de la muestra D5_N4_C4_P50_T500.	65
34	Espectro XPS de alta resolución del pico de N 1s de la muestra D5_N4_C4_P50_T500.	66
35	Espectro XPS de alta resolución del pico de Ta 4f de la muestra D5_N4_C4_P50_T500.	67
36	Curva de carga y descarga de la muestra TaN _y crecida a 550 °C en una atmósfera de 3 sccm de Ar y 10 de sccm N ₂ , la cual lleva como etiqueta D5_N10_C0_P50_T550.	69
37	Curva de carga y descarga de la muestra TaC _x crecida a 500 °C en una atmósfera de 3 sccm de Ar y 4 sccm de CH ₄ , la cual lleva como etiqueta D5_N0_C4_P50_T500.	69
38	Curva de carga y descarga de la muestra TaC _x N _y crecida a 500 °C en una atmósfera de 3 sccm de Ar, 4 sccm de CH ₄ y 4 sccm de N ₂ la cual lleva como etiqueta D5_N4_C4_P50_T500.	70
39	Imagen de la topografía de la película TaN _y crecida a 550 °C en una atmósfera de 3 sccm Ar y 10 sccm N ₂ , la cual lleva como etiqueta D5_N10_C0_P50_T550.	72
40	Imagen de la topografía de la película TaN _y crecida a 200 °C en una atmósfera de 3 sccm de Ar y 6 sccm de N ₂ , la cual lleva como etiqueta D10_N6_C0_P80_T200 La distancia blanco- sustrato fue de 10 cm.	73
41	Patrón de difracción de rayos X de la película TaN _y con la etiqueta D10_N0.5_C0_P100_T200.	74
42	Imagen de la topografía de la película D7_N1_C0_P100_T200 crecida a 200 °C en una atmósfera de 2 sccm de Ar y 1 sccm de N ₂ con 100 W de potencia. La distancia blanco- sustrato fue de 7 cm.	76

Lista de figuras

<i>Figura</i>		<i>Página</i>
43	Serie de patrones de difracción de rayos X de las películas de TaNy con las etiquetas D7_N1_C0_P100_T200, D7_N1.2_C0_P100_T200 y D7_N1.5_C0_P100_T200.	77
44	Patrón de difracción de rayos X de la película TaNy con la etiqueta D7_N1.2_C0_P100_T400.	79
45	Gráfico obtenido del perfilómetro, donde se muestra el escalón para medir el espesor de la película TaNy con la etiqueta D7_N1.2_C0_P100_T400.	80
46	Espectro AES de la película TaNy con la etiqueta D7_N1.2_C0_P100_T400 obtenido después de una erosión con iones de argón.	81
47	Espectro XPS de alta resolución del pico de N 1s de la muestra D7_N1.2_C0_P100_T400.	82
48	Espectro XPS de alta resolución del pico de Ta 4f de la muestra D7_N1.2_C0_P100_T400.	83
49	Curva de carga y descarga de la muestra de D7_N1.2_C0_P100_T400.	84
50	Imagen de la topografía de la película D7_N1.2_C0_P100_T400.	85
51	Patrón de difracción de rayos X de la película TaCx con la etiqueta D7_N0_C0.2_P100_T400.	87
52	Gráfico obtenido del perfilómetro, donde se muestra el escalón para medir el espesor de la película TaCx con la etiqueta D7_N1.2_C0_P100_T400.	88
53	Espectro AES de la película TaCx con la etiqueta D7_N0_C0.2_P100_T400 obtenido después de una erosión con iones de argón.	89
54	Espectro XPS de alta resolución del pico de C 1s de la muestra D7_N0_C0.2_P100_T400.	90
55	Espectro XPS de alta resolución del pico de Ta 4f de la muestra D7_N0_C0.2_P100_T400.	91
56	Curva de carga y descarga de la muestra de D7_N0_C0.2_P100_T400.	92
57	Imagen de la topografía de la película D7_N0_C0.2_P100_T400.	92
58	Serie de patrones de difracción de rayos X de las películas de TaC _x N _y con las etiquetas D7_N0.6_C0.2_P100_T400, D7_N0.8_C0.2_P100_T400, D7_N1.0_C0.2_P100_T400 y D7_N1.2_C0.2_P100_T400.	94
59	Serie de patrones de difracción de rayos X de las películas de TaC _x N _y con las etiquetas D7_N0.8_C0.2_P100_T400 y D7_N0.8_C0.4_P100_T400.	95

Lista de figuras

<i>Figura</i>		<i>Página</i>
60	Gráfico obtenido del perfilómetro, donde se muestra el escalón para medir el espesor de la película TaC _x N _y con la etiqueta D7_N1.2_C0.2_P100_T400.	96
61	Espectro AES de la película de TaC _x N _y con la etiqueta D7_N1.2_C0.2_P100_T400 obtenido después de una erosión con iones de argón.	97
62	Espectro XPS de alta resolución del pico de C 1s de la muestra D7_N1.2_C0.2_P100_T400.	98
63	Espectro XPS de alta resolución del pico de N 1s de la muestra D7_N1.2_C0.2_P100_T400.	99
64	Espectro XPS de alta resolución del pico de Ta 4f de la muestra D7_N1.2_C0.2_P100_T400.	100
65	Curva de carga y descarga de la película de TaC _x N _y etiquetada como D7_N1.2_C0.2_P100_T400.	101
66	Imagen de la topografía de la película de TaC _x N _y etiquetada como D7_N1.2_C0.2_P100_T400.	104

Lista de tablas

<i>Tabla</i>		<i>Página</i>
1	Serie de muestras de TaN _y , TaC _x y TaC _x N _y del primer grupo de experimentos, las cuales se sintetizaron en función del gas reactivo y la temperatura del sustrato, con un tiempo de depósito de 40 min.	17
2	Serie de muestras de TaN _y sintetizadas en función de la relación de gas Ar/N ₂ , la potencia DC y la distancia entre el blanco y el sustrato, con un tiempo de depósito de 60 min y una temperatura de sustrato de 200°C.	18
3	Serie de muestras de TaN _y , TaC _x y TaC _x N _y del segundo grupo de experimentos, las cuales se sintetizaron en función del gas reactivo y la temperatura del sustrato.	19
4	Resultados de la concentración atómica de las películas de TaN _y , obtenidas mediante espectroscopia de electrones Auger (AES), después de una limpieza con iones de argón. Las películas se crecieron a temperatura ambiente en función del flujo de gas reactivo.	39
5	Resultados de la concentración atómica de las películas de TaN _y crecidas en función de la temperatura del sustrato en una atmósfera de 3 sccm de Ar y 10 sccm de N ₂ . Los resultados se obtuvieron mediante espectroscopía de electrones Auger.	43
6	Resultados de la medición de espesor para las películas delgadas de TaN _y crecidas en función de la temperatura del sustrato.	43
7	Resultados de la concentración atómica de las películas de TaC _x utilizando la técnica AES. Las películas se crecieron en función del flujo de gas reactivo a temperatura ambiente.	51
8	Resultados de la concentración atómica de los elementos que componen las películas de TaC _x N _y , utilizando la técnica AES. Las películas de TaC _x N _y se crecieron en función del flujo de nitrógeno a temperatura ambiente, manteniendo constante el flujo de gas Ar en 3 sccm y el flujo de metano en 4 sccm.	58
9	Resultados de la concentración atómica de los elementos que componen la segunda serie de películas de TaC _x N _y , utilizando la técnica AES. Las películas de TaC _x N _y se crecieron en función del flujo de nitrógeno a 500 °C, manteniendo constante el flujo de gas Ar en 3 sccm y el flujo de metano en 4 sccm.	60
10	Resultados de los valores de dureza y módulos de elasticidad de las películas delgadas de TaN _y , TaC _x y TaC _x N _y más representativas. La fuerza de indentación fue de 3000 μN, excepto para la muestra D5_N0_C4_P50_T500 que fue de 4000 μN.	71
11	Resultados de los valores de dureza y módulo de elasticidad reducido de las películas delgadas de TaC _x N _y del segundo grupo de experimentos. La fuerza de indentación fue de 3000 μN.	102

Capítulo 1

Introducción

1.1 Antecedentes

Los carburos y nitruros de metales de transición de los grupos IVB al VIB de la tabla periódica son materiales de interés para la comunidad científica debido a sus múltiples aplicaciones tecnológicas. Aunque la mayoría de sus aplicaciones son recientes, los carburos y nitruros de metales de transición se conocen desde hace más de cien años. Los carburos de titanio y tungsteno se obtuvieron del acero y se identificaron como tales a mediados del siglo XIX. En 1890, E.G. Acheson produjo el primer carburo de silicio (SiC) con el nombre comercial “Carborundum”, y el químico francés Moissan sintetizó la mayoría de los carburos, que se conocen actualmente, en un horno de arco eléctrico. El nitrocarburo de titanio (TiCN) se describió por primera vez en 1822 y se identificó mediante análisis químicos hasta la década de 1850 (Pierson, 1996).

Los carburos y nitruros de metales de transición forman parte de la categoría de los carburos y nitruros intersticiales, llamados así ya que la red cristalina del metal huésped (grupo IV, V y VI) es lo suficientemente grande para que los átomos de carbono o nitrógeno quepan fácilmente en los intersticios, lo cual permite la combinación de enlaces metálicos, iónicos y covalentes (Pierson, 1996). Entre las características generales de los carburos y nitruros de metales de transición se encuentran su dureza, su alta resistencia al desgaste y su elevado punto de fusión, además de ser químicamente inertes. Tradicionalmente se utilizan en ambientes bajo condiciones extremas de presión y temperatura, por ejemplo, en dispositivos para cohetes. Asimismo, por su dureza se les aplica en herramientas de corte y molienda, puntas de zapatos de golf y en neumáticos para nieve. En aleaciones ferrosas los carburos y nitruros de metales de transición son los responsables en dar mayor resistencia a los aceros. Sin embargo, estos materiales también cuentan con propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas que los hacen adecuados para recubrimientos ópticos, contactos eléctricos, barreras de difusión, entre otros (Oyama, 1996).

Recientemente, los carburos y nitruros formados por tantalio atraen la atención de la actividad científica y tecnológica gracias a la versatilidad en las propiedades físicas y químicas que presentan. El carburo de tantalio (TaC) y el nitruro de tantalio (TaN) se usan como

recubrimientos refractarios en herramientas de corte, como barreras de difusión en circuitos integrados, en componentes pasivos de dispositivos electrónicos, así como en recubrimientos anticorrosivos (Zhongwen *et al.* 2011).

Las propiedades del TaC y TaN surgen de la naturaleza de su estructura electrónica. ChangZeng *et al.* (2007) realizaron un estudio teórico sobre la estructura de valencias electrónicas del TaC y TaN utilizando la teoría electrónica empírica. Los resultados revelan que los enlaces de estos compuestos son de carácter covalente, metálico e iónico, es decir, los tres tipos de enlaces se combinan entre sí. También, se muestra que la fuerza del enlace iónico es mayor en el TaN, mientras que el covalente predomina en el TaC.

Se pueden formar películas delgadas de TaC y TaN utilizando técnicas que se basan en el depósito de vapor producidos por medios químicos (*CVD*, por sus siglas en inglés de *Chemical Vapor Deposition*) y por medios físicos (*PVD*, por sus siglas en inglés de *Physical Vapor Deposition*). Entre las técnicas PVD destacan el método de pulverización catódica reactiva, el depósito por láser pulsado y el depósito asistido por un haz de iones. La composición y la estructura del TaC y TaN dependen del método de depósito y las condiciones de síntesis.

El TaC cristaliza en una estructura cúbica tipo NaCl y se caracteriza por su alta dureza, elevado punto de fusión, gran conductividad eléctrica, alta resistencia al ataque químico y al choque térmico, además de una excelente resistencia a la oxidación. En el diagrama de fase del sistema Ta-C se muestra otro carburo estable, el hemcarburo (Ta_2C). El Ta_2C tiene una estructura basada en una red metálica hexagonal compacta.

El estudio de la síntesis y la morfología de varios carburos en el sistema Ta-C fue reportado por Grossklauss y Bunshah (1975), quienes utilizaron una técnica PVD, donde básicamente el tantalio elemental se evapora en presencia de acetileno como gas reactivo, obteniendo películas de TaC y Ta_2C sobre sustratos de acero inoxidable en función de la presión parcial de acetileno y la temperatura del sustrato. En este trabajo se encontró que la proporción de C/Ta en los depósitos de TaC incrementa con el aumento de la presión parcial de acetileno. Grossklauss y Bunshah (1975) obtuvieron distintos valores de dureza tanto para las películas de TaC como las de Ta_2C , dependiendo de la presión parcial de acetileno a 550 °C, tomando valores de 17.6 a 24.3 GPa para el TaC y de 17.6 a 23.9 GPa para el Ta_2C . Asimismo, muestran marcados cambios en la morfología de las películas en respuesta a la temperatura de depósito.

El crecimiento de películas delgadas de TaC utilizando la técnica de pulverización catódica reactiva a magnetrón de corriente directa ha sido reportado en la literatura por Håkansson et al. (1990), quienes mostraron la formación de películas de una sola fase de TaC sobre sustratos de aceros a 650 °C. Los parámetros que se consideraron fueron la composición de gas inerte y gas reactivo: argón/metano (Ar/CH₄) y xenón/metano (Xe/CH₄), y la distancia entre el blanco y el sustrato. Håkansson et al. (1990) encontraron que la estructura de las películas de TaC dependen de la relación de gases en el proceso de depósito y que las películas sintetizadas en la atmósfera de Ar/CH₄ resultaron tener mayor nivel de estrés en comparación con las películas crecidas en la mezcla de gases Xe/CH₄; esto debido a la generación de defectos en las películas inducidos por un gran flujo de átomos de Ar de alta energía retrodispersados.

En cuanto al estudio de las aplicaciones metal mecánicas de películas delgadas de TaC, Hadjar y Chekour (2011) reportaron un análisis del comportamiento mecánico de capas delgadas de TaC formadas sobre sustratos de aceros. El método de Hadjar y colaboradores consistió en depositar un recubrimiento de tantalio sobre acero al carbono mediante la técnica de evaporación por haz de electrones. Posteriormente, el sistema tantalio/acero fue calentado en un sistema al vacío hasta que el TaC quedó formado. Los resultados mostraron que fue formado tanto el Ta₂C como el TaC, así como también reportaron que las propiedades mecánicas del Ta₂C y TaC, como la microdureza y la adhesión, mejoraron con el incremento de la temperatura del proceso.

Con respecto al TaN, las investigaciones relacionadas con películas delgadas están dirigidas en gran parte por su aplicación en la industria microelectrónica como barrera que impide la difusión del cobre en sustratos de silicio u óxido de silicio y como películas resistivas. En este caso las propiedades que se aprovechan son su estabilidad térmica y su conductividad eléctrica (Ohshita et al. 2000 y Chang et al. 2002). El TaN también posee alta dureza, resistencia a altas temperaturas, baja expansión térmica, resistencia mecánica y estabilidad en ambientes químicos corrosivos.

El sistema Ta-N presenta diferentes fases estables: la estructura TaN cúbica centrada en el cuerpo (bcc-TaN_{0.1}), la Ta₄N ortorrómbica, la γ -Ta₂N hexagonal compacta (hcp-Ta₂N), la δ -TaN cúbica centrada en las caras (fcc-TaN), la ϵ -TaN hexagonal, la hexagonal tipo WC θ -TaN, la Ta₅N₆ hexagonal, la Ta₄N₅ tetragonal y la Ta₃N₅ ortorrómbica. A partir de cada una de estas estructuras se derivan propiedades físicas, químicas y mecánicas particulares.

El uso de la tecnología CVD para la síntesis de películas de TaN se reporta en la literatura con menor frecuencia que las técnicas PVD. Según Ohshita et al. (2000) el depósito de películas de TaN por CVD está limitado porque existen pocos tipos de fuentes gaseosas de tantalio adecuadas para el proceso. Usualmente, se utilizan técnicas PVD para la síntesis de películas delgadas de TaN como la pulverización catódica reactiva a magnetrón debido a la facilidad de obtener el blanco metálico de tantalio. Actualmente, la pulverización catódica reactiva es una de las principales técnicas para fabricar dispositivos con aplicación en la industria microelectrónica debido a su compatibilidad con los esquemas convencionales de metalización en el procesamiento de circuitos integrados, así también, es una técnica atractiva para producir recubrimientos duros.

Los estudios realizados acerca del crecimiento de películas de TaN_x mediante pulverización catódica reactiva a magnetrón muestran los cambios de composición y estructura del TaN_x en función de los parámetros experimentales y cómo esto se refleja en las propiedades mecánicas y eléctricas de las películas, principalmente. Dentro de este contexto, cabe destacar el trabajo realizado por Shin et al. (1999), quienes reportaron la síntesis de películas de TaN con estructura fcc (tipo NaCl) sobre sustratos de MgO (001) a 600 °C en una cámara de ultra alto vacío en función de la presión parcial de N_2 . Las películas que Shin et al. (1999) crecieron tienen la misma dirección cristalográfica que el sustrato, generando una relación cubo a cubo $(001)_{TaN} || (001)_{MgO}$, y las propiedades físicas de las películas que ellos reportan son la resistividad, con un valor de 225 $\mu\Omega$ cm, la dureza de 31 GPa y el módulo de elasticidad de 457 GPa. Posterior a este trabajo, Shin et al. (2002) reportaron la síntesis de películas delgadas de TaN_x sobre sustratos de MgO (001) y SiO_2 mediante pulverización catódica reactiva a magnetrón, donde mostraron la evolución de las fases del sistema Ta-N en el proceso de crecimiento y la mezcla de algunas de ellas como la hcp γ - Ta_2N + fcc δ -TaN, la ortorrómbica Ta_4N + bcc- $TaN_{0.1}$ y la fcc δ -TaN + hexagonal ϵ -TaN, en función de la temperatura del sustrato y la fracción de N_2 en la mezcla de Ar/ N_2 .

Complementario al trabajo de Shin et al. (2002), el grupo de Lee et al. (2005) investigó el efecto de la orientación cristalina y la microestructura en las propiedades mecánicas de TaN_x . Lee et al. (2005) reportaron la síntesis de películas delgadas de TaN_x sobre sustratos de SiO_2 a 350 °C mediante pulverización catódica reactiva a magnetrón no balanceado en una cámara de ultra alto vacío. Los resultados mostraron cómo la estructura del TaN_x se transforma de la fase fcc δ -TaN a una estructura laminar de fcc δ -TaN + hexagonal ϵ -TaN ó de fcc δ -TaN + hcp γ -

Ta₂N en función de la energía de los iones de Ar⁺ incidentes y de la presión parcial de N₂ en la mezcla de Ar/N₂. En cuanto a las propiedades mecánicas, ellos observaron un incremento en la dureza de las películas de 21.1 GPa hasta 45.5 GPa debido al cambio estructural, al aumento de la energía de los iones incidentes y al efecto del tamaño de grano del orden de nanómetros.

Como se ha visto, el TaC y el TaN constituyen un par de familias de materiales que se relacionan entre sí por tener estructuras atómicas similares y, por lo tanto, tienen en común propiedades, características de procesamiento y aplicaciones. Se sabe que la mayoría de los carburos y nitruros de metales de transición tienen la capacidad de formar soluciones sólidas entre sí, conocidas como *nitrocarburos* (Pierson, 1996). Por lo tanto, el TaC y el TaN forman parte de una familia de materiales con la particularidad de formar soluciones sólidas entre ellos, a su solución se le denomina nitrocarburo de tantalio Ta(C,N).

El principal objetivo de formar nitrocarburos de metales de transición es mejorar las propiedades que ofrecen con respecto al carburo y al nitruro de metal de transición por separado. Por ejemplo, el nitrocarburo de titanio Ti(C,N) se caracteriza por tener mayor dureza y resistencia a la abrasión comparado con el nitruro de titanio (TiN), lo que hace al Ti(C,N) apropiado para aplicaciones específicas en herramientas de corte (Knotek et al. 2001).

Recientemente, la síntesis y formación de películas delgadas de Ta(C,N), se ha investigado principalmente por su potencial aplicación en la industria microelectrónica, ya sea como componente de transistores de efecto campo semiconductor-óxido-metal o como barrera que impide la difusión del cobre (Cu) en sustratos de silicio u óxido de silicio en circuitos integrados de ultra gran escala. En este contexto, las propiedades físicas que se aprovechan son la baja resistividad, la estabilidad termodinámica con respecto al cobre, la alta temperatura de fusión y su estabilidad térmica.

Los análisis teóricos y experimentales acerca del sistema Ta(C,N), ya sea cúbico, romboédrico u otro, buscan investigar la influencia de la sustitución de átomos de carbono por átomos de nitrógeno y viceversa, explorando la estructura electrónica del material. Los resultados concuerdan en que conforme aumenta el contenido de nitrógeno, se incrementa la fuerza de los enlaces metálicos e iónicos, mientras que la fuerza del enlace covalente disminuye. Cuando el contenido de carbono es mayor, la fuerza del enlace covalente supera a los otros dos. Asimismo, se indica que existe una fuerte hibridación entre los estados 5d del tantalio y 2p del carbono, lo cual es característico del Ta(C,N), mientras que no hay hibridación

entre los estados 2p del carbono y 2p del nitrógeno (Lavrentyev et al. 2009 y Khyzhun y Kolyagin, 2004).

Hasta la fecha, las rutas de síntesis de películas delgadas de Ta(C,N) que se reportan en la literatura son: la técnica de depósito de capas atómicas asistido por plasma (*PEALD*, por sus siglas en inglés de *Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition*), depósito de átomos mediante vapor (*AVD*, por sus siglas en inglés de *Atomic Vapor Deposition*) y pulverización catódica (Cho y Rhee, 2010 y Kim et al. 2008).

El uso de las técnicas CVD se han utilizado ampliamente para la fabricación de varios carburos y nitruros de metales de transición, incluyendo el Hf(C,N) y el Ta(C,N), para aplicaciones como electrodo de puerta de metal en transistores de efecto campo semiconductor-óxido-metal. El crecimiento de películas de Ta(C,N) mediante CVD utiliza compuestos organometálicos como precursores. Lo que se busca es obtener un depósito con una cobertura de buena calidad a baja temperatura y presión (Chang, 2002 y Ohshita et al. 2000). Las técnicas PEALD y AVD tienen la característica de proveer películas de Ta(C,N) ajustando la proporción de C-N en su estructura, además se tiene control sobre el espesor del recubrimiento y se obtiene buena uniformidad a baja temperatura de depósito. Ejemplo de esto, son los trabajos realizados por Park et al. (2007) y Song y Rhee (2008), quienes mostraron la síntesis de películas de TaC_xN_y mediante PEALD con la finalidad de mejorar el desempeño de las propiedades eléctricas del TaC_xN_y en función del tipo de precursor utilizado en el proceso, la potencia del plasma y la temperatura de depósito. Ellos demostraron cómo las propiedades eléctricas se ven afectadas por la composición atómica y la estructura de las películas de TaC_xN_y .

Autores como Wang et al. (2001) sintetizaron y caracterizaron películas delgadas de Ta(C,N) mediante pulverización catódica reactiva utilizando un blanco de TaC (50:50 % en peso) y un flujo óptimo de gases Ar/N₂, con el objetivo de estudiar el efecto de la incorporación del nitrógeno en las propiedades de barrera de las películas de TaC. Principalmente, ellos mostraron que la estabilidad térmica y la escasa reactividad química del TaC_xN_y fue superior comparado con el TaC o el TaN.

Sin embargo, existe escasa información acerca de las propiedades mecánicas de las películas delgadas de Ta(C,N) y su síntesis mediante pulverización catódica reactiva. En cuanto a los estudios sobre las propiedades mecánicas de los nitrocarburos del grupo IVB de la tabla periódica Ti(C,N), Zr(C,N) y Hf(C,N), se reporta que la dureza incrementa con relación al aumento del contenido de carbono en el material, y la conductividad térmica y eléctrica

generalmente se incrementan con el contenido de nitrógeno (Lengauer et al. 1995). A grandes rasgos, la combinación de las propiedades de los nitrocarburos de metales de transición de los grupos IV al VI de la tabla periódica depende en gran medida de la proporción de carbono y nitrógeno en la composición del material.

En el Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México, se han sintetizado películas delgadas de varios carburos y nitruros de metales de transición y, en particular, el nitrocarburo de molibdeno, $\text{Mo}(\text{C},\text{N})$, utilizando la técnica de pulverización catódica reactiva a magnetrón (Ramírez Hernández, 2009). El trabajo de Ramírez Hernández (2009) se destaca por realizar un análisis del efecto de los parámetros experimentales en la dinámica de crecimiento de las películas de $\text{Mo}(\text{C},\text{N})$ a partir de la síntesis de los compuestos binarios Mo_xN y Mo_xC . Asimismo, hizo una comparación de los resultados experimentales con cálculos teóricos *ab-initio*. Entre sus resultados se menciona que obtuvo capas con durezas entre los 20 y 30 GPa en función de la composición del $\text{MoC}_x\text{N}_{x-1}$, y los cálculos teóricos avalan los resultados experimentales, ya que los compuestos constituidos con mayor contenido de nitrógeno y mayor módulo de elasticidad resultaron ser más duros que los constituidos por carbono y sin nitrógeno.

Con base a estos antecedentes y como parte de la línea de investigación que se tiene en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología, en este trabajo se propone estudiar la síntesis de películas delgadas de $\text{Ta}(\text{C},\text{N})$ y sus propiedades mecánicas, tomando como base el TaN para, posteriormente, carburarlo, ya que se reporta que los nitrocarburos de metales de transición mejoran su dureza con relación al contenido de carbono en el material.

1.2 Hipótesis

Tomando en cuenta las propiedades de las películas delgadas del carburo tantalio (TaC) y del nitruro de tantalio (TaN) que se reportan en la literatura y, dado que ambos materiales son factibles de sintetizarse utilizando el método de pulverización catódica reactiva a magnetrón de corriente directa a partir de un blanco metálico de tantalio y gases reactivos como el metano para el TaC y el nitrógeno para el TaN, entonces, *“es posible sintetizar películas delgadas de alta dureza del compuesto ternario Ta-C-N mediante la técnica de pulverización catódica reactiva a magnetrón de corriente directa a partir de un blanco metálico de tantalio, introduciendo simultáneamente metano y nitrógeno como gases reactivos durante el proceso de depósito. Asimismo, se espera que las propiedades mecánicas del compuesto Ta-C-N mejoren con respecto a los compuestos binarios Ta-N y Ta-C”*.

1.2.1 Objetivos generales

Determinar las propiedades mecánicas de películas delgadas de nitrocarburo de tantalio (TaC_xN_y) sintetizadas mediante la técnica de pulverización catódica reactiva a magnetrón de corriente directa a partir de un blanco metálico de tantalio, utilizando simultáneamente metano y nitrógeno como gases reactivos.

1.2.2 Objetivos específicos

*Encontrar los parámetros experimentales óptimos para sintetizar películas delgadas de TaN_y a partir de un blanco metálico de tantalio utilizando nitrógeno como gas reactivo.

*Obtener los parámetros experimentales óptimos para sintetizar películas delgadas de TaC_xN_y a partir de un blanco metálico de tantalio utilizando una mezcla de argón, metano y nitrógeno como gases reactivos.

*Analizar la composición elemental y el entorno químico de las superficies de las películas delgadas de TaN_y y TaC_xN_y .

*Determinar la estructura cristalina de las películas delgadas de TaN_y y TaC_xN_y .

*Observar la microestructura (rugosidad, textura) de las películas delgadas de TaN_y y TaC_xN_y .

*Medir las propiedades mecánicas, especialmente la dureza, de las películas delgadas de TaC_xN_y .

Capítulo 2

Técnicas y procedimientos experimentales

2.1 Pulverización catódica (“sputtering”)

La pulverización catódica y los depósitos por pulverización catódica son técnicas ampliamente utilizadas para la erosión de superficies y el depósito de películas, respectivamente. La pulverización catódica se utiliza para limpiar superficies, para el maquinado de dispositivos miniaturizados, para realizar perfiles de profundidad y, en sí, aplicaciones que requieran cuidado y erosión microscópica de una superficie. Los depósitos por pulverización catódica se utilizan para depositar películas sobre obleas semiconductoras, en el recubrimiento de herramientas y superficies cortantes para aumentar su resistencia al desgaste, como recubrimiento reflectivo sobre ventanas de vidrio, para recubrir partes de automóviles, entre otras aplicaciones.

La pulverización catódica se practica por medio de un plasma, en el cual se generan partículas cargadas que, a su vez, son aceleradas eléctricamente hacia una superficie. En otras palabras, la pulverización catódica es simplemente el proceso de erosionar una superficie mediante partículas aceleradas enérgicamente. Los depósitos de películas delgadas mediante pulverización catódica se refiere a los átomos o moléculas que son expulsados de la superficie de un material, llamado blanco, por el bombardeo de partículas de alta energía de modo que las partículas expulsadas se puedan condensar sobre un sustrato, como película delgada (Rossnagel, 2002).

2.1.2 Principio físico de la pulverización catódica

La pulverización catódica es un mecanismo por el cual los átomos de la superficie de un material son desprendidos como resultado de sucesivas colisiones con partículas de alta energía, como se muestra en la Fig. 1. Prácticamente, la pulverización catódica puede ocurrir para cualquier especie incidente, incluyendo átomos, iones, electrones, fotones y neutrones, así como moléculas e iones moleculares. Comúnmente, la pulverización catódica utiliza un bombardeo de iones con cualquier ion de gas inerte, tal como argón (Ar^+) o criptón (Kr^+). La física de la pulverización catódica recae en la transferencia de momentum y energía cinética

entre las partículas incidentes y los átomos de la superficie y esto es independiente de la carga eléctrica de la partícula (Rossnagel, 2002).

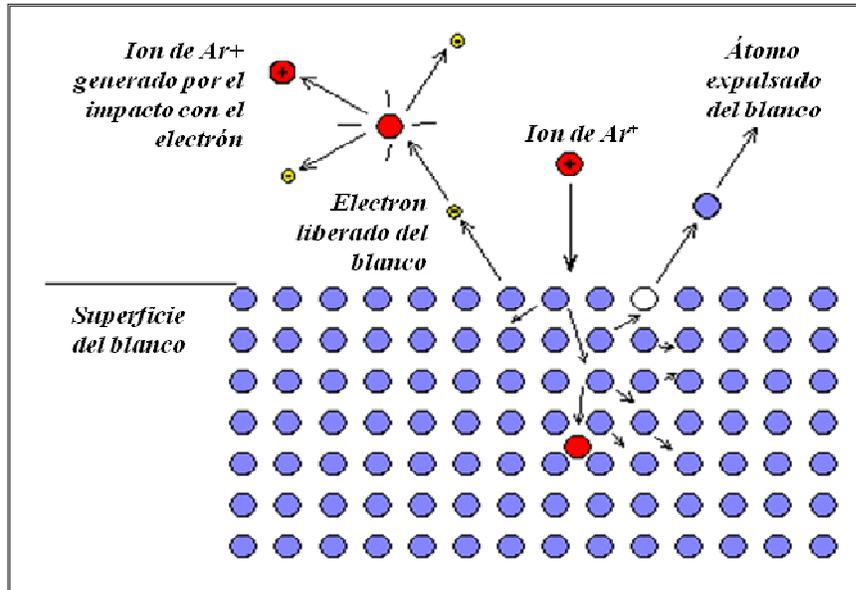


Fig. 1. Esquema del mecanismo de la pulverización catódica.

2.1.3 Pulverización catódica reactiva a magnetron de corriente directa

Adicional al principio físico de la pulverización catódica, el proceso se realiza en un recipiente o cámara cerrada, la cual es evacuada con el fin de generar una presión base de alto vacío, previo a que el depósito comience. Para permitir la ignición del plasma se alimenta gas argón dentro de la cámara hasta una presión entre 1 y 100 mTorr. En la pulverización catódica de corriente directa (DC, por sus siglas en inglés de *Direct Current*) un potencial negativo, hasta cientos de Volts, se aplica entre dos discos paralelos: un blanco (cátodo) y un sustrato (ánodo) montados a cierta distancia.

El voltaje DC permite que los iones de argón se aceleren contra el blanco y comiencen a liberar átomos de éste por transferencia de energía, al mismo tiempo que se generan electrones secundarios. Los electrones secundarios de la superficie del blanco causan una ionización en cascada en el gas, formando el plasma en una región confinada con igual concentración de electrones e iones positivos. Debido a que el plasma es eléctricamente neutro y altamente

conductor, hay una pequeña caída de voltaje a través del plasma y entre los electrodos. Esta diferencia de potencial provoca que los átomos expulsados del blanco viajen hacia el sustrato.

Sin embargo, cada átomo expulsado golpea numerosos átomos en el gas que los desvían y causan pérdida de energía. Optimizando la distancia entre el blanco y el sustrato, los átomos se aproximan a la superficie del sustrato desde direcciones parcialmente aleatorias produciendo que la película tenga un espesor prácticamente uniforme.

Para aumentar la tasa de ionización por emisión de electrones secundarios, detrás del blanco se coloca un anillo magnético, por lo que se le denomina pulverización catódica a magnetrón. El magnetrón utiliza un campo estático magnético confinado en la localidad del cátodo. El campo magnético se ubica paralelo a la superficie del cátodo (ver Fig. 2). Los electrones secundarios que son emitidos del cátodo debido al bombardeo de iones son limitados por este campo magnético para moverse en una dirección perpendicular tanto al campo eléctrico (normal a la superficie) como al campo magnético (Rossnagel, 2002). Visto de otra manera, los electrones secundarios en el campo magnético son atrapados en trayectorias helicoidales que circulan sobre la superficie del blanco. Debido al mayor tiempo de residencia, los electrones secundarios en el gas causan un aumento en la probabilidad de ionización, por lo tanto, generan la ignición del plasma a presiones que pueden ser hasta cien veces más pequeña que en el sistema de pulverización catódica convencional.

Alternativamente, para la pulverización catódica reactiva, otros gases como el oxígeno o nitrógeno se alimentan en la cámara de depósito simultáneamente con el gas inerte para producir películas oxidadas o nitruradas, respectivamente. Hay un par de enfoques para los depósitos que involucran una reacción, una donde el cátodo es un blanco metálico y la otra, donde el cátodo está compuesto por los materiales de interés para ser depositados. Este último caso es, usualmente, complicado por la naturaleza no conductiva de muchos óxidos y algunos blancos nitrurados. En la Fig. 2 se esquematiza un sistema de pulverización catódica reactiva a magnetrón DC con blanco metálico y gases reactivos.

El bombardeo de un blanco no conductor con iones positivos daría lugar a que la superficie se cargue eléctricamente y, posteriormente, a un blindaje del campo eléctrico, provocando que la corriente de iones desaparezca. Por lo tanto, la pulverización catódica DC se restringe a materiales como metales o semiconductores dopados. Sin embargo, hay maneras de producir películas dieléctricas utilizando pulverización catódica de radio frecuencia (RF), donde al blanco se le aplica un voltaje de corriente alterna.

La pulverización catódica reactiva a magnetrón DC con cátodo metálico atrae la mayor atención debido a la oportunidad de obtener altas tasas de depósito, control en el depósito, así como la ventaja de utilizar potencia DC. Asimismo, se tiene el control de los gases reactivos para obtener películas de compuestos con diversas estequiometrías.

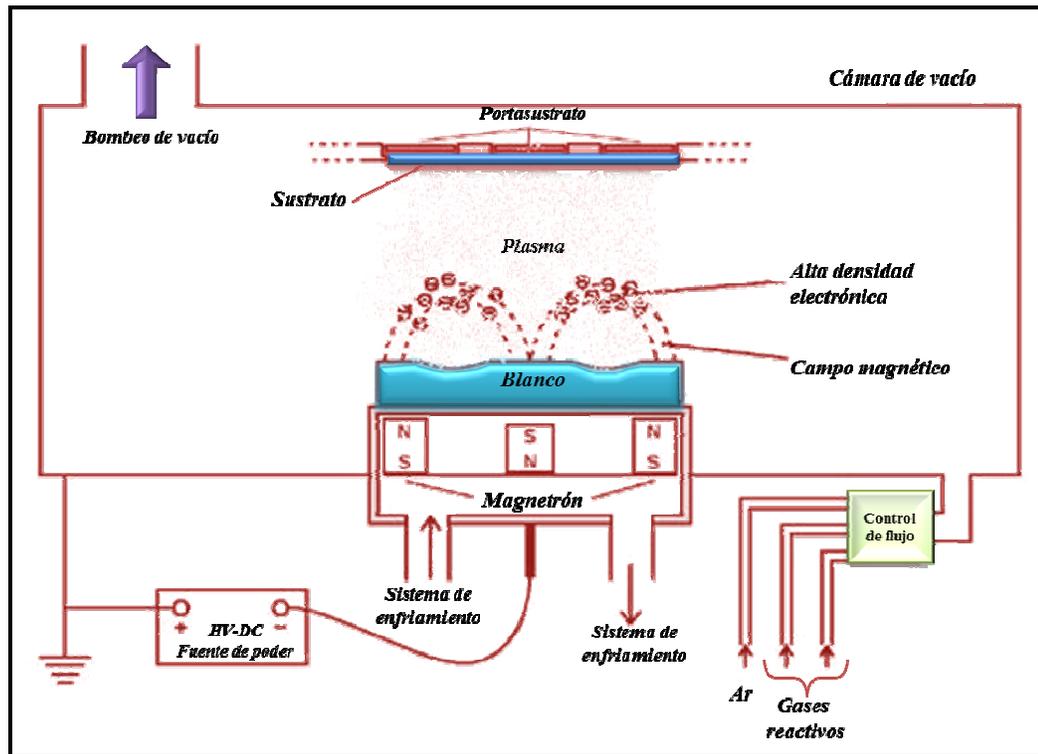


Fig. 2. Esquema de un sistema típico de pulverización catódica reactiva a magnetrón DC.

2.1.4 Parámetros en el sistema de pulverización catódica

En general, las propiedades de las películas resultantes se pueden ser controlar ajustando parámetros de depósito tales como: la potencia DC, la presión en la cámara de depósito, la distancia entre el blanco y el sustrato, la temperatura del sustrato y la cantidad de gases reactivos. A continuación se mostrará cómo influyen dichos parámetros en el proceso de depósito.

La potencia DC determina, principalmente, la velocidad de depósito y, por lo tanto, el tiempo que tienen las partículas que están llegando a formar la película durante el proceso de crecimiento, tanto para la difusión en la superficie como en la aglomeración en los centros de

crecimiento con otros átomos vecinos. El tiempo de depósito contribuirá al control del espesor de la película.

La presión en la cámara de depósito determina el camino libre medio¹ (λ) para el material liberado del blanco. El camino libre medio es inversamente proporcional a la presión. La presión, junto con la distancia entre el blanco y el sustrato, controla la cantidad de colisiones que ocurren entre las partículas en su camino desde el blanco al sustrato, lo que puede influir en la porosidad de las películas, pero también la cristalinidad y la textura se pueden afectar.

La temperatura del sustrato puede alterar el comportamiento del crecimiento de la película con respecto a la cristalinidad, cambios de fase y orientaciones preferenciales. Asimismo, la temperatura puede modificar la densidad, el tamaño de grano y la textura de la muestra. Por otro lado, teóricamente, el incremento de la temperatura favorece la microdureza y la adhesión de la película al sustrato.

La cantidad de gas reactivo que se suministra en el proceso de depósito influye, principalmente, en la estequiometría de la muestra. También contribuye a la formación de la fase cristalina más estable del compuesto, en conjunto con los demás parámetros.

2.1.5 Equipo utilizado para la síntesis de películas delgadas

Los depósitos de películas delgadas de TaN_y , TaC_x y TaC_xN_y , se llevaron a cabo en un sistema de pulverización catódica reactiva a magnetrón DC que se tiene en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (ver Fig. 3). El sistema consta de una cámara de acero inoxidable, la cual está conectada a una bomba mecánica y a una bomba turbo molecular que permite alcanzar una presión de vacío del orden de 10^{-5} Torr. La presión de vacío se mide con un Ion Gauge Controller KJL 4500. Por el contrario, la presión de trabajo, que es del orden de 10^{-3} Torr, se mide con un Pirani marca VRC.

En el interior de la cámara se encuentra el cañón y el porta-sustratos. Se le llama cañón al aditamento donde se coloca el magnetrón y, sobre éste, el blanco. El porta-sustratos se ubica de frente al cañón a cierta distancia. El porta-sustratos cuenta con un calefactor de alambre Inconel X750® (aleación de Níquel-Cromo) capaz de elevar la temperatura del sustrato hasta 600 °C.

¹ El camino libre medio (λ) es la distancia promedio que una partícula (con una energía dada) viaja entre dos colisiones inelásticas sucesivas.

La potencia DC que alimenta al cañón se suministra con una fuente modelo Advanced Energy™ serie MDX500. El calefactor utiliza una fuente de corriente directa de regulación variable marca EMS (*Electronic Measurements, Inc*). La temperatura del sustrato se mide con un termopar bimetálico del tipo K (Cromel-Alumel) adaptado a un controlador de temperatura marca RIBER.

Por la parte exterior de la cámara de depósito se tiene la conexión con la entrada de los gases, tanto del gas inerte como de los gases reactivos. Para el control del flujo de los gases se emplean flujómetros marca Aalborg GFC17, cuyo intervalo de trabajo va desde 0 a 20 centímetros cúbicos estándar por minuto (*sccm*, por sus siglas en inglés de *standard cubic centimeters per minute*).

Con respecto a los consumibles, los depósitos de TaN_y , TaC_x y TaC_xN_y se crecieron utilizando un blanco metálico de tantalio de 2" de diámetro por 0.25" de espesor y 99.95 % de pureza; obleas de silicio (111) como sustratos; gas argón, gas nitrógeno de alta pureza y gas metano, todos ellos al 99.9999 % de pureza.

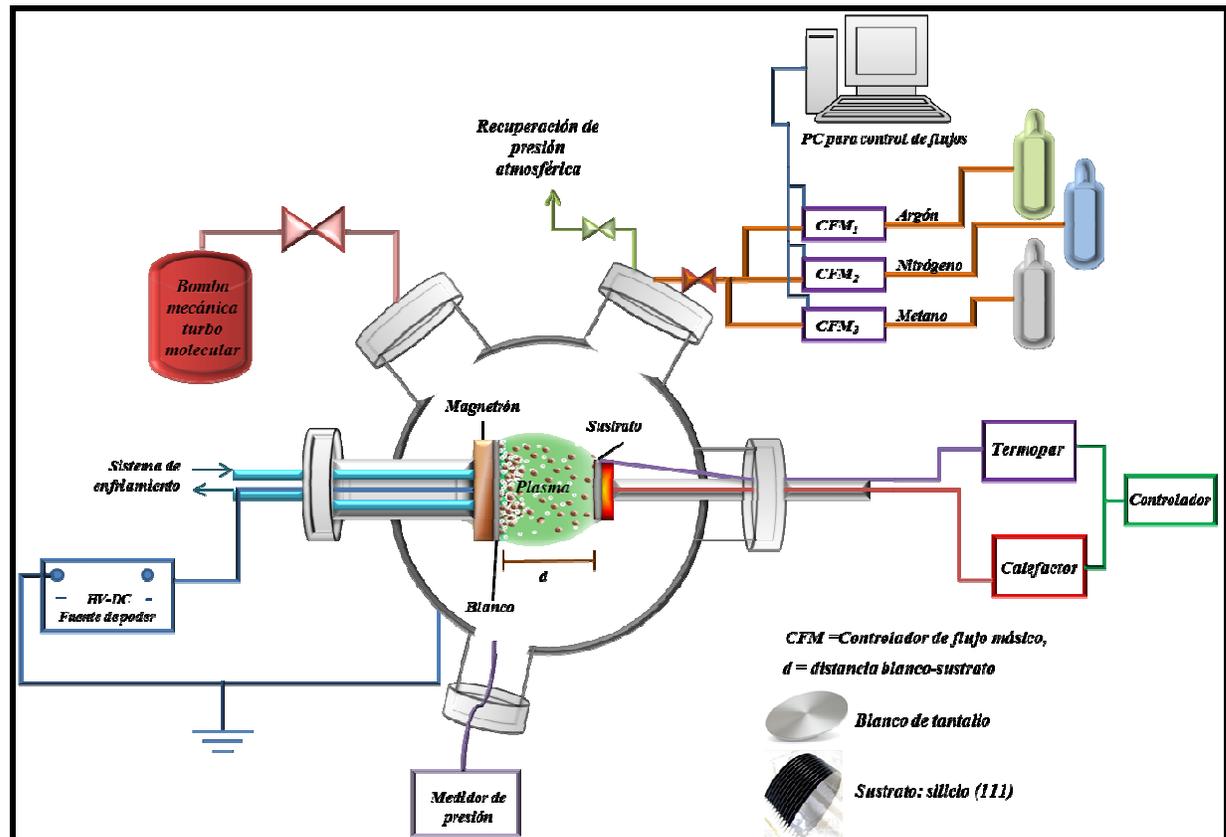


Fig. 3. Diagrama del sistema de pulverización catódica utilizado para la formación de las películas delgadas de TaC_x , TaN_y y TaC_xN_y .

2.2 Metodología de crecimiento de películas delgadas de TaN_y y TaC_xN_y

Las películas delgadas de TaN_y y TaC_xN_y se sintetizaron utilizando el sistema de depósito mencionado en el apartado anterior. Las películas de ambos compuestos se crecieron sobre sustratos de silicio (111) a partir de un blanco metálico de tantalio y una mezcla de gases, los cuales son argón/nitrógeno (Ar/N_2) para formar el TaN_y y argón/nitrógeno/metano ($Ar/N_2/CH_4$) para formar el TaC_xN_y , con una presión base en el sistema del orden de 10^{-5} Torr. La serie de experimentos se dividen en dos grupos. Cada grupo cuenta con su propia serie de muestras de TaN_y y de TaC_xN_y .

Para ambos grupos de experimentos, se sintetizaron una serie de películas de TaN_y con la finalidad de encontrar los parámetros experimentales que permitieran obtener el compuesto hasta una composición 1:1 y la fase cristalina más estable. Posteriormente, se crecieron las películas delgadas de TaC_xN_y con base a las condiciones experimentales obtenidas para el TaN_y .

La metodología de crecimiento de películas delgadas de TaN_y y TaC_xN_y que se describe a continuación es parte del primer grupo de experimentos. Este grupo de depósitos se caracteriza por utilizar una distancia entre el blanco y el sustrato de 5 cm, una potencia DC de 50 Watts, un flujo de argón de 3 sccm y un tiempo de depósito de 40 min. Además, paralelo al crecimiento de las películas del primer grupo, las muestras fueron caracterizadas en cuanto a la composición elemental y el entorno químico superficial, así como en su estructura cristalina.

Como primer paso, se realizaron los depósitos de películas delgadas de TaN_y en función del flujo de nitrógeno hasta obtener TaN_y ($y=1$) a temperatura ambiente. Las siguientes muestras de TaN_y se realizaron con la relación de gas Ar/N_2 obtenida para el TaN_y ($y=1$) y se varió la temperatura del sustrato desde 200 °C hasta 550 °C.

Previo a la síntesis del TaC_xN_y , se hicieron depósitos de películas delgadas de carburo de tantalio (TaC_x) en una atmósfera de argón y metano (Ar/CH_4) en función del flujo de metano hasta obtener TaC_x ($x=1$) a temperatura ambiente. La siguiente muestra de TaC_x se realizó con la relación de gas Ar/CH_4 obtenida para el TaC_x ($x=1$) utilizando una temperatura de sustrato de 500 °C. Luego, las películas delgadas de TaC_xN_y se sintetizaron en función del flujo de nitrógeno manteniendo constante la relación de gas Ar/CH_4 a temperatura ambiente. Los siguientes depósitos de TaC_xN_y se realizaron a 500 °C manteniendo constante la relación de gas $Ar/N_2/CH_4$ utilizada en los depósitos a temperatura ambiente.

En resumen, las muestras sintetizadas en el primer grupo de experimentos se muestran en la Tabla 1. La nomenclatura utilizada de aquí en adelante para designar el nombre de las muestras estará dada por la etiqueta D#_N#_C#_P#_T#, donde la letra indica la variable y el símbolo # su valor. Entonces, D# es la distancia entre el blanco y el sustrato, la N# y C# indican el flujo de nitrógeno y metano, respectivamente; la P# corresponde a la potencia y T# indica la temperatura. Por ejemplo, D5_N10_C0_P50_T0 significa que fue un depósito realizado utilizando una distancia blanco-sustrato de 5 cm, un flujo de nitrógeno de 10 sccm, un flujo de metano de 0 sccm, una potencia de 50 W y temperatura ambiente.

Tabla 1. Serie de muestras de TaN_y , TaC_x y TaC_xN_y del primer grupo de experimentos, las cuales se sintetizaron en función del gas reactivo y la temperatura del sustrato, con un tiempo de depósito de 40 min.

<i>Muestra</i>	<i>Flujo de N₂ (sccm)</i>	<i>Flujo de CH₄ (sccm)</i>	<i>Temperatura (° C)</i>
<i>Películas delgadas de TaN_y</i>			
D5_N2_C0_P50_T0	2	0	Ambiente
D5_N4_C0_P50_T0	4	0	Ambiente
D5_N6_C0_P50_T0	6	0	Ambiente
D5_N8_C0_P50_T0	8	0	Ambiente
D5_N10_C0_P50_T0	10	0	Ambiente
D5_N6_C0_P50_T200	6	0	200
D5_N6_C0_P50_T300	6	0	300
D5_N6_C0_P50_T400	6	0	400
D5_N6_C0_P50_T500	6	0	500
D5_N10_C0_P50_T200	10	0	200
D5_N10_C0_P50_T300	10	0	300
D5_N10_C0_P50_T400	10	0	400
D5_N10_C0_P50_T500	10	0	500
D5_N10_C0_P50_T550	10	0	550
<i>Películas delgadas de TaC_x</i>			
D5_N0_C1_P50_T0	0	1	Ambiente
D5_N0_C1.5_P50_T0	0	1.5	Ambiente
D5_N0_C2_P50_T0	0	2	Ambiente
D5_N0_C4_P50_T0	0	4	Ambiente
D5_N0_C4_P50_T500	0	4	500
<i>Películas delgadas de TaC_xN_y</i>			
D5_N10_C4_P50_T0	10	4	Ambiente
D5_N8_C4_P50_T0	8	4	Ambiente
D5_N6_C4_P50_T0	6	4	Ambiente
D5_N4_C4_P50_T0	4	4	Ambiente
D5_N2_C4_P50_T0	2	4	Ambiente
D5_N2_C4_P50_T500	2	4	500
D5_N4_C4_P50_T500	4	4	500
D5_N6_C4_P50_T500	6	4	500
D5_N8_C4_P50_T500	8	4	500
D5_N10_C4_P50_T500	10	4	500

En el segundo grupo de experimentos se modificaron las condiciones de síntesis con la finalidad de optimizar los parámetros experimentales y en paralelo con el crecimiento de las películas se fueron evaluando las propiedades mecánicas y la estructura cristalina de los depósitos, tanto de TaN_y como de TaC_xN_y .

En primera instancia, los parámetros experimentales, tales como la distancia entre el blanco y el sustrato, la potencia DC y la relación de gas Ar/N_2 se modificaron para el depósito de películas delgadas de TaN_y , como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Serie de muestras de TaN_y sintetizadas en función de la relación de gas Ar/N_2 , la potencia DC y la distancia entre el blanco y el sustrato, con un tiempo de depósito de 60 min y una temperatura de sustrato de 200°C.

<i>Muestra</i>	<i>Distancia blanco-sustrato (cm)</i>	<i>Potencia DC (W)</i>	<i>Flujo de Ar (sccm)</i>	<i>Flujo de N_2 (sccm)</i>
<i>Películas delgadas de TaN_y</i>				
D10_N6_C0_P80_T200	10	80	3	6
D10_N2_C0_P80_T200	10	80	3	2
D10_N0.5_C0_P100_T200	10	100	2	0.5

Posteriormente, se sintetizó una serie de películas delgadas de TaN_y , TaC_x y TaC_xN_y en función del flujo de nitrógeno y/o metano, y la temperatura del sustrato (ver Tabla 3). Esta serie de depósitos se caracteriza por utilizar una distancia entre el blanco y el sustrato de 7 cm, una potencia DC en 100 Watts, un flujo de gas argón en 2 sccm y un tiempo de 40 min.

Tabla 3. Serie de muestras de TaN_y , TaC_x y TaC_xN_y del segundo grupo de experimentos, las cuales se sintetizaron en función del gas reactivo y la temperatura del sustrato.

<i>Muestra</i>	<i>Flujo de N₂ (sccm)</i>	<i>Flujo de CH₄ (sccm)</i>	<i>Temperatura (° C)</i>	<i>Tiempo (min)</i>
<i>Películas delgadas de TaN_y</i>				
D7_N1_C0_P100_T200	1	0	200	50
D7_N1_C0_P40_T200	1	0	200	60
D7_N1.2_C0_P100_T200	1.2	0	200	40
D7_N1.5_C0_P100_T200	1.5	0	200	35
D7_N1.2_C0_P100_T400	1.2	0	400	40
<i>Películas delgadas de TaC_x</i>				
D7_N0_C0.2_P100_T400	0	0.2	400	40
D7_N0_C0.4_P100_T400	0	0.4	400	40
<i>Películas delgadas de TaC_xN_y</i>				
D7_N1_C0.2_P100_T400	1	0.2	400	40
D7_N0.6_C0.2_P100_T400	0.6	0.2	400	40
D7_N1_C0.4_P100_T400	1	0.4	400	40
D7_N0.8_C0.2_P100_T400	0.8	0.2	400	40
D7_N1.2_C0.2_P100_T400	1.2	0.2	400	40
D7_N0.8_C0.4_P100_T400	0.8	0.4	400	40

Finalmente, se eligió una muestra representativa de cada compuesto de este segundo grupo de depósitos, es decir, una muestra de TaN_y , una de TaC_xN_y y una de TaC_x , con base a las mejores propiedades mecánicas obtenidas. Cada una de estas muestras fue caracterizada en cuanto a la composición elemental y el entorno químico superficial, así como su estudio morfológico.

2.3 Caracterización

2.3.1 Análisis químico elemental de superficie

2.3.1.1 Espectroscopia de electrones Auger (AES)

La espectroscopia de electrones Auger (*AES*, por sus siglas en inglés de *Auger Electron Spectroscopy*) es una técnica sensible a la superficie utilizada para el análisis elemental de superficies. En otras palabras, la técnica AES permite obtener información cualitativa y cuantitativa de los elementos que constituyen la superficie de una muestra, ofreciendo una alta sensibilidad para todos los elementos excepto para el hidrógeno y el helio.

Históricamente, el proceso físico que forma parte del AES fue postulado por Klein y Rosseland en 1921, quienes dijeron que la relajación de un átomo excitado puede ser a través de la emisión de un fotón o un electrón (Goto, 1995). Tal proceso físico fue observado por primera vez por Pierre Auger a mediados de 1920 al encontrar que la energía de los electrones emitidos era independiente de la frecuencia del haz de rayos X primario y que la energía del electrón era característica para cada elemento. Del científico Auger se deriva el nombre del efecto físico y posteriormente el de la técnica.

El análisis por la técnica AES consiste en hacer incidir un haz de electrones con energía típicamente de 2 a 10 KeV sobre la superficie de una muestra. La energía incidente es suficiente para ionizar electrones de niveles internos de los átomos. Mediante el proceso Auger, un electrón de un nivel externo del átomo cae y llena el hueco generado en la capa profunda donde se realizó la ionización original y el total de la energía liberada en este proceso la absorbe otro electrón en alguna de las capas externas. Con la energía que adquiere ese electrón de las capas externas puede ser emitido del átomo, con una energía característica. Al electrón emitido de esta manera se le denomina electrón Auger (ver Fig. 4) y tendrá una energía cinética dada, aproximadamente, por la ecuación (1).

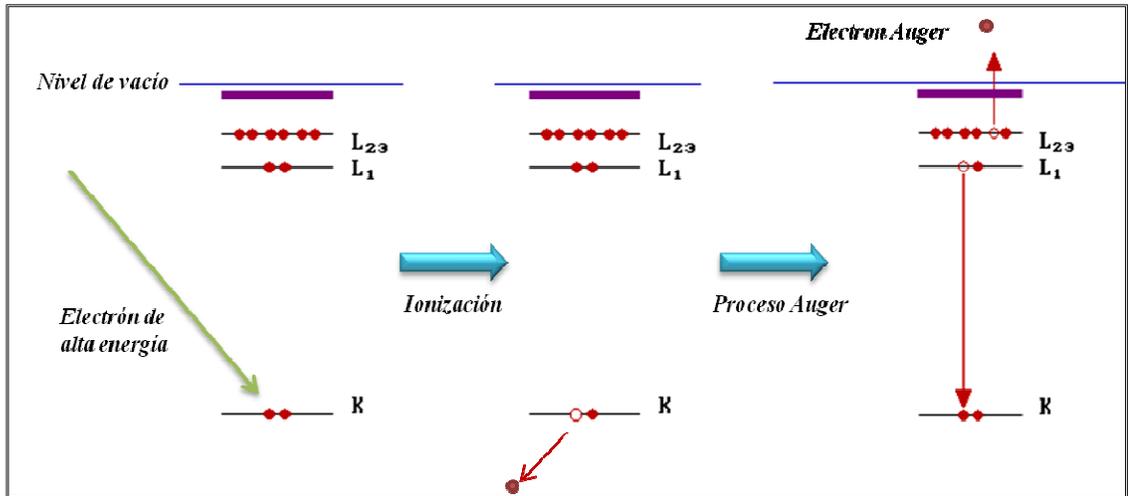


Fig. 4. Esquema del principio físico del proceso Auger.

$$E = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}} \quad (1)$$

donde, E es la energía cinética del electrón, los subíndices K (1s), L₁ (2s) y L_{2,3} (2p) denotan el nivel de energía que involucran las transiciones del proceso. Por lo tanto, la técnica AES está basada en la medida de la energía cinética de los electrones emitidos. Cada elemento tiene un espectro característico de picos a varias energías cinéticas.

La concentración atómica relativa de un elemento en una muestra está dada por la siguiente ecuación:

$$C_x = \frac{I_x}{S_x dx} / \sum_i \frac{I_i}{S_i dx_i} \quad (2)$$

donde, C_x es la concentración atómica del elemento x , I_x es la amplitud de pico a pico, dx es el factor de escala, S_x es el factor de sensibilidad relativa entre el elemento x y la plata. El subíndice i indica que la sumatoria se hace con todos los elementos presentes en la muestra. Los elementos de interés en este trabajo fueron el tantalio (Ta), el nitrógeno (N), el carbono (C) y el oxígeno (O). Los factores de sensibilidad utilizados fueron: 0.1064 para el Ta, 0.18 para el C y 0.32 para el O (Davis et al., 1976), mientras que para el para el N se utilizó un valor de 0.1743 el cual fue corregido por Valdez Núñez (2009) para el TaN.

Técnicamente, para realizar el análisis elemental de las muestras de interés, se utilizó un sistema PHI-595. Se tomaron dos espectros AES por cada muestra, el primero tal como la muestra queda expuesta al ambiente y el segundo, después de una limpieza con iones de argón para eliminar los contaminantes superficiales. La presión base en la cámara de análisis fue de 2×10^{-9} Torr, la energía del haz de electrones primario fue de 3 KeV, los espectros se adquirieron con un paso de 1 eV, con un tiempo de toma de datos de 50 milisegundos (ms), con un total de 8 a 10 barridos y la ventana de análisis se estableció entre 20 y 1000 eV de energía cinética.

2.3.1.1.1 Perfiles de concentración

El perfil de concentración consiste en erosionar la superficie de una muestra con iones de un gas inerte al mismo tiempo que se adquieren las intensidades relativas de las transiciones Auger para cada elemento a monitorear (Fig. 5). En otras palabras, el perfil de concentración provee información cuantitativa de la composición atómica en función de la profundidad por debajo de la superficie de la muestra.

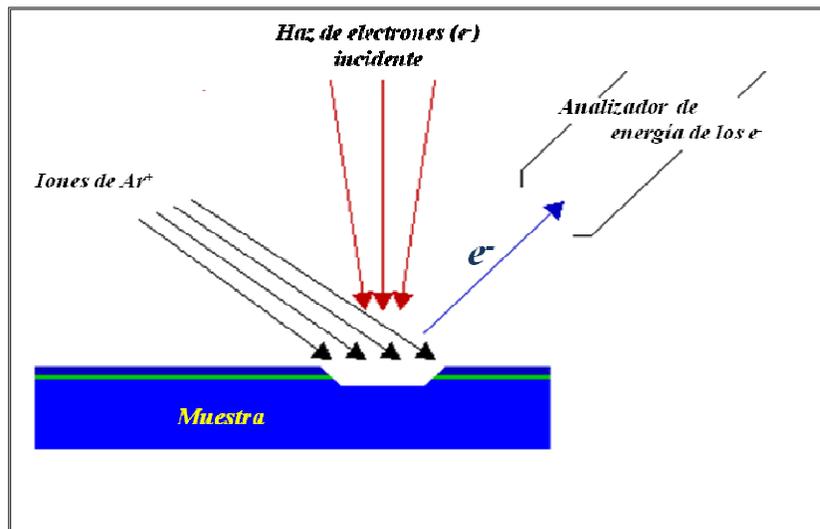


Fig. 5. Esquema del montaje para un perfil de concentración.

Al igual que los espectros Auger, los perfiles de concentración se efectuaron en el sistema PHI 595. La presión base de la cámara de análisis fue de 2×10^{-9} Torr. La superficie de las muestras a analizar se erosionaron con un haz de iones de argón con una energía de 3 KeV, al introducir los iones de argón la presión de trabajo fue de 5×10^{-8} Torr. Los intervalos de análisis de energía cinética para cada elemento se estableció de la siguiente manera: de 140 a 197 eV para el Ta; de 355 a 405 eV para el N; de 245 a 295 para el C; de 485 a 540 eV para el O. La toma de datos se realizó con un paso de 1 eV, con 50 ms de tiempo de toma de datos, con un total de 7 barridos por elemento.

2.3.1.2 Espectroscopía de electrones fotoemitidos (XPS)

La técnica de espectroscopía de electrones fotoemitidos (*XPS*, por sus siglas en inglés de *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) es una técnica espectroscópica cuantitativa, con la cual se analiza la química de la superficie de una muestra. La técnica XPS provee información cuantitativa acerca de la composición elemental, las concentraciones atómicas y los estados químicos de los elementos presentes en la superficie de una muestra. Al igual que para el AES, la técnica XPS tiene una alta sensibilidad para todos los elementos. El XPS se introdujo por primera vez por K. Siegbahn en la década de 1960, por lo que recibió el premio Nobel de física en 1981.

El principio físico de la técnica XPS se basa en el efecto fotoeléctrico. El efecto fotoeléctrico se presenta cuando la superficie de una muestra se irradia con fotones de cierta energía, entonces los electrones absorben los fotones y salen de la muestra. La energía de un fotón está dada por:

$$E = h\nu \quad (3)$$

donde h es la constante de Planck igual a 6.62×10^{-34} Js y ν es la frecuencia, en Hz, de la radiación.

Para realizar un análisis mediante XPS, previamente, la muestra de interés se coloca en un ambiente de ultra alto vacío. El análisis de XPS consiste en irradiar la muestra con fotones provenientes de una fuente de rayos X y las más comunes son de Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486.6$ eV) y de Mg $K\alpha$ ($h\nu = 1253.6$ eV). Entonces, los fotones son absorbidos por los átomos de una muestra, lo que conduce a la ionización de los niveles internos del átomo, así como de su banda de

valencia, provocando la emisión de los electrones debido al efecto fotoeléctrico. A dichos electrones se les llaman fotoelectrones, como se describe en la Fig. 6.

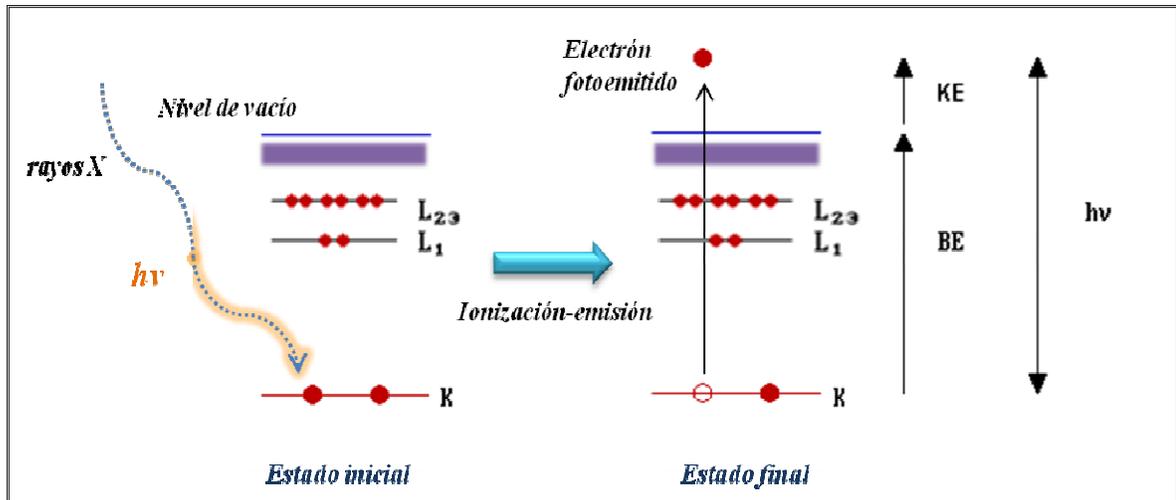


Fig. 6. Esquema del principio físico del proceso de fotoionización.

El proceso de fotoionización se puede considerar de la siguiente manera:



donde A representa al átomo en su estado base, A^+ representa al átomo ionizado y e^- es el electrón. La conservación de la energía requiere que:

$$E(A) + h\nu = E(A^+) + E(e^-) \quad (5)$$

donde $E(e^-)$ es la energía del electrón fotoemitido, la cual siempre está en términos de la energía cinética (KE , por sus siglas en inglés de *Kinetic Energy*), por lo que la ecuación (5) se puede escribir con la siguiente expresión:

$$KE = h\nu - (E(A^+) - E(A)) \quad (6)$$

El término entre paréntesis, generalmente, se denomina energía de enlace (BE , por sus siglas en inglés de *Binding Energy*). La energía de enlace se puede considerar como la diferencia de energía entre los estados inicial y final después de que el fotoelectrón se emite del átomo, es decir, BE es la energía de enlace del orbital atómico de donde proviene el electrón (Moulder et al., 1992). Por lo tanto, para calcular la energía cinética de los electrones emitidos se deduce la siguiente ecuación:

$$KE = h\nu - BE \quad (7)$$

Para cada elemento se tiene una energía de enlace característica asociada con los orbitales atómicos internos, por lo tanto, cada elemento va a generar un espectro con un conjunto de picos característicos.

Debido a que cada átomo tiene un conjunto único de energías de enlace, el número de electrones emitidos es proporcional a la concentración del átomo que está emitiendo sobre la superficie de una muestra. La concentración atómica de un elemento se puede calcular a partir de la siguiente ecuación:

$$C_x = \frac{I_x}{S_x} / \sum_i \frac{I_i}{S_i} \quad (8)$$

donde I_x es el área del pico y S_x es la sensibilidad relativa entre el elemento x y el flúor. El subíndice i indica que la sumatoria se hace con todos los elementos presentes en la muestra.

Instrumentalmente, los análisis mediante XPS del primer grupo de muestras, se llevaron a cabo en un sistema PHI 548. La presión base de la cámara de análisis se mantuvo en el orden de 10^{-9} Torr. A todas las muestras de interés se les tomó un par de espectros, el de alta y baja resolución. El ánodo de Al $K\alpha$ se utilizó como fuente de rayos X. Para los espectros de baja resolución, la energía de paso se estableció en 200 eV, la toma de datos se realizó con un paso de 1 eV, con un tiempo de toma de datos de 50 ms, con un total de 20 barridos y la ventana de análisis se fijó entre 0 y 1200 eV de energía de enlace. Para los espectros de alta resolución la energía de paso se estableció en 50 eV, la toma de datos se realizó con un paso de 0.2 eV, con un tiempo de toma de datos de 50 ms, con un total de 20 ciclos con 10 barridos por ciclo y la ventana de análisis de energía de enlace se fijó específicamente para cada elemento ($Ta_{4f7/2}$, N_{1s} , C_{1s} y O_{1s}) con base al espectro de alta resolución.

Los análisis XPS de las muestras del segundo grupo de experimentos, se llevaron a cabo en un sistema Leybold LHS18. La presión base de la cámara de análisis fue de 1×10^{-9} Torr. A todas las muestras de interés se les tomaron los espectros XPS de alta y baja resolución. El ánodo de Al $K\alpha$ se utilizó como fuente de rayos X. Para los espectros de baja resolución la energía de paso se estableció en 200 eV, la toma de datos se realizó con un paso de 1.5 eV, con un tiempo de toma de datos de 0.1 s, con un total de 10 barridos y la ventana de análisis se fijó entre 0 y 1300 eV de energía de enlace. Para los espectros de alta resolución la energía de paso se estableció en 50 eV, la toma de datos se realizó con un paso de 0.03 eV, con un tiempo de toma de datos de 0.1 s, con un total de 30 ciclos, y la ventana de análisis de energía de enlace se

fijó específicamente para cada elemento ($Ta_{4f7/2}$, N_{1s} , C_{1s} y O_{1s}) con base al espectro de alta resolución.

2.3.2 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es la técnica más empleada para la caracterización cristalográfica de materiales sólidos. Los rayos X se descubrieron en 1895 por el físico Alemán Roentgen y se llamaron así debido a su naturaleza desconocida en ese entonces. La naturaleza de los rayos X se entendió hasta 1912, año en que Max Von Laue descubrió el fenómeno de difracción de rayos X en cristales.

Los rayos X son radiación electromagnética de exactamente la misma naturaleza que la luz visible pero con una longitud de onda mucho más corta, del orden de Angstroms (\AA), mientras que la longitud de onda de la luz visible es del orden de 6000 \AA . Los rayos X ocupan la región entre los rayos gamma y los rayos ultravioleta en el espectro electromagnético (Cullity, 1956).

En principio, los rayos X se generan siempre que electrones de alta energía colisionen con un blanco metálico y se obtienen en un dispositivo conocido como tubo de rayos X. Cuando los electrones de alta energía penetran en el metal, interactúan con los electrones de las capas internas de éste mediante procesos de dispersión inelástica² con suficiente energía para excitar electrones de capas internas hacia orbitales externos, dejando vacancias en los orbitales internos. Cuando los electrones de las capas externas caen y llenan los huecos de los orbitales internos, cierta cantidad de energía característica se genera en función del elemento del blanco y el tipo del orbital en cuestión. La mayor parte de la energía de los electrones que golpean el blanco se convierte en calor y únicamente menos del 1% se transforma en rayos X que se irradian en todas direcciones.

Cuando un haz de rayos X se hace incidir sobre un cristal y se desvía sin pérdida de energía, constituye la radiación dispersada exactamente con la misma longitud de onda que la radiación incidente, lo que origina el fenómeno de difracción. El haz difractado proveniente de un cristal es formado por los rayos dispersados de todos los átomos del cristal que quedan en la trayectoria del haz incidente.

² La dispersión inelástica se refiere al proceso en el que una partícula incidente pierde cierta cantidad de energía cinética.

Cuando la diferencia de caminos entre los haces difractados, también llamado camino óptico, es múltiplo de la longitud de onda (λ), se observará un máximo en la dirección que forma un ángulo 2θ con respecto al haz incidente, como se muestra en la Fig. 7. Entonces, la condición para una interferencia constructiva se describe con la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (9)$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia interplanar de la red cristalina y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión del cristal.

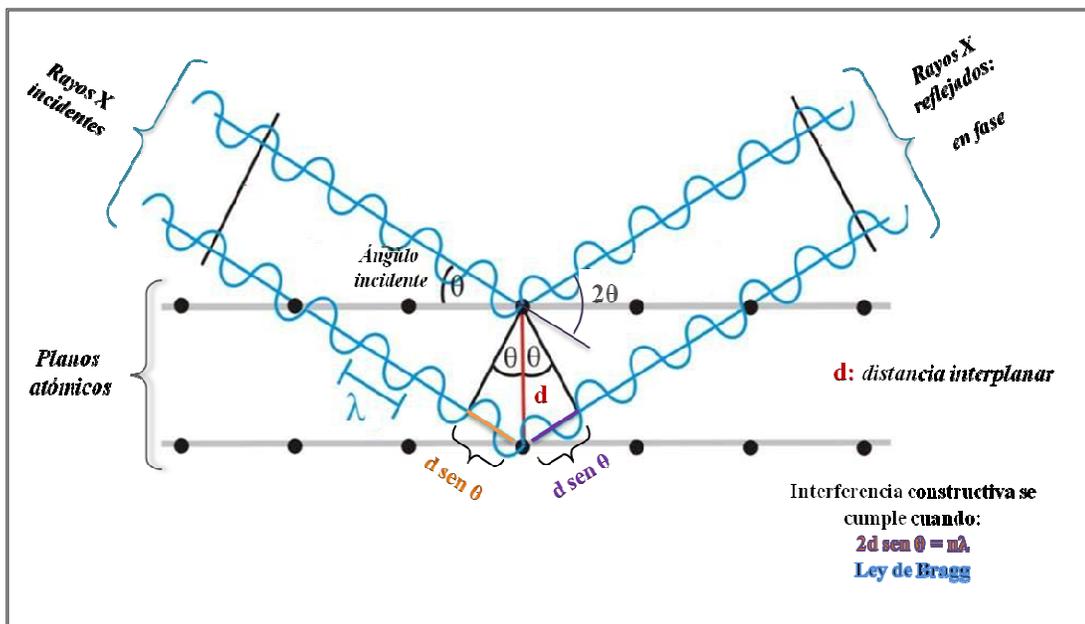


Fig. 7. Principio de la difracción de rayos X y la ley de Bragg.

Para obtener los difractogramas de rayos X de las películas delgadas de interés se utilizó un difractómetro Philips X'Pert-MED con arreglo Bragg-Brentano, el cual generalmente se usa para el análisis de muestras en polvo (Fig. 8). Las condiciones de operación para la adquisición de datos fueron: ánodo de cobre ($K\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$), ajuste del generador 40 mA y 45 KV, paso de 0.02° , tiempo para la toma de datos de 0.5 segundos y el intervalo de 2θ fue de 20 a 80.

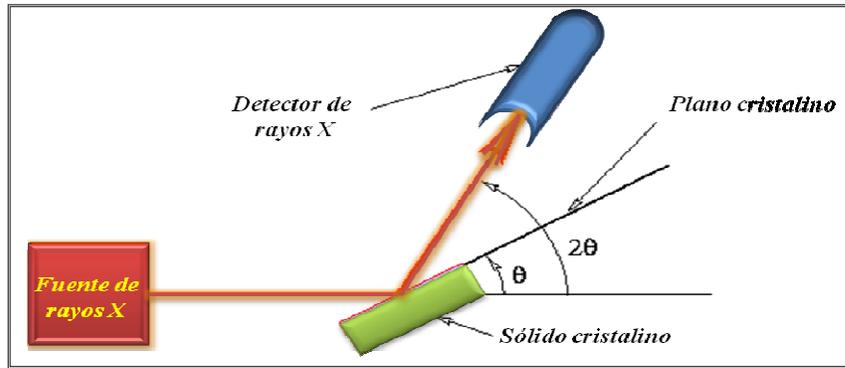


Fig. 8. Esquema de un difractómetro de rayos X con arreglo Bragg-Brentano

Por otro lado, a partir de los difractogramas de rayos X se puede calcular el tamaño de grano de los cristalitas mediante la ecuación de Debye-Scherrer (Cullity, 1956), tal como se describe en la siguiente fórmula:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (10)$$

donde D es el tamaño del cristalito, K es el factor de forma, el cual es de 0.9 para geometría esférica, λ es la longitud de onda de los rayos-X, θ es el ángulo de difracción del pico medido en grados y β es el ancho a la mitad de la altura máxima del pico de interés, medido en radianes.

2.3.3 Perfilometría mecánica

La perfilometría mecánica permite medir espesores de películas delgadas, determinar rugosidades y cualquier otra característica o detalle topográfico de interés en la superficie. El perfilómetro consta de dos partes, el cabezal de medida y el programa de control. El cabezal tiene una punta móvil que se pone en contacto con la muestra, generalmente se usan puntas de diamante o tungsteno con diversos radios desde 12.5 μm hasta 2.5 μm para una mayor resolución lateral. El cabezal baja lentamente la punta hasta alcanzar la superficie de la muestra y el portamuestras se desplaza horizontalmente, de forma que la punta recorre la superficie de la muestra aplicando sobre ella una fuerza constante del orden de miligramos. El movimiento vertical de la punta se mide eléctricamente y el programa registra esos movimientos,

codificándolos en un gráfico de recorrido de barrido en función de la altura que recorre la punta; ambas variables se miden en unidades de longitud. Además, el sistema cuenta con un microscopio óptico que permite observar la muestra y ubicar la punta en el lugar deseado.

En este trabajo se utilizó un sistema DEKTAK³ST Surface Profiler para la medición de los espesores de las películas delgadas de interés. El equipo usa una punta de tungsteno, la fuerza que se aplicó fue de 8 mg con una resolución de barrido de 0.25 cm/s.

2.3.4 Propiedades mecánicas

Los materiales utilizados en algunas estructuras se someten a una gran variedad de fuerzas, trabajan bajo tensión, compresión, flexión, fricción, entre otros factores, o se pueden someter a la acción conjunta de varios tipos de fuerzas. Las propiedades mecánicas de los materiales describen cómo estos van a reaccionar ante las fuerzas físicas a las que se exponen.

Los materiales que se aplican como recubrimientos duros prácticamente se utilizan en la superficie de componentes de acero para incrementar su vida útil al prevenir el desgaste entre partes de contacto. Entre las propiedades mecánicas de interés para caracterizar dichos materiales están la dureza, el módulo de elasticidad, la resistencia a la fractura, el endurecimiento por deformación y la adherencia.

2.3.4.1 Dureza y módulo de elasticidad (Módulo de Young)

La dureza se define como una propiedad de los sólidos, que relaciona su capacidad para oponer resistencia a ser deformados. En el año de 1822 se estableció la escala de dureza Moh, en la cual los materiales que son capaces de dejar un rayado permanente en otro se posicionaron como los materiales más duros, asignando al diamante el máximo valor de 10 en la escala.

Los métodos convencionales de obtención del valor de dureza de un material, mejor conocidos como pruebas de indentación, consisten en la medida óptica de una huella residual que queda sobre la muestra después de aplicar una fuerza sobre ella. Dicha fuerza se aplica mediante un indentador de diamante con una geometría determinada, del cual se conocen sus valores de dureza y módulo elástico (ver Fig. 9). El establecimiento de las pruebas Brinell,

Knoop, Vickers y Rockwell surgen de refinar el método de indentar un material con otro, con los cuales la dureza de un material, H , se calcula mediante la siguiente expresión:

$$H = \frac{\varepsilon P}{d^2} \quad (11)$$

donde P es la fuerza aplicada, d es la longitud característica dejada por la huella en el proceso de indentación y ε es una constante geométrica del indentador. La expresión d^2 en la ecuación (11) indica el área de contacto (Meza Meza, 2004).

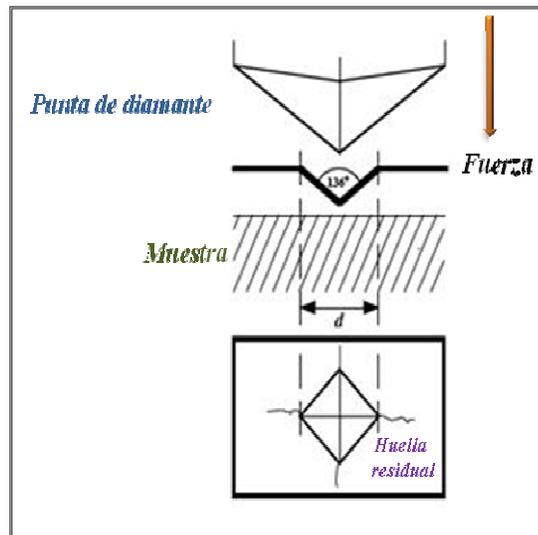


Fig. 9. Esquema de una prueba típica de indentación.

Una prueba de indentación se convierte en nanoindentación cuando el tamaño de la huella residual es del orden de nanómetros, por lo que no se puede medir con microscopía óptica. En la prueba de nanoindentación el área de contacto se determina indirectamente en función de la profundidad de penetración del indentador en la superficie de la muestra, conociendo la forma del indentador. En casos prácticos, las medidas de nanoindentación se utilizan para obtener los valores de dureza y módulo de elasticidad de películas delgadas donde es necesario utilizar fuerzas del orden de microNewtons (μN) para evitar la influencia del sustrato.

Se denomina módulo de elasticidad, E , a la razón entre el incremento de esfuerzo y el cambio correspondiente a la deformación unitaria en un material. El esfuerzo es una medida de la fuerza por unidad de área (en la que se aplica) que causa la deformación. Si el esfuerzo que

se aplica a un material es una tensión o una compresión, el módulo se denomina *módulo de Young* y tiene el mismo valor para una tensión que para una compresión, siendo una constante independiente del esfuerzo, siempre y cuando no exceda del valor máximo denominado *límite elástico*. Tanto el módulo de Young como el límite elástico, son naturalmente distintos para diversos materiales. El hecho de que la variación de deformación unitaria sea directamente proporcional a la variación de esfuerzo se conoce como *ley de Hooke* (siempre que no se sobrepase el límite elástico).

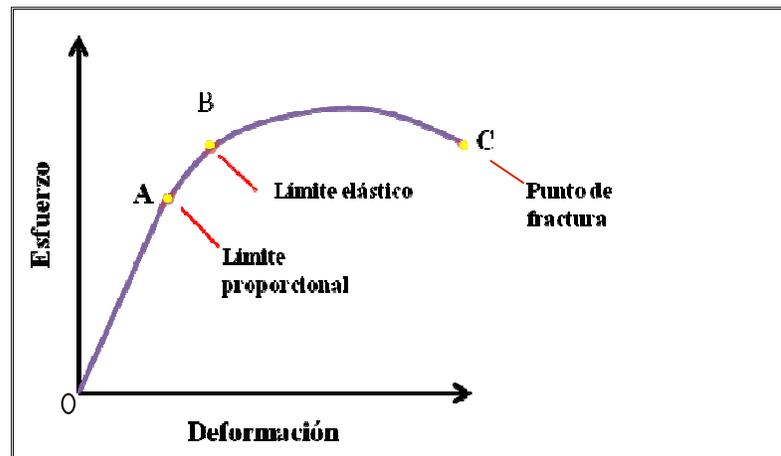


Fig. 10. Curva típica del esfuerzo en función de la deformación unitaria para un material.

En las curvas de esfuerzo vs. deformación de un material (Fig. 10) hay un tramo de comportamiento perfectamente elástico en el que la relación esfuerzo – deformación es lineal (inicio de la curva hasta el punto A). En el límite elástico (punto B) aún hay un comportamiento elástico. Aunque la relación entre esfuerzo y deformación no es lineal, si se retira el esfuerzo en el material éste recupera su longitud inicial. Si se sigue aumentando la carga (por encima del punto B), el material se deforma rápidamente y si se retira el esfuerzo no se recupera la longitud inicial, quedando una deformación permanente y el cuerpo tiene un comportamiento plástico. Si se sigue aumentando la carga (punto C) el material llega hasta un estado en el que se fractura.

El comportamiento de los sólidos ante la aplicación de una carga es clave para el entendimiento y desarrollo de las pruebas de indentación, debido al esfuerzo y variaciones que surgen de la interacción dos sólidos elásticos. A partir de esto, han surgido diferentes modelos

que tratan de evaluar la forma de la huella del indentador después de que éste se retira y el material se recupera elásticamente. Por lo tanto, se deduce que la medición de la dureza está relacionada con la medida del límite elástico del material.

2.3.4.2 Teoría de nanoindentación

A diferencia de los ensayos convencionales para determinar las propiedades mecánicas, en la prueba de nanoindentación la medida del área de contacto bajo la fuerza máxima aplicada se determina a partir de la profundidad de penetración del indentador y la forma de la recuperación elástica durante la remoción de la fuerza (Fischer, 2002).

La prueba de nanoindentación implica un registro continuo de la profundidad del desplazamiento del indentador junto con el creciente incremento de la fuerza aplicada, generando una curva de fuerza *vs.* desplazamiento, lo cual se demostró por primera vez por Pethica en 1981. La noción del uso de la recuperación elástica en las impresiones de dureza para determinar las propiedades mecánicas se ha reportado por Stillwell y Tabor en 1961, por Armstrong y Robinson en 1974 y también por Lawn y Howes en 1981 (Fischer, 2002).

Las dos propiedades mecánicas calculadas con mayor frecuencia mediante nanoindentación son la dureza (H) y el módulo de elasticidad (E), que se derivan del análisis de datos que se obtienen a partir de la curva de fuerza *vs.* desplazamiento. En este trabajo se utiliza el método de Oliver y Pharr (1992) para el análisis de las curvas de fuerza *vs.* desplazamiento, el cual toma en cuenta la curvatura en los datos de la descarga de la curva y provee un procedimiento para determinar la profundidad que debería utilizarse en conjunto con la función de la geometría del indentador para establecer el área de contacto en el punto de carga de máxima presión.

Los parámetros utilizados en el análisis se identifican en la Fig. 11 donde se muestra la sección transversal de un proceso de indentación. El desplazamiento total h en cualquier momento de la carga se define como:

$$h = h_c + h_s \quad (12)$$

donde h_c es la distancia vertical a lo largo de donde se realiza el contacto (llamada profundidad de contacto) y h_s es el desplazamiento de la superficie en el perímetro de contacto.

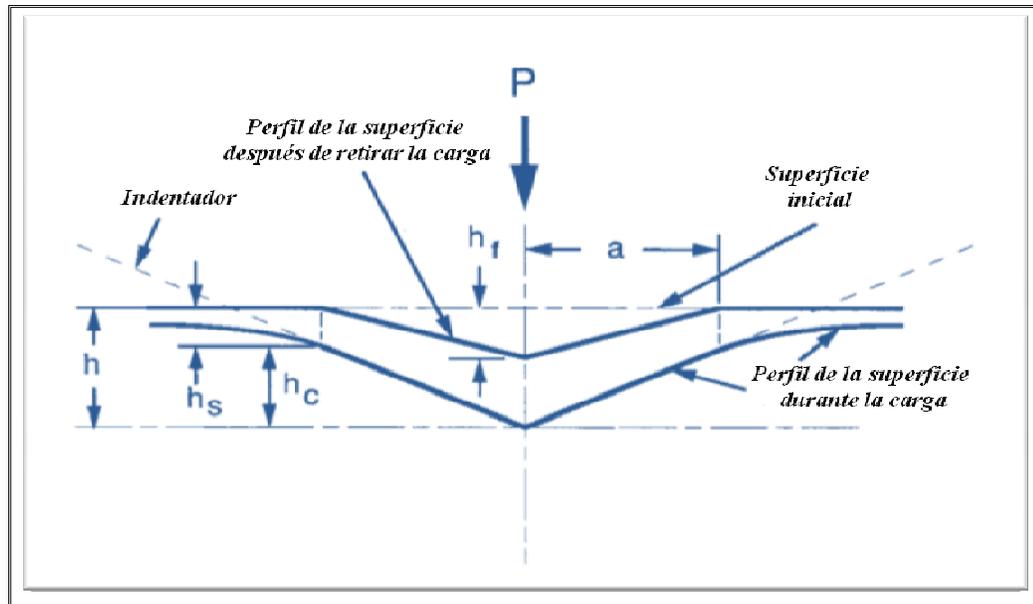


Fig. 11. Representación esquemática de la sección transversal de una indentación, durante y después de aplicar la carga.

En el punto máximo de carga aplicada, la fuerza y el desplazamiento son P_{max} y h_{max} , respectivamente, y a es el radio de contacto que deja el indentador. En el proceso de descarga, los desplazamientos elásticos se recuperan en el material y, cuando el indentador se retira totalmente, la profundidad final de la impresión de dureza residual es h_f .

Los parámetros experimentales necesarios para determinar la dureza y el módulo de elasticidad se obtienen de los datos de la curva de fuerza vs. desplazamiento (ver Fig. 12), que son el punto de máxima fuerza (P_{max}) y desplazamiento (h_{max}), junto con la rigidez de contacto en la parte inicial de la descarga (S_{max}).

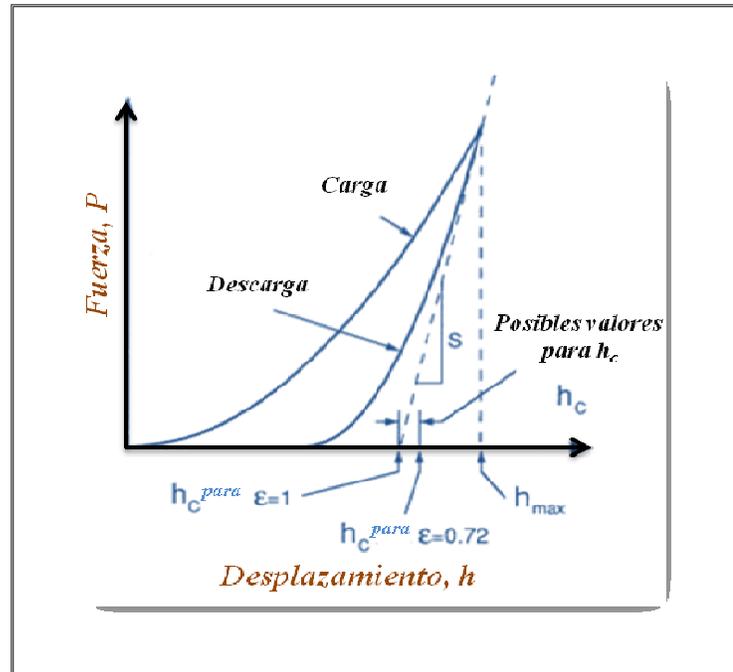


Fig. 12. Representación esquemática de la curva fuerza vs. desplazamiento donde se muestran los parámetros utilizados en el análisis. También se muestra una interpretación gráfica de la profundidad de contacto.

En resumen, un análisis de la curva de fuerza vs. desplazamiento comienzan con la determinación del valor de la rigidez ($S=dP/dh$), el cual se mide experimentalmente y se relaciona con otros parámetros mediante la siguiente ecuación:

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A}. \quad (13)$$

donde E_r es el módulo de elasticidad reducido y A es el área de contacto. El módulo de elasticidad reducido, E_r , se obtiene directamente de la ecuación (12). El E_r combina el efecto de un indentador no rígido en el comportamiento de la curva fuerza vs. desplazamiento junto con los efectos elásticos de la muestra, de manera que:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (14)$$

donde E y ν son el módulo de elasticidad y la razón de Poisson de la muestra, respectivamente; y E_i y ν_i son los mismos parámetros para el indentador. Entonces, para obtener el valor del módulo de elasticidad de la muestra se despeja E de la ecuación (14).

El área de contacto en el punto de P_{max} y h_{max} se determina por la geometría del indentador y la profundidad de contacto, h_c . El método propone que la geometría del indentador permite establecer una función de área $F(h)$, que va a relacionar el área de la sección transversal del indentador con la distancia desde su punta, h . Entonces, el área de contacto proyectada se relaciona con la profundidad de contacto de la siguiente manera:

$$A = F(h_c) \quad (15)$$

Para un indentador de geometría piramidal tipo Berkovich el área de la sección transversal en términos de la profundidad de contacto se puede expresar como:

$$A(h_c) = 24.5h_c^2 \quad (16)$$

Sin embargo, los indentadores no son perfectos, por lo que la función de área de la punta del indentador a utilizar se debe de calibrar experimentalmente. El método que Oliver y Pharr proponen para calibrar la función de área del indentador se basa en el argumento de que el módulo elástico de la muestra es independiente de la profundidad de indentación.

La función de área del indentador se calibra mediante la siguiente expresión, relacionando el A y la h_c con una función polinomial:

$$A(h_c) = 24.5h_c^2 + C_1h_c^1 + C_2h_c^{1/2} + C_3h_c^{1/4} + \dots + C_8h_c^{1/28} \quad (17)$$

donde los coeficientes desde C_1 hasta C_8 son constantes obtenidas a partir del ajuste a mediciones que se realizan en una muestra patrón. El primer término describe un indentador Berkovich perfecto, los demás términos describen la desviación de la geometría del indentador debido al desgaste de la punta.

Por otro lado, para determinar la profundidad de contacto a partir de los datos experimentales, se utiliza la ecuación (12), quedando de la siguiente forma:

$$h_c = h_{max} - h_s \quad (18)$$

La huella dejada en la superficie sobre el perímetro de contacto, h_s , depende de la geometría del indentador y se relaciona con la siguiente ecuación:

$$h_s = \frac{\varepsilon P_{max}}{S} \quad (19)$$

donde ε es una constante geométrica del indentador. En este caso ε tiene un valor de 0.75, ya que la sección inicial de la curva de descarga tiene el comportamiento de un paraboloide. Sustituyendo la ecuación (19) en la (18) se deriva que:

$$h_c = h_{max} - \frac{\varepsilon P_{max}}{S} \quad (20)$$

Una vez obtenido el valor de h_c , el valor de la dureza se puede obtener mediante la siguiente ecuación:

$$H = \frac{P_{max}}{A(h_c)} \quad (21)$$

donde $A(h_c)$ es el área de contacto proyectada evaluada a partir de la ecuación (16). En este caso la dureza se define como la presión promedio que puede soportar un material bajo una fuerza aplicada.

En resumen, para pruebas de nanoindentación utilizando un indentador tipo Berkovich, la dureza y el módulo de elasticidad se determinan a partir de la pendiente ($S=dP/dh$) y la profundidad de contacto plástica, h_c , en el punto de máxima carga. Una vez que la pendiente se conoce, se asume que el módulo de elasticidad es constante, es decir, que es independiente de la profundidad y, por lo tanto, la dureza puede ser calculada.

2.3.4.3 Descripción del equipo de nanoindentación

Las mediciones de dureza y módulo de elasticidad obtenidas en este trabajo se realizaron en un sistema TriboScope[®], Hysitron Inc., que se incorpora al microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés de *Atomic Force Mycroscope*) marca NanoScope[®] de Digital Instruments. El sistema de nanoindentación consta de un transductor, un indentador tipo Berkovich, un portamuestras, montado sobre un piezoeléctrico que permite movimientos en los 3 ejes (x, y, z), un adaptador de señal y un software de control.

El transductor es el componente principal del sistema de nanoindentación, ya que se encarga de las medidas de fuerza y desplazamiento del indentador. La fuerza se le aplica electrostáticamente y los desplazamientos se miden capacitivamente utilizando un diseño transductor capacitivo de tres placas paralelas (Fig. 13).

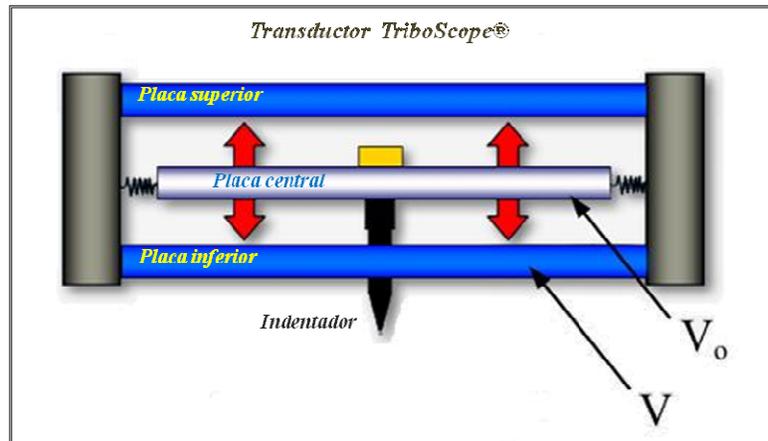


Fig. 13. Esquema del transductor capacitivo de tres placas paralelas.

Para hacer funcionar el transductor se aplican señales de corriente alterna fuera de fase (180°) entre la placa superior e inferior. La señal de corriente alterna la recoge la placa central (flotante) y la suma de las señales corresponde al desplazamiento de la placa. Para aplicar una fuerza, se envía un voltaje de corriente directa a la placa inferior del transductor, el cual atrae electrostáticamente a la placa flotante central hacia abajo.

Asimismo, el sistema TriboScope® cuenta con un generador de imágenes *in-situ* gracias a que se adapta al AFM en modo de microscopía de tunelaje de barrido (*STM*, por sus siglas en inglés de *Scanning Tunneling Microscopy*), como se puede ver en el diagrama de bloques de la Fig. 14. Con ello, se puede observar y analizar la morfología de la muestra en el momento en que se realizan las pruebas de nanoindentación.

Antes de realizar las pruebas de nanoindentación en las muestras de interés se debe de calibrar el transductor y determinar la función de área de la punta Berkovich. Para calibrar el transductor se corren indentaciones en aire, con lo cual se refina la constante de fuerza electrostática y el espacio entre los electrodos. La función de área se determina midiendo las propiedades mecánicas de una muestra patrón, la cual en este caso es cuarzo fundido ($H=9.5$

GPa y $E=69.6$ GPa); las indentaciones se realizan en función de la profundidad y se deja constante el valor del módulo de elasticidad. A partir de estos valores se obtiene una curva del área calculada vs. profundidad de contacto, la cual se ajusta a la función de un polinomio y se obtiene el valor de las constantes de la ecuación (16), que en este caso fueron: $C_1= 8.72 \cdot 10^{-3}$, $C_2= -3.89 \cdot 10^5$, $C_3= 3.34 \cdot 10^6$, $C_4= -7.75 \cdot 10^6$ y $C_5= 4.81 \cdot 10^6$.

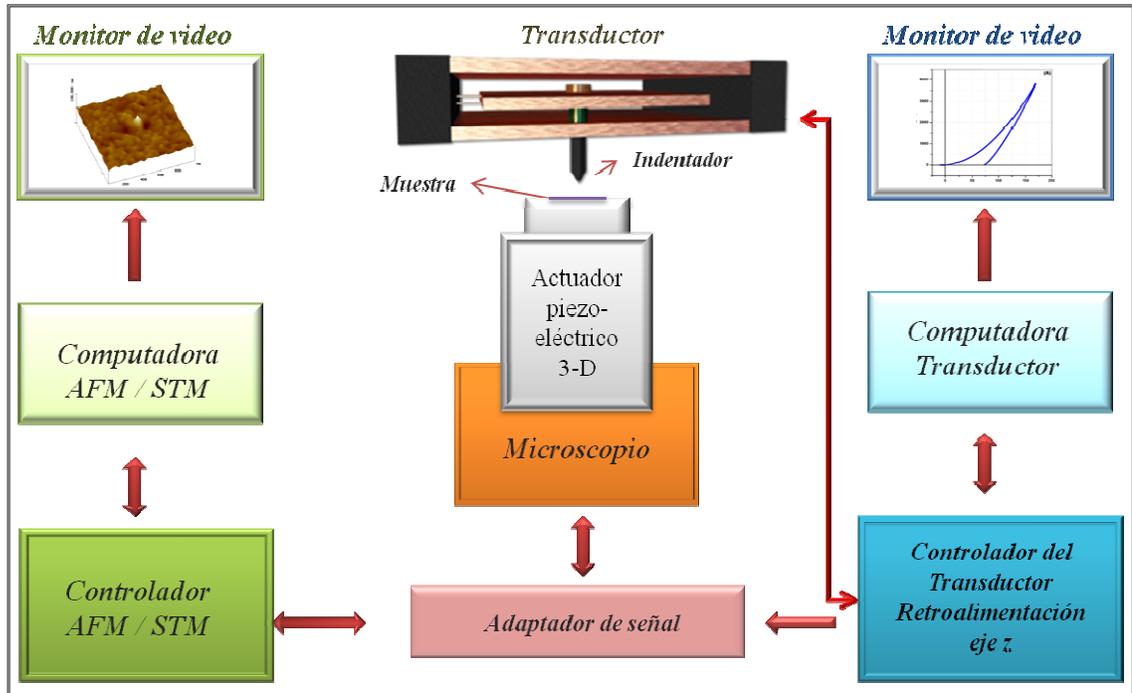


Fig. 14. Diagrama de bloques del sistema TriboScope[®], Hysitron Inc. El lado izquierdo muestra el sistema de generación de imagen, mientras el lado derecho muestra el control y procesamiento de los datos de indentación.

Capítulo 3

Resultados y discusiones

3.1 Resultados del primer grupo de experimentos

3.1.1 Películas delgadas de TaN_y

En la tabla 4 se presentan los resultados de la composición elemental de la serie de películas delgadas de TaN_y sintetizadas a temperatura ambiente en función del gas nitrógeno, donde se muestra la concentración atómica de tantalio y nitrógeno así como la proporción de carbono y oxígeno derivados de la contaminación superficial, los cuales se mostrarán de aquí en adelante por apego a los resultados experimentales. Asimismo, se muestran las fórmulas empíricas de las películas de TaN_y calculadas con la fórmula (2) a partir del espectro AES adquirido después de una limpieza superficial.

Tabla 4. Resultados de la concentración atómica de las películas de TaN_y, obtenidas mediante espectroscopia de electrones Auger (AES), después de una limpieza con iones de argón. Las películas se crecieron a temperatura ambiente en función del flujo de gas reactivo.

<i>Muestra</i>	<i>Flujo de N₂ (sccm)</i>	<i>Ta (%)</i>	<i>N (%)</i>	<i>C (%)</i>	<i>O (%)</i>	<i>TaN_y</i>
D5_N2_C0_P50_T0	2	64.4	30.7	4.2	0.7	<i>TaN_{0.48}</i>
D5_N4_C0_P50_T0	4	56.3	36.1	5.9	1.7	<i>TaN_{0.64}</i>
D5_N6_C0_P50_T0	6	57.9	38.0	3.4	0.7	<i>TaN_{0.66}</i>
D5_N8_C0_P50_T0	8	55.0	41.2	2.9	0.9	<i>TaN_{0.75}</i>
D5_N10_C0_P50_T0	10	49.1	46.8	3.0	1.1	<i>TaN_{0.95}</i>

En la tabla 4 se observa que, a medida que se aumenta el flujo de nitrógeno, incrementa la concentración de nitrógeno en las películas. La concentración de nitrógeno aumentó de 30.7% a 46.8% cuando el flujo de nitrógeno incrementó de 2 a 10 sccm. Esto posiblemente se deba a que al aumentar el flujo de nitrógeno se disminuye el camino libre medio de los átomos de argón en el gas, provocando, así, una disminución en la cantidad de átomos de tantalio expulsados del blanco, por lo cual la proporción N/Ta aumenta en los depósitos en función del gas reactivo (Lin et al., 2010).

La Fig. 15 muestra un espectro Auger característico de las películas de TaN_y , tal como quedan expuestas al ambiente. Aparte de las señales de tantalio y nitrógeno, se detectan las señales de carbono y oxígeno que se adhieren a la superficie como contaminantes. Esta identificación cualitativa se realiza comparando las posiciones de las señales adquiridas respecto a las reportadas en la literatura y, en algunos casos, la forma del pico Auger trae información sobre el estado químico de un elemento. Ejemplo de ello es la firma del carbono, la cual corresponde al carbono tipo grafito (Davis et al., 1976).

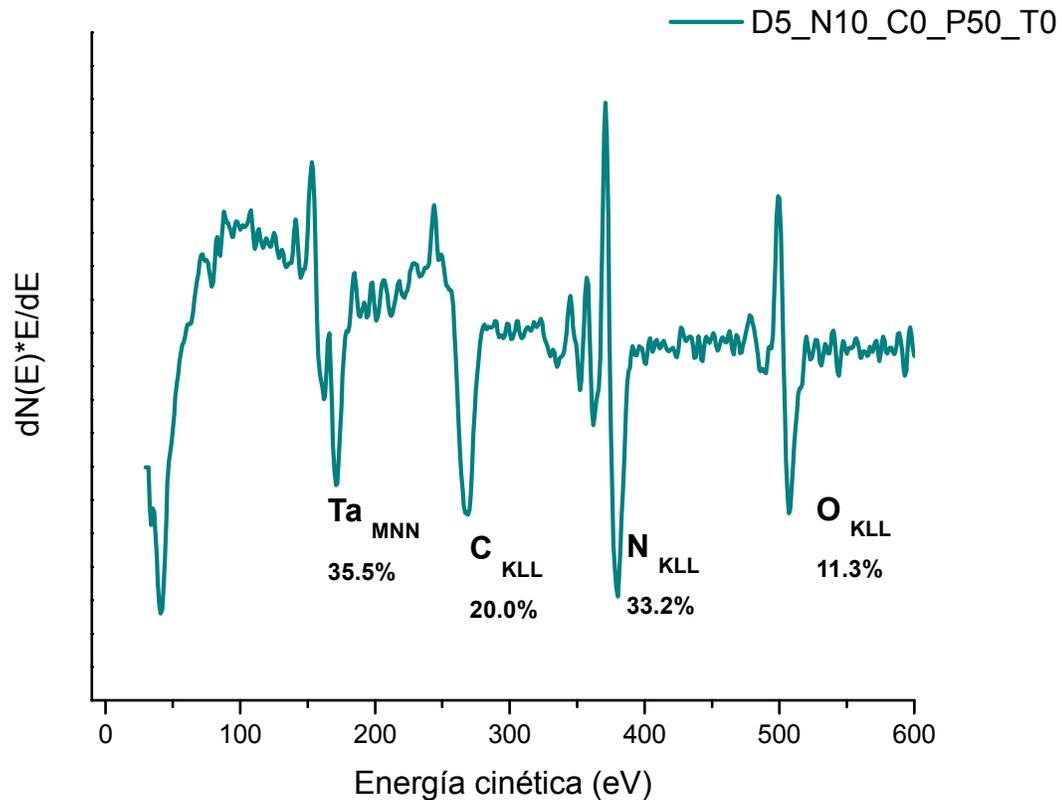


Fig. 15. Espectro Auger de la muestra D5_N10_C0_P50_T0 expuesta al ambiente.

En la Fig. 16 se muestra un perfil de concentración característico de las películas de TaN_y , donde se aprecia el cambio de concentración de los elementos presentes en la superficie de las películas en función de la profundidad de erosión. Se observa cómo, a la izquierda de la gráfica, la señal de tantalio y nitrógeno aumenta, mientras que la señal del carbono y el oxígeno disminuye en función del tiempo de erosión. Cabe mencionar que en el proceso de erosión se presentan las llamadas erosiones preferenciales, es decir, hay elementos que tienden a ser removidos más rápido que otros, ya que, elementos con distintos números atómicos, pueden tener diferentes tasas de erosión (Chang, C. et al., 2002). Por lo tanto, en este trabajo se evitó hacer perfiles de erosión mayores a 15 min.

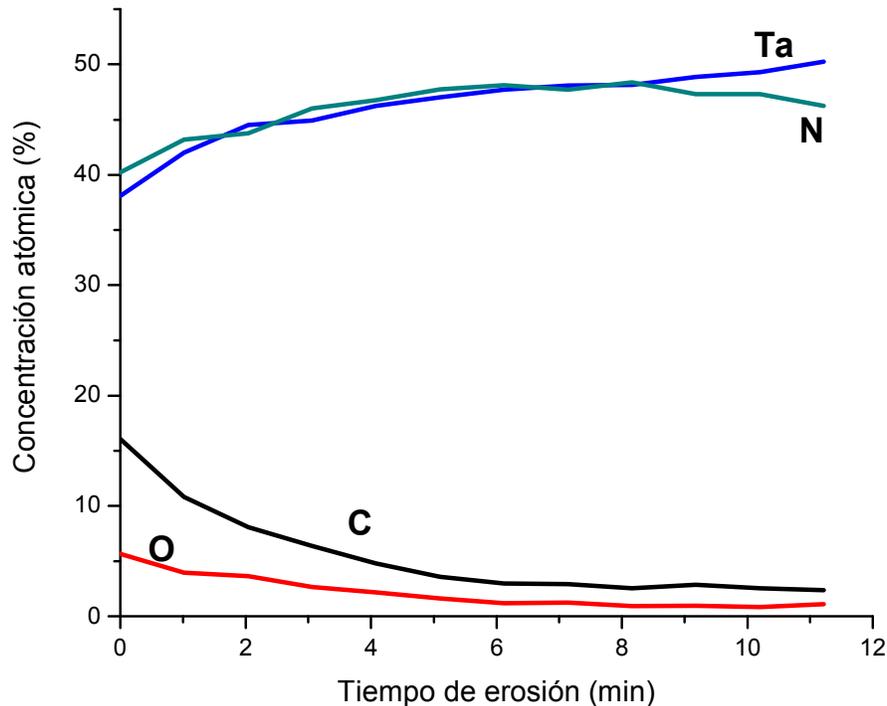


Fig. 16. Perfil de concentración de la muestra D5_N10_C0_P50_T0.

La Fig. 17 corresponde a un espectro Auger característico de las películas de TaN_y obtenido después de realizar una erosión con iones de argón, donde se observa que las señales de los contaminantes superficiales han disminuido drásticamente y los picos de los elementos de interés son representativos de la proporción que hay entre ellos en la muestra.

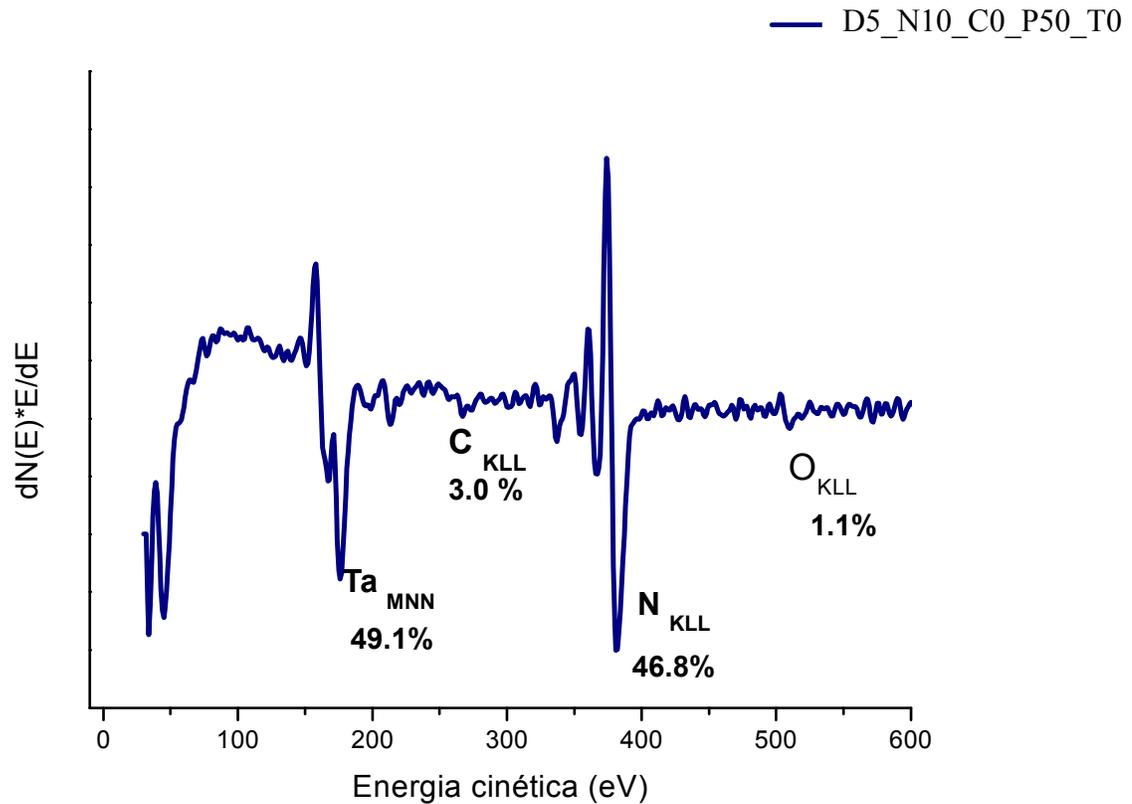


Fig. 17. Espectro Auger de la muestra D5_N10_C0_P50_T0 después de una erosión con iones de argón.

A todas las muestras sintetizadas en este trabajo se les realizó un espectro Auger partiendo de la muestra tal como queda expuesta al ambiente y, posteriormente, se adquirió otro espectro Auger después de una limpieza con iones de argón para remover la contaminación superficial y, así, cuantificar los elementos de interés, por lo que los resultados de la concentración atómica son aproximados, ya que no se descartan los efectos de las erosiones preferenciales. De aquí en adelante se mostrarán, únicamente, los espectros Auger obtenidos después de la limpieza con iones de argón.

La película delgada de TaN_y de composición atómica aproximadamente 1:1 crecida a temperatura ambiente con el nombre D5_N10_C0_P50_T0 (Tabla 4) se sintetizó en función de la temperatura del sustrato, manteniendo constantes los flujos de Ar en 3 sccm y N_2 en 10 sccm, con la presión de trabajo de 19 mTorr. La serie de películas de TaN_y crecidas bajo estas condiciones se resume en la tabla 5, donde se muestran los resultados de la composición elemental obtenidos por AES, así como las fórmulas empíricas correspondientes.

Tabla 5. Resultados de la concentración atómica de las películas de TaN_y crecidas en función de la temperatura del sustrato en una atmósfera de 3 sccm de Ar y 10 sccm de N₂. Los resultados se obtuvieron mediante espectroscopía de electrones Auger.

<i>Muestra</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Ta (%)</i>	<i>N (%)</i>	<i>C (%)</i>	<i>O (%)</i>	<i>TaN_y</i>
D5_N10_C0_P50_T0	Ambiente	49.1	46.8	3.0	1.1	TaN _{0.95}
D5_N10_C0_P50_T200	200	54.7	39.9	4	1.3	TaN _{0.73}
D5_N10_C0_P50_T300	300	53.4	38.0	6	2.7	TaN _{0.71}
D5_N10_C0_P50_T400	400	57.5	38.1	3.1	1.3	TaN _{0.66}
D5_N10_C0_P50_T500	500	54.8	37.8	5.7	1.6	TaN _{0.69}
D5_N10_C0_P50_T550	550	60.0	35.7	3.5	1.2	TaN _{0.59}

En relación a los espesores de las películas de TaN_y crecidas en función de la temperatura del sustrato se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 6, donde se observa que el espesor de las películas tiende a disminuir al aumentar la temperatura del sustrato, de temperatura ambiente a 550 °C (manteniendo los flujos de Ar y N₂ constantes).

Tabla 6. Resultados de la medición de espesor para las películas delgadas de TaN_y crecidas en función de la temperatura del sustrato.

<i>Muestra</i>	<i>Espesor (nm)</i>	<i>Tasa de depósito (nm/min)</i>
D5_N10_C0_P50_T0	370	9.25
D5_N10_C0_P50_T200	330	8.25
D5_N10_C0_P50_T300	318	7.95
D5_N10_C0_P50_T400	304	7.6
D5_N10_C0_P50_T500	312	7.8
D5_N10_C0_P50_T550	293	7.32

En general, en los resultados de la composición atómica de las películas de TaN_y de la tabla 5 se puede apreciar cómo, al incrementar la temperatura del sustrato, la concentración de nitrógeno tiende a disminuir en el compuesto. Esto posiblemente se deba a que cierta cantidad de nitrógeno se desprende del TaN_y y se reincorpora al plasma en el proceso de crecimiento de la película. Este fenómeno es similar al que sucede en nitruros de metales de transición cuando se someten a altas temperaturas en un ambiente de vacío (Tripathy, 2001).

Asimismo, conforme aumenta la temperatura de crecimiento del TaN_y se observa una disminución en la tasa de depósito (Tabla 6). Esto se puede asociar con la menor cantidad de nitrógeno que se incorpora al sistema Ta-N (Tabla 5), quedando una atmósfera rica en gas nitrógeno en el proceso de crecimiento, lo cual puede ocasionar un aumento en la dispersión de partículas en el plasma, por lo que la tasa de depósito disminuye.

En la Fig. 19 se muestra el espectro Auger característico de la muestra $TaN_{0.59}$ crecida a $550\text{ }^\circ\text{C}$, donde se observa la proporción entre el contenido de tantalio y nitrógeno, así como las señales de carbono y oxígeno debidas a contaminación. En general, los espectros Auger del TaN_y obtenidos en este trabajo son similares a los mostrados en el estudio realizado por Soto et al. (2004), donde se destaca la forma y posición del nitrógeno inmerso en el tantalio.

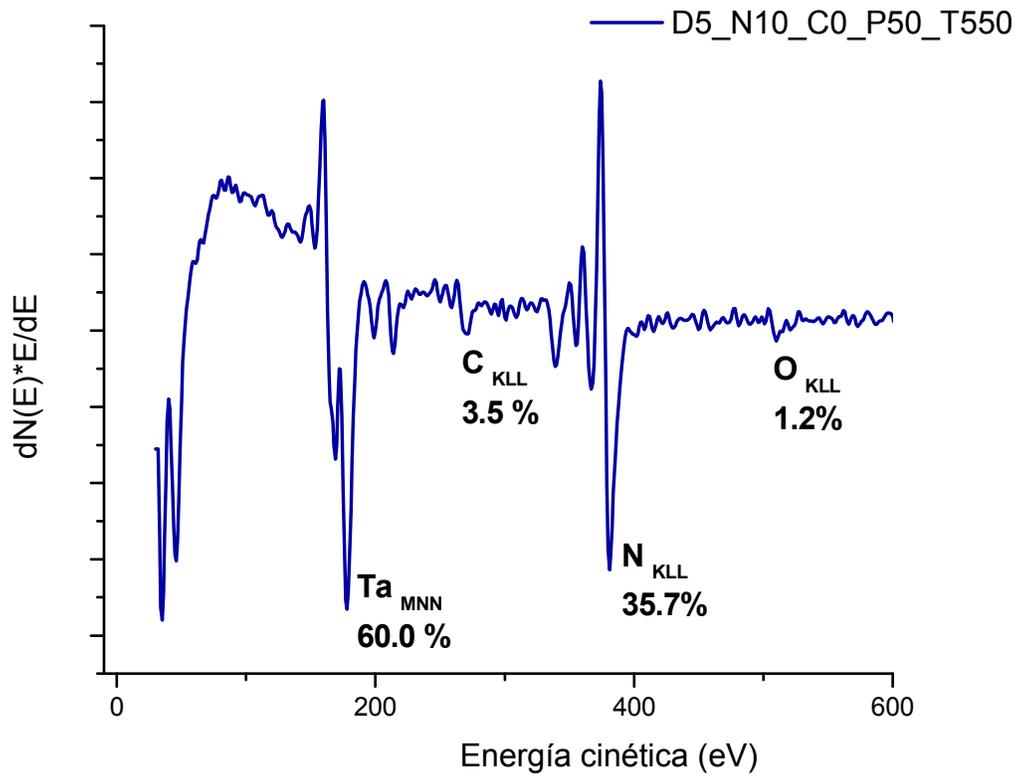


Fig. 18. Espectro Auger de la muestra D5_N10_C0_P50_T550 después de una erosión con iones de argón.

A todas las películas de TaN_y reportadas en la tabla 5, se les determinó su estructura cristalina, lo cual se muestra en la Fig. 19. El TaN_y crecido a temperatura ambiente es amorfo. La muestra D5_N10_C0_P50_T550 sintetizada a 550 °C tiene sus reflexiones en $2\theta=35.47$ y 41.60° , representando los planos (111) y (200) de la fase δ - TaN_y fcc relacionada con la ficha cristalográfica JCPDS 49-1283 y parámetro de red de 4.3399 Å. En las muestras D5_N10_C0_P50_T500, D5_N10_C0_P50_T400, D5_N10_C0_P50_T300 y D5_N10_C0_P50_T200 se presenta un pico de difracción en $2\theta= 35.30, 35.19, 35.04$ y 34.47° , respectivamente, los cuales representan el plano preferencial (111) de la estructura δ - TaN_y fcc. El parámetro de red se calculó para las muestras D5_N10_C0_P50_T550, D5_N10_C0_P50_T500 y D5_N10_C0_P50_T400, resultando ser de 4.38, 4.40 y 4.41 Å, respectivamente.

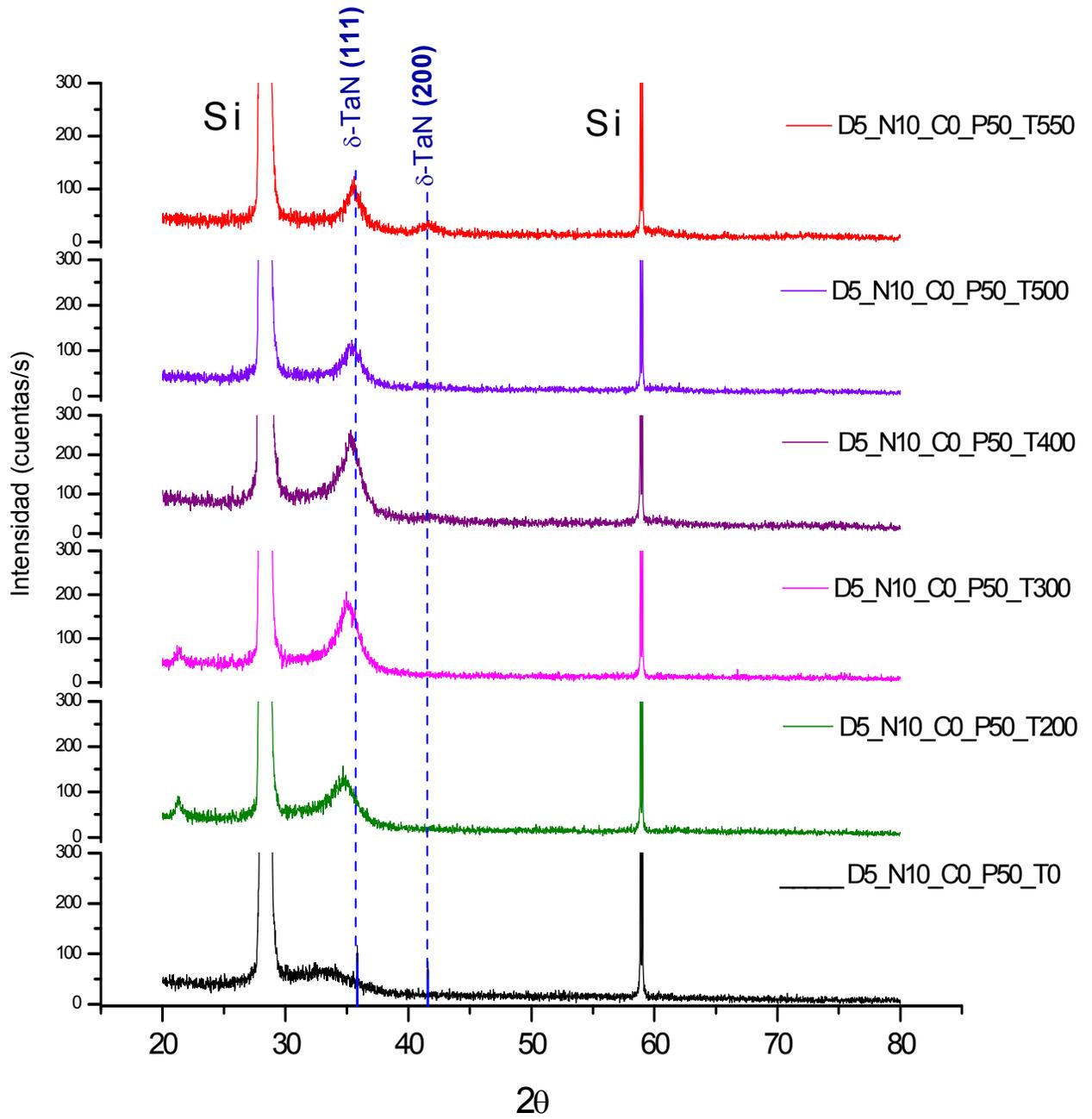


Fig. 19. Patrones de difracción de rayos X de las películas de TaN_y crecidas en función de la temperatura del sustrato en una atmósfera de 3 sccm de Ar y 10 sccm de N₂.

Los valores del parámetro de red muestran que la estructura de las películas de TaN_y está expandida y, conforme aumenta la temperatura de crecimiento, el pico de difracción se corre a mayor ángulo, por lo que la estructura tiende a contraerse (Fig. 19). En este caso, el tamaño de grano relacionado con las películas de la Fig. 19 fueron de ~ 9.4 , 8.1 , 8.1 y 14.5 nm para las muestras D5_N10_C0_P50_T300, D5_N10_C0_P50_T400, D5_N10_C0_P50_T500 y D5_N10_C0_P50_T550, respectivamente. A grandes rasgos, el incremento de la temperatura de crecimiento de las películas de TaN_y promueve un aumento del tamaño de los cristales.

Tomando en cuenta los resultados de la composición elemental y la estructura cristalina de las películas de TaN_y sintetizadas en función de la temperatura del sustrato (Tabla 5 y Fig. 19, respectivamente), se observa que el contenido de nitrógeno varió de $\sim 47\%$ hasta $\sim 35\%$ al utilizar una temperatura de crecimiento desde temperatura ambiente hasta 500°C y, básicamente, se conservó la estructura cúbica del compuesto. Cabe recordar que los resultados de la cuantificación elemental mediante AES trae consigo los efectos de las erosiones preferenciales, por lo que, realmente, puede haber un poco más de nitrógeno en las películas de TaN_y . Por ejemplo, en la muestra D5_N10_C0_P50_T550 es evidente la estructura cúbica de un TaN de composición 1:1, pero el resultado de su composición elemental da lugar a una estequiometría Ta_2N , a la cual, posiblemente, le correspondería una fase hexagonal. Por otro lado, es sabido que el Ta-N es un sistema compuesto por defectos, donde un amplio intervalo de porcentaje atómico de nitrógeno está permitido en sus fases estables, por lo que se pueden esperar distorsiones en la red en cada fase y, en ocasiones, se dificulta la identificación de la estructura (Nie et al., 2001)

En cuanto al estudio del ambiente químico de la superficie de las películas de TaN_y , en la Fig. 20 se exhibe un espectro XPS de baja resolución característico de una muestra de TaN_y , donde se distinguen las señales del tantalio, nitrógeno, carbono y oxígeno, principalmente, así como el pico Auger del oxígeno.

Debido a que los análisis mediante XPS se realizaron *ex-situ*, la superficie de las muestras a analizar en este trabajo ha sido modificada por el ambiente, por lo que las posiciones de energía de enlace de los elementos de interés pueden variar con respecto a los reportados en un análisis realizado *in-situ*.

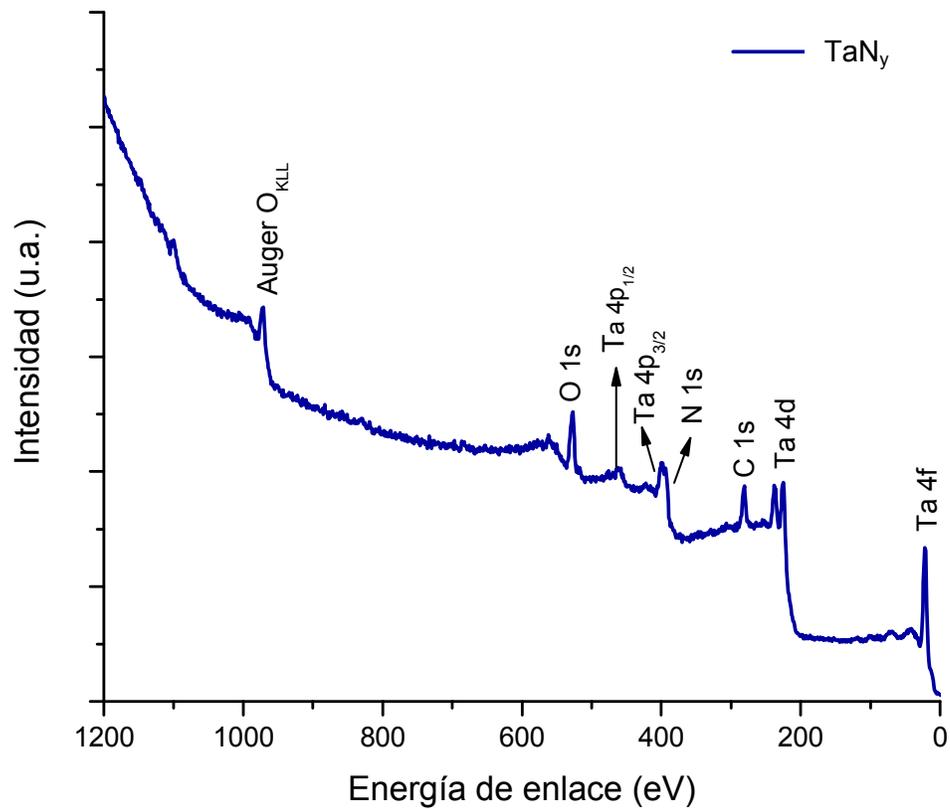


Fig. 20. Espectro XPS de baja resolución de una muestra típica de TaN_y.

Además de los espectros XPS de baja resolución, se obtuvieron los espectros de alta resolución, los cuales proveen información más detallada de la muestra. Para proceder con el análisis de los espectros de alta resolución, primero, fue necesaria la substracción de la radiación de fondo, que en este caso se hizo mediante el método de Shirley (1972). En las Figs. 21 y 22 se presentan las señales de nitrógeno 1s y la del doblete 4f del tantalio, respectivamente.

En la Fig. 21 se aprecia cómo la señal del N 1s se encuentra muy cercana a la señal del Ta $4p_{3/2}$ situado en 402.8 eV. La energía de enlace del N 1s relacionado con el tantalio para esta muestra es de 396.2 eV. Este valor de energía de enlace es similar a la que se reporta por Wu et al. (2004), donde identifican el pico del N 1s en 396.3 ± 0.1 eV para el δ -TaN_x fcc y a la que se reporta por Soto et al. (2004) en 396.5 eV para el TaN. En general, este valor de energía de enlace para el N 1s del δ -TaN_x fcc (D5_N10_C0_P50_T550) es menor al que otros autores reportan en la literatura para la estructura δ -TaN_x fcc. Hay que tener presente que a mayor cantidad de nitrógeno en una muestra de TaN_y el pico N 1s se corre a menor energía de enlace. Esto es debido a que hay mayor transferencia de electrones de los átomos del metal a los átomos de nitrógeno (Wu et al., 2004).

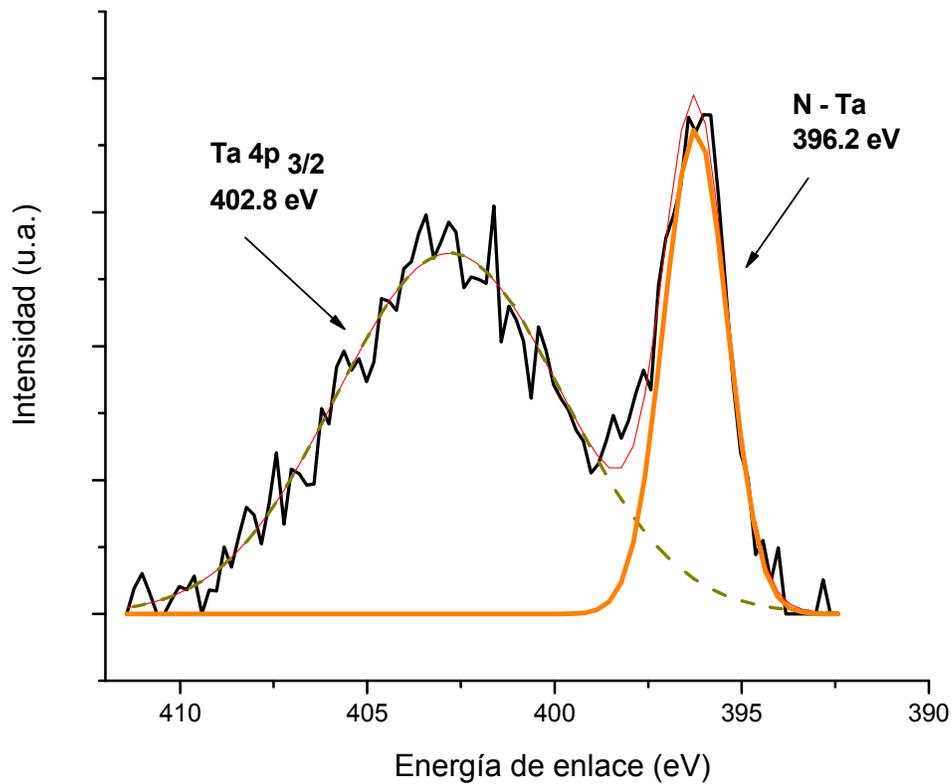


Fig. 21. Espectro XPS de alta resolución del pico N 1s y Ta $4p_{3/2}$ de la muestra D5_N10_C0_P50_T550.

Con la finalidad de identificar los estados químicos del tantalio, se llevó a cabo una deconvolución del espectro XPS de Ta 4f teniendo presente que la señal está compuesta por un doblete, Ta 4f_{7/2} y Ta 4f_{5/2}, siendo la separación del doblete de 1.91 eV y la relación del área del pico Ta 4f_{7/2} con respecto al Ta 4f_{5/2} de 4:3 (Moulder et al., 1992). Estas consideraciones se hacen para todos los espectros XPS de Ta 4f de alta resolución mostrados en este trabajo.

En la Fig. 22, el doblete del lado de mayor energía (Ta 4f_{7/2} con energía de enlace de 25.8 eV) es relacionado con el estado químico de un subóxido de tantalio (Demiryont, et al., 1985), en este caso, formado naturalmente por la exposición de la película al ambiente. El doblete del lado de menor energía corresponde con el estado químico del tantalio nitrurado, donde el pico del Ta 4f_{7/2} tiene un valor de 23.6 eV.

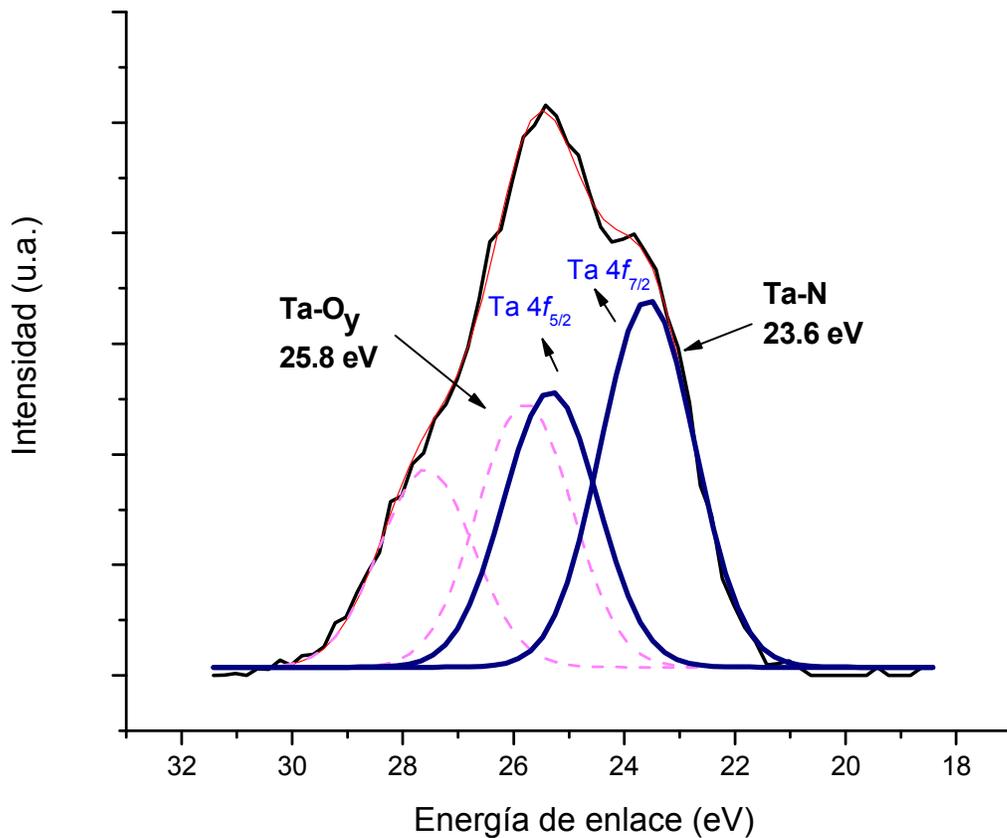


Fig. 22. Espectro XPS de alta resolución del doblete del pico de Ta 4f de la muestra D5_N10_C0_P50_T550.

Las posiciones del doblete de Ta $4f$ son consistentes con lo reportado en la literatura, tanto para el estado suboxidado como para el nitrurado. Con respecto a la energía de enlace del Ta $4f_{7/2}$ en el Ta-O_y, autores como Chang, C. et al. (2002) reportan la posición de 25.7 eV y Park et al. (2007) reportan la posición de 25.3 eV. Por otro lado, la energía de enlace del Ta $4f_{7/2}$ en el TaN estequiométrico se reporta en la posición de 24 eV por Soto et al. (2004), en 23.87 eV por Elangovan et al. (2011), en 23.5 eV por Shi et al. (2005), así como de 23.0 eV por Chang, C. et al. (2002) y Valdez Núñez (2009).

3.1.2 Películas delgadas de TaC_x

Una vez establecidos los parámetros experimentales para crecer las películas de TaN_y hasta el TaN_y (y=1), se prosiguió con la formación del TaC_x (x=1) a temperatura ambiente, variando el flujo de metano en el proceso de depósito. En la tabla 7 se resumen los resultados de la composición elemental de las películas de TaC_x obtenidos por AES en función del gas reactivo. La presión de trabajo (Ar+CH₄) fue de 10 mTorr para el menor flujo de gas reactivo, hasta 17 mTorr, para el máximo. En la tabla 7 se observa que, a medida que se aumenta el flujo de metano, aumenta la concentración de carbono en las películas. La concentración de carbono aumentó de 21.7% a 48.7% cuando el flujo de metano aumentó de 1 a 4 sccm, siendo este comportamiento de carburación análogo al de nitruración en las películas de TaN_y sintetizadas en función del flujo de nitrógeno a temperatura ambiente (Tabla 4).

Tabla 7. Resultados de la concentración atómica de las películas de TaC_x utilizando la técnica AES. Las películas se crecieron en función del flujo de gas reactivo a temperatura ambiente.

<i>Muestra</i>	<i>Flujo CH₄ (sccm)</i>	<i>Ta (%)</i>	<i>C (%)</i>	<i>O (%)</i>	<i>TaC_x</i>
D5_N0_C1_P50_T0	1	75.9	21.7	2.4	TaC _{0.29}
D5_N0_C1.5_P50_T0	1.5	64.7	33.0	2.3	TaC _{0.51}
D5_N0_C2_P50_T0	2	59.4	38.6	2.0	TaC _{0.65}
D5_N0_C4_P50_T0	4	49.9	48.7	1.4	TaC _{0.98}

La muestra D5_N0_C4_P50_T0 tuvo un espesor de ~ 530 nm, por lo que la tasa de depósito fue de 14.6 nm/ min. Por otra parte, en la Fig. 23 se presenta un espectro Auger característico de la muestra D5_N0_C4_P50_T0, donde se observa la señal del tantalio, carbono y oxígeno. La forma del pico de carbono se distingue por ser la del estado carburado. El espectro Auger obtenido es similar al reportado por Soto et al. (2006) para un carburo de tantalio estequiométrico ($Ta_{.5}C_{.46}O_{.04}$).

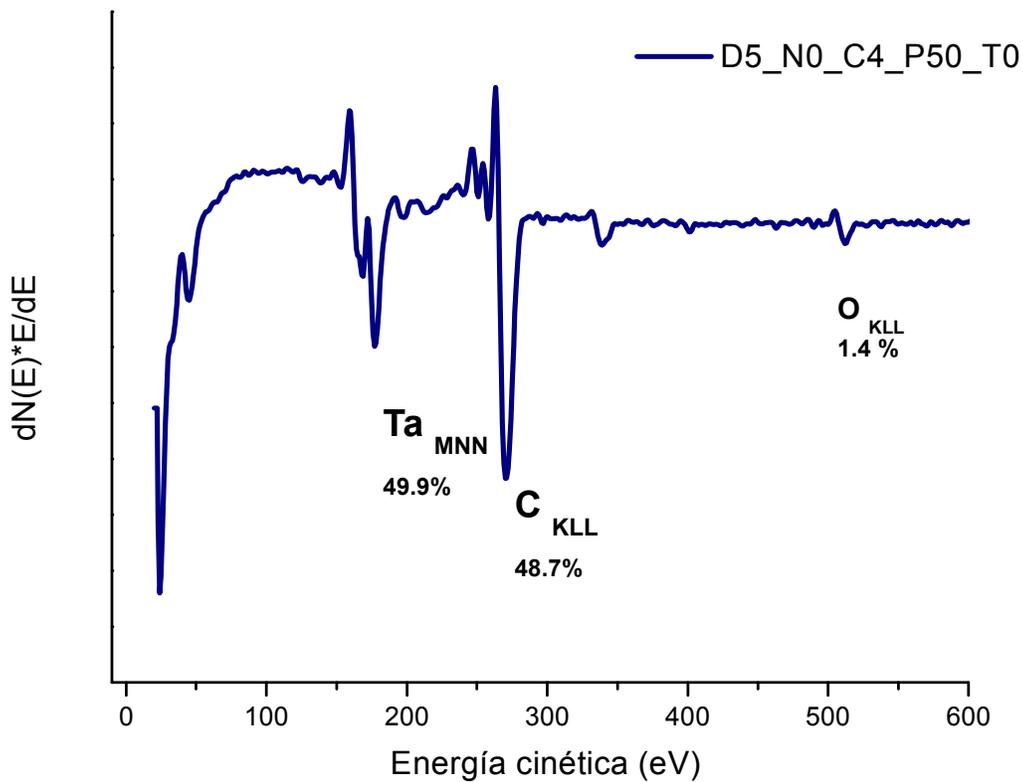


Fig. 23. Espectro Auger de la muestra D5_N0_C4_P50_T0 después de la erosión con iones de argón.

Posteriormente, el TaC_x estequiométrico se creció calentando el sustrato a 500 °C manteniendo fijos los demás parámetros experimentales, obteniéndose la muestra etiquetada como D5_N0_C4_P50_T500. El resultado de la composición elemental de la muestra D5_N0_C4_P50_T500 obtenido por AES fue de 35.3% para el tantalio, 63.2% para el carbono y 1.4% de oxígeno, quedando la siguiente fórmula empírica: $TaC_{1.79}$.

La Fig. 24 presenta el espectro Auger característico de la muestra D5_N0_C4_P50_T500. En particular se observa cómo el TaC_x ($x=1$) obtenido a temperatura ambiente cambia de composición cuando se sintetiza a $500^\circ C$, generando un TaC_x rico en carbono, lo cual, posiblemente, se deba a que el aumento de la temperatura del sustrato favorece el proceso de disociación de los hidrocarburos remanentes en el proceso de depósito, donde los enlaces C-H del metano se rompen y se forman nuevos enlaces C-C e H-H (Pierson, 1999). Esta diferencia en el contenido de carbono se aprecia con la forma del pico de carbono de la muestra D5_N0_C4_P50_T500 (Fig. 24) con respecto a la muestra D5_N0_C4_P50_T0 (Fig. 23), el cual ahora representa al carbono tipo grafito. Asimismo, en la Fig. 24 aparece la señal del argón, el cual proviene de los átomos implantados en la película durante el proceso de erosión.

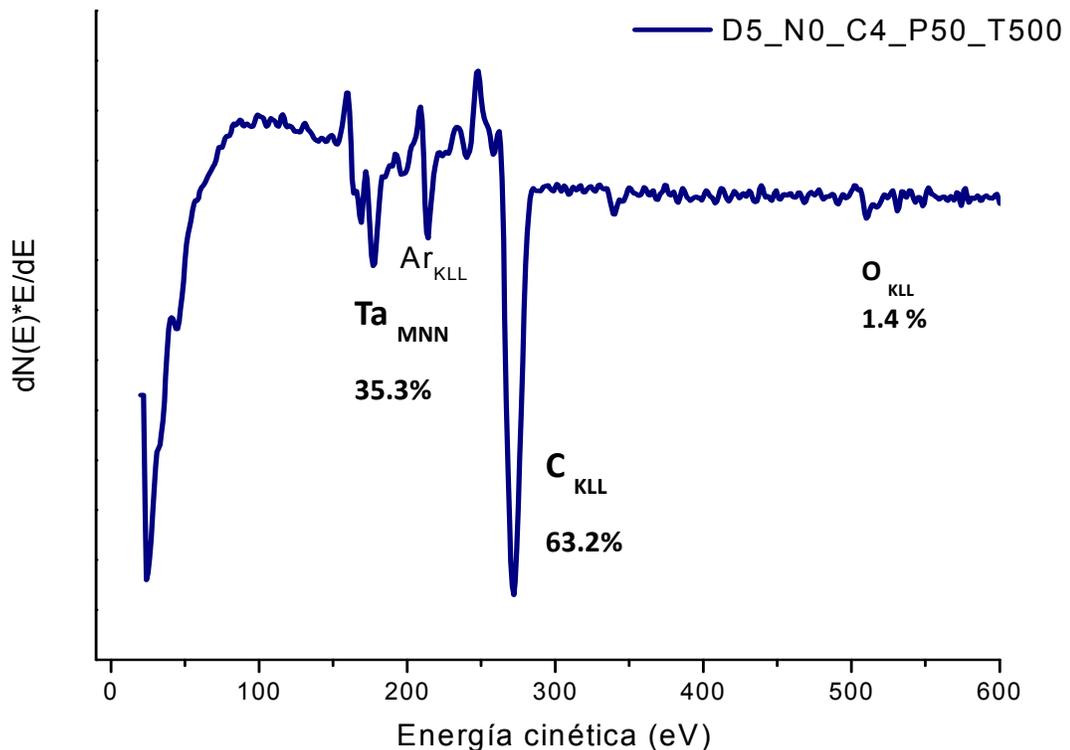


Fig. 24. Espectro Auger de la muestra D5_N0_C4_P50_T500 después de la erosión con iones de argón.

En el diagrama de fases del Ta-C, la parte rica en carbono se reporta como una región de dos fases, donde se espera que las fases se separen en TaC cúbico y carbono tipo grafito (Frisk y Fernández Guillermet, 1996). En la Fig. 25 se presenta el patrón de difracción de rayos X de la muestra D5_N0_C4_P50_T500, donde principalmente se muestran las reflexiones en $2\theta = 34.62$ y 39.9° relacionadas con los planos (111) y (200) de la fase cubica del TaC_x fcc, respectivamente. La estructura corresponde con la ficha JCPDS 35-0801 y parámetro de red de 4.455 \AA . El parámetro de red calculado resultó ser de 4.48 \AA , valor cercano al reportado en la ficha cristalográfica. Adicionalmente, el tamaño de grano resultó ser de $\sim 5.2 \text{ nm}$.

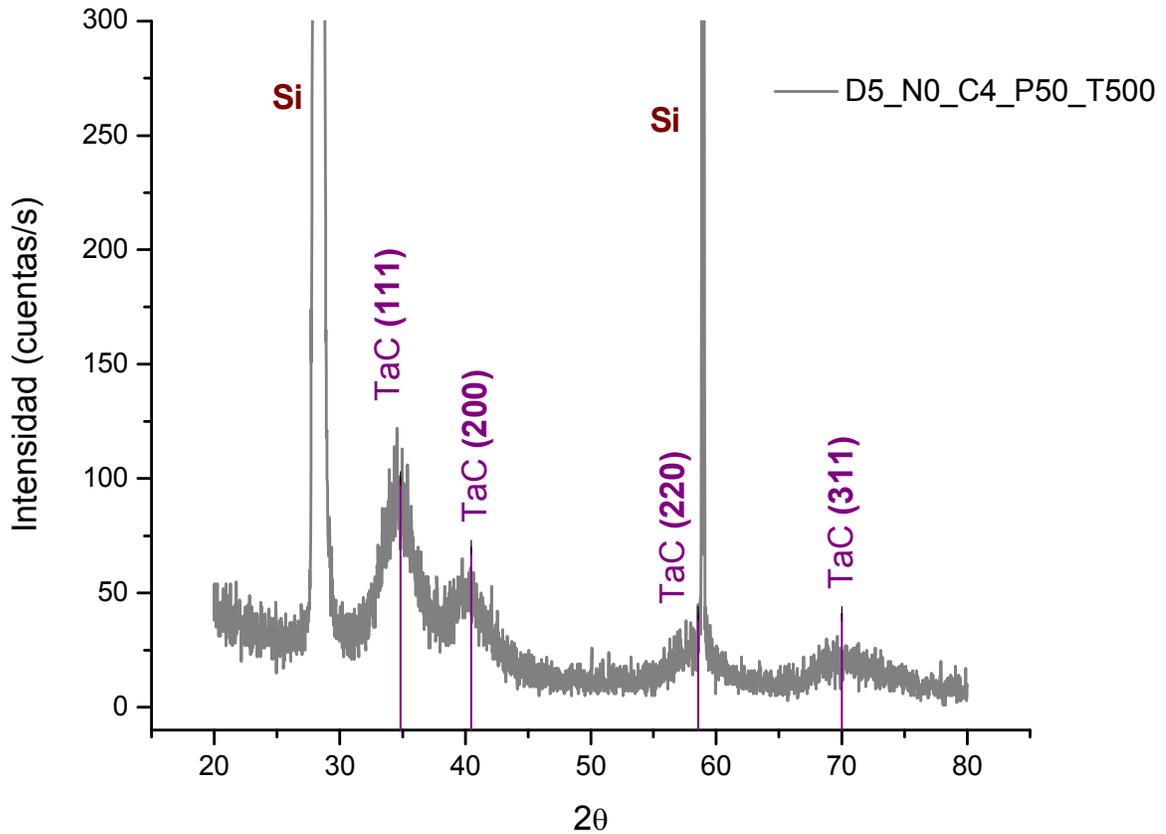


Fig. 25. Patrón de difracción de rayos X de la película D5_N0_C4_P50_T500.

Con respecto al estudio del ambiente químico de la superficie de las películas de TaC_x , en la Fig. 26 se presenta un espectro XPS de baja resolución característico de una muestra de TaC_x , donde se distinguen las señales de tantalio, carbono y oxígeno, principalmente, así como el pico Auger del oxígeno. Las señales de flúor ($F 1s$ y F_{KLL}) son debidas a contaminación de la cámara de análisis.

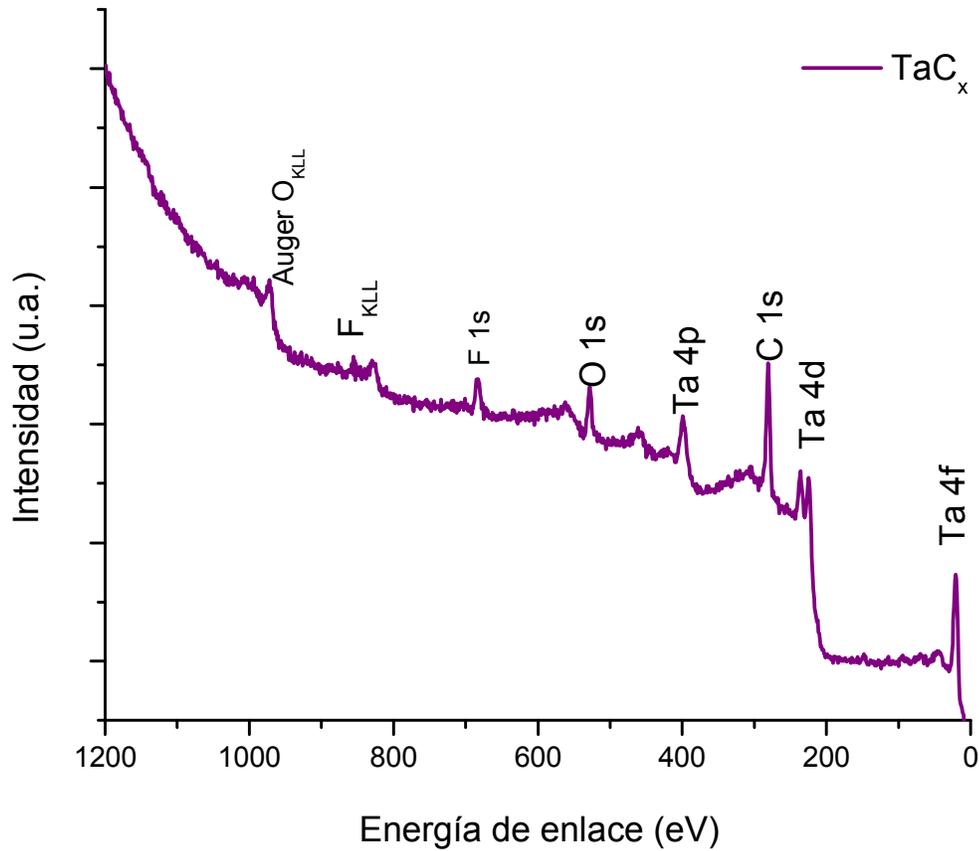


Fig. 26. Espectro XPS de baja resolución de una muestra típica de TaC_x .

Los espectros XPS de alta resolución de la muestra D5_N0_C4_P50_T500 se ilustran en las Figs. 27 y 28, los cuales presentan los picos de carbono 1s y el doblete 4f de tantalio, respectivamente. La Fig. 27 exhibe la señal de C 1s, la cual tiene tres componentes. La señal de C 1s situada en la posición de 286.0 eV se asocia con el carbono enlazado con oxígeno. El C 1s en la posición de 284.5 eV se relaciona con la presencia de carbono tipo grafito, obtenido ya sea de la exposición de la película al ambiente (Moulder, 1992) y/o de los átomos de carbono

que no reaccionaron en el proceso de depósito y quedaron segregados en la película (Soto, 2004). La señal ubicada con una energía de enlace de 282.5 eV indica que los átomos de carbono están enlazados con el metal formando un carburo, valor que coincide con lo reportado en la literatura para un TaC (Wilks et al., 2007). En general, para los TaC_x donde $x > 0.6$ se espera que la energía de enlace se ubique en ~ 282.6 eV (Gruzalski y Zehner, 1986). Para las muestras de TaC, la posición en energía del C 1s enlazado con el tantalio es muy cercana a la posición en energía del carbono tipo grafito (Fig. 27), por lo que su identificación y cuantificación se dificultan.

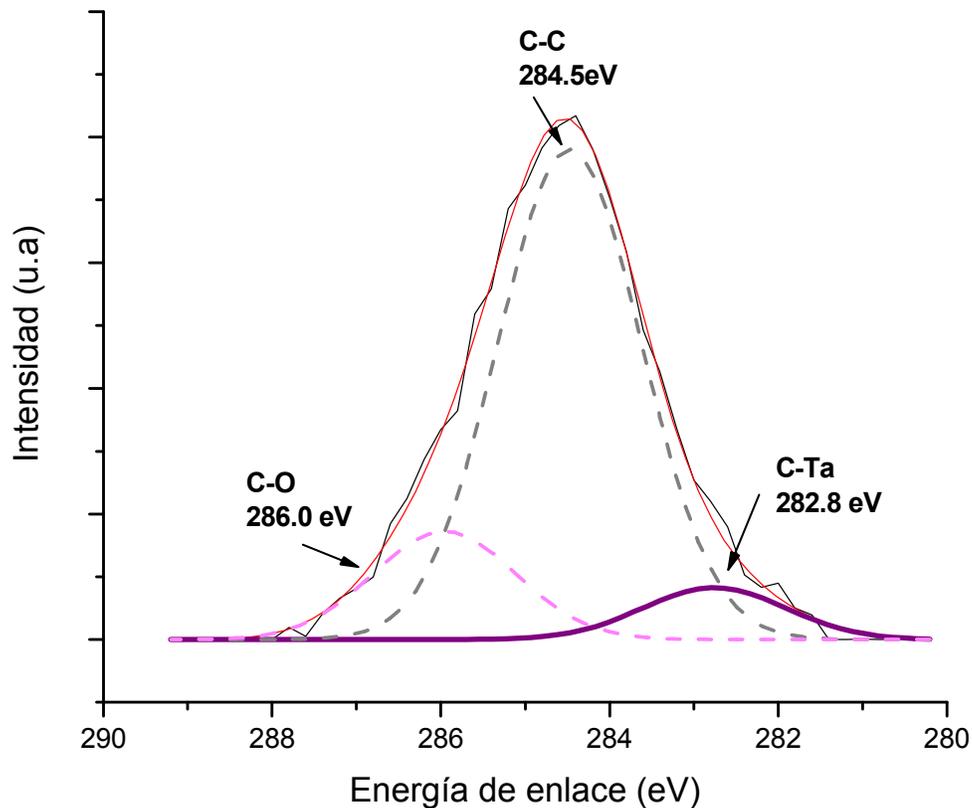


Fig. 27. Espectro XPS de alta resolución del pico C 1s de la muestra D5_N0_C4_P50_T500.

La señal del doblete Ta 4f de la muestra D5_N0_C4_P50_T500 tiene un par de estados químicos, el del tantalio que forma un subóxido y el que corresponde al metal enlazado con el carbono (ver Fig. 28). El doblete de Ta 4f situado a mayor energía de enlace se relaciona con el Ta-O_y en la posición de 25.6 eV, valor similar al obtenido en el subóxido formado en la película de TaN_y (véase Fig. 22). Por lo tanto, el doblete ubicado a menor energía corresponde al tantalio enlazado con el carbono en la posición de 23.4 eV. A grandes rasgos, este resultado coincide con lo reportado en la literatura para el Ta 4f_{7/2} en el sistema Ta-C, como es el caso de Chang Y. et al. (2002).

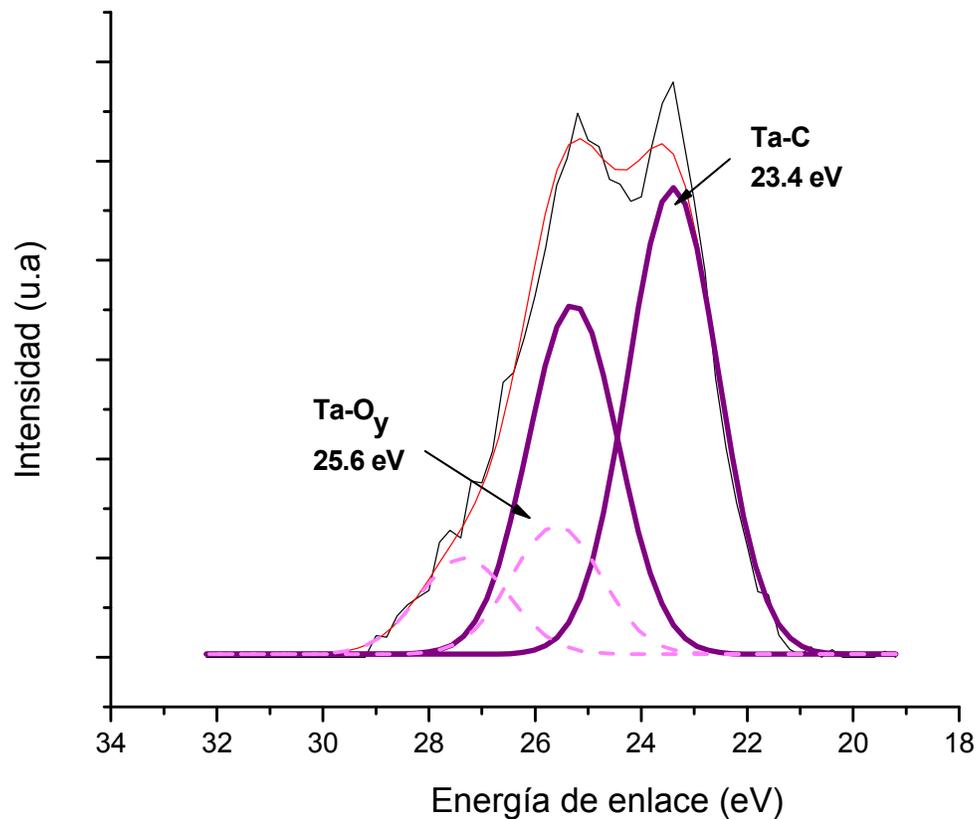


Fig. 28. Espectro XPS de alta resolución del pico Ta 4f de la muestra D5_N0_C4_P50_T500.

3.1.3 Películas delgadas de TaC_xN_y

Con base a las condiciones experimentales utilizadas para obtener el TaC_x (x=1) y el TaN_y (y=1), se establecieron las condiciones para crecer las películas de TaC_xN_y. Las películas de TaC_xN_y se formaron en una atmósfera de Ar+CH₄+N₂ en función del flujo de gas N₂ a temperatura ambiente, donde la relación Ar y CH₄ se mantuvo constante en 3 y 4 sccm, respectivamente. La presión de trabajo fue de 16.5 hasta 24 mTorr para el mínimo y máximo flujo de gases, respectivamente. La tabla 8 presenta la relación de las muestras de TaC_xN_y, así como el análisis de la composición elemental y la fórmula empírica en cada una de ellas. En la tabla 8 se observa que, a medida que aumenta el flujo de nitrógeno, el contenido de carbono disminuye de 37.3% a 22.7%, mientras que el contenido de nitrógeno aumenta de 24.6% a 34.7%; por lo que se tienen películas de TaC_xN_y ricas en carbono para pequeños flujos de nitrógeno (2 sccm) y películas de TaC_xN_y pobres en carbono para altos flujos de nitrógeno (de 6 a 10 sccm). Cuando el flujo de nitrógeno fue igual al flujo de metano (4 sccm), se obtuvo una película de TaC_xN_y de composición aproximadamente 1:1:1.

Tabla 8. Resultados de la concentración atómica de los elementos que componen las películas de TaC_xN_y, utilizando la técnica AES. Las películas de TaC_xN_y se crecieron en función del flujo de nitrógeno a temperatura ambiente, manteniendo constante el flujo de gas Ar en 3 sccm y el flujo de metano en 4 sccm.

<i>Muestra</i>	<i>Flujo de N₂ (sccm)</i>	<i>Ta (%)</i>	<i>C (%)</i>	<i>N (%)</i>	<i>O (%)</i>	<i>TaC_xN_y</i>
D5_N2_C4_P50_T0	2	37.2	37.3	24.6	1.0	TaCN _{0.66}
D5_N4_C4_P50_T0	4	37.7	30.1	31.0	1.2	TaC _{0.80} N _{0.82}
D5_N6_C4_P50_T0	6	42.5	26.3	30.6	0.6	TaC _{0.62} N _{0.72}
D5_N8_C4_P50_T0	8	44.3	24.3	30.8	0.6	TaC _{0.55} N _{0.70}
D5_N10_C4_P50_T0	10	40.6	22.7	34.7	2.0	TaC _{0.56} N _{0.85}

La Fig. 29 muestra los espectros Auger característicos de las películas de TaC_xN_y obtenidas a temperatura ambiente. En ellos se visualiza esquemáticamente el cambio en la proporción de tantalio, carbono y nitrógeno que prácticamente se ve dominada por el flujo de los gases reactivos en el proceso de depósito. Asimismo, se puede observar que a mayor contenido de carbono en las muestras, la forma del pico Auger del carbono tiende a ser la firma del carbono tipo grafito, es decir, no se favorece la formación de carburos.

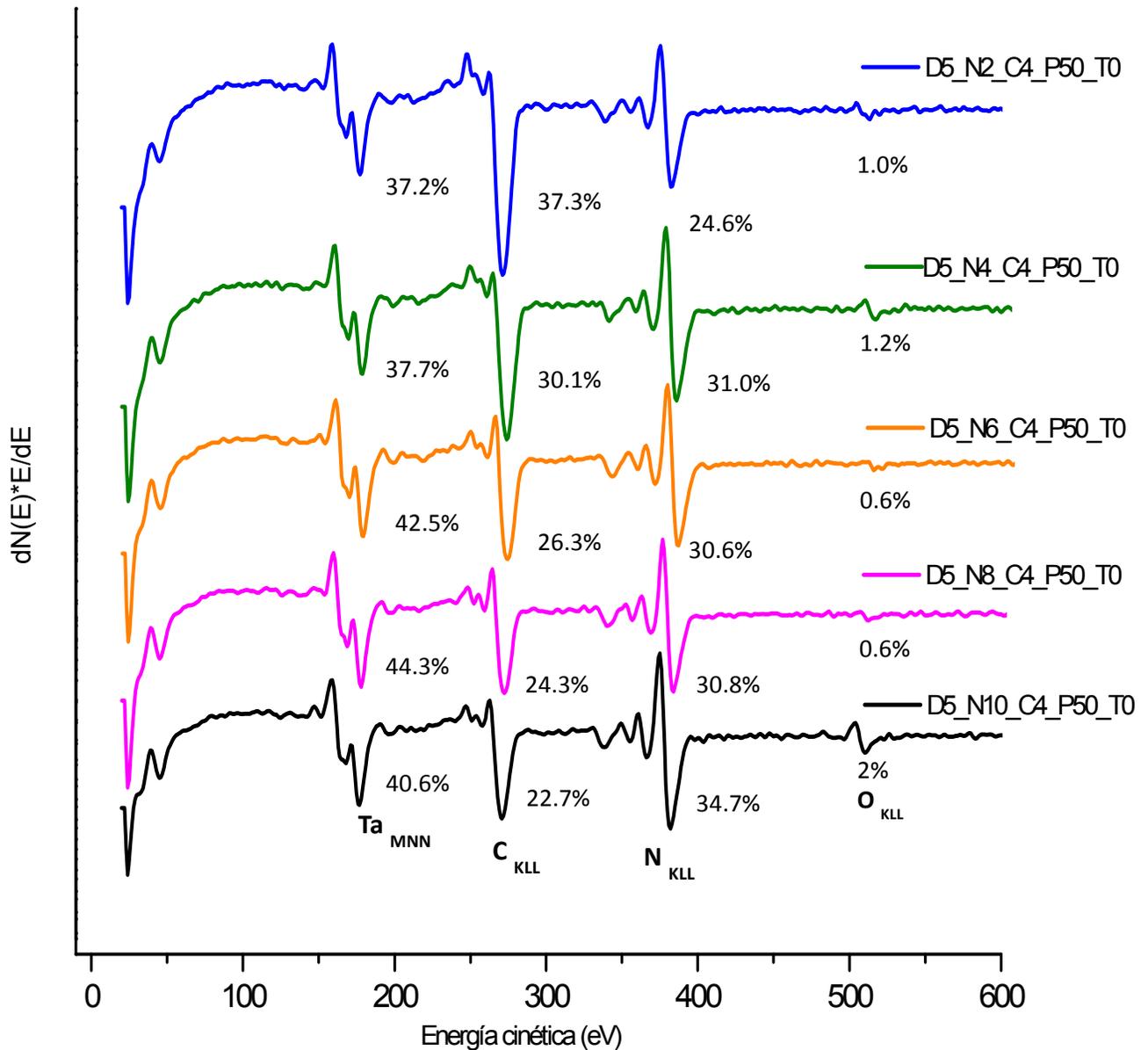


Fig. 29. Espectros Auger de las películas de TaC_xN_y crecidas a temperatura ambiente, obtenidos después de una erosión con iones de argón.

La siguiente serie de muestras de películas de TaC_xN_y se crecieron manteniendo la relación de flujos de gases presentados en la tabla 8 y cambiando, únicamente, la temperatura del sustrato a 500 °C. La tabla 9 resume el análisis de la composición elemental y las fórmulas empíricas de la segunda serie de películas de TaC_xN_y . El espesor promedio de estas películas fue de alrededor de 600 nm. En la tabla 9 se observa un comportamiento de carburación y nitruración similar al obtenido en las películas de TaC_xN_y crecidas a temperatura ambiente (ver tabla 8). A medida que se aumenta el flujo de nitrógeno, el contenido de carbono disminuye de 44.1% a 16.1%, mientras que el contenido de nitrógeno aumenta de 24.4% a 31.6%; por lo que se tienen películas de TaC_xN_y pobres en nitrógeno para pequeños flujos de nitrógeno (2 sccm) y películas de TaC_xN_y ricas en nitrógeno para altos flujos de nitrógeno (de 6 a 10 sccm). Cuando el flujo de nitrógeno fue igual al flujo de metano (4 sccm), se obtuvo una película de TaC_xN_y de composición aproximadamente 1:1:2.

Tabla 9. Resultados de la concentración atómica de los elementos que componen la segunda serie de películas de TaC_xN_y , utilizando la técnica AES. Las películas de TaC_xN_y se crecieron en función del flujo de nitrógeno a 500 °C, manteniendo constante el flujo de gas Ar en 3 sccm y el flujo de metano en 4 sccm.

<i>Muestra</i>	<i>Flujo de N₂ (sccm)</i>	<i>Ta (%)</i>	<i>C (%)</i>	<i>N (%)</i>	<i>O (%)</i>	<i>TaC_xN_y</i>
D5_N2_C4_P50_T500	2	29.9	44.1	24.4	1.6	<i>TaC_{1.47}N_{0.82}</i>
D5_N4_C4_P50_T500	4	45.5	26.6	26.4	1.3	<i>TaC_{0.58}N_{0.58}</i>
D5_N6_C4_P50_T500	6	52.2	19.1	27.5	1.2	<i>TaC_{0.37}N_{0.53}</i>
D5_N8_C4_P50_T500	8	49.1	18.6	30.8	1.5	<i>TaC_{0.38}N_{0.63}</i>
D5_N10_C4_P50_T500	10	50.6	16.1	31.6	1.7	<i>TaC_{0.32}N_{0.62}</i>

La Fig. 30 presenta la serie de espectros Auger característicos de las películas de TaC_xN_y crecidas a $500\text{ }^\circ\text{C}$, donde se observa que la forma del pico Auger del carbono de las películas de TaC_xN_y formadas con mayor contenido de carbono con respecto al nitrógeno, tiende a ser la del tipo grafito.

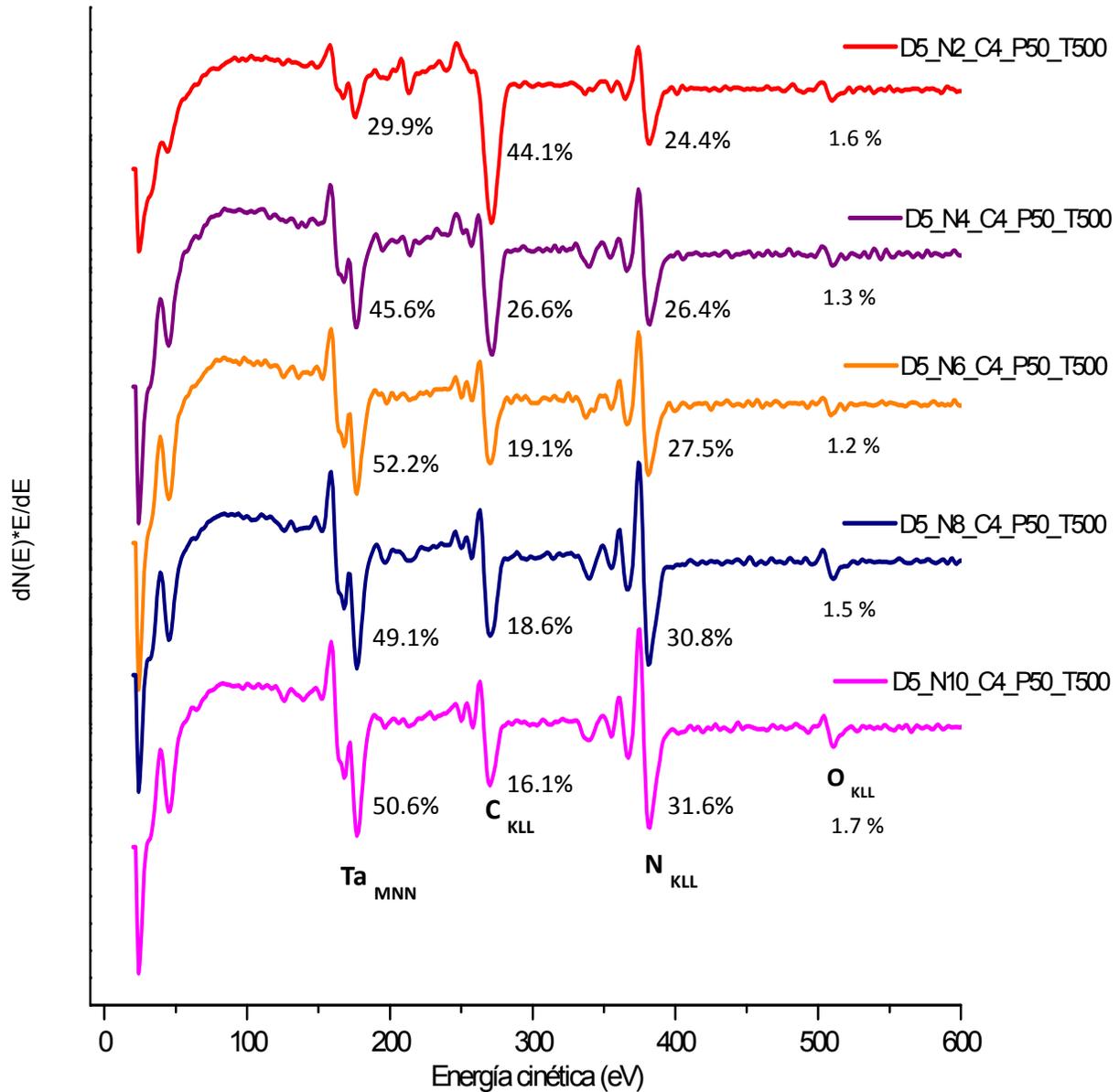


Fig. 30. Espectros Auger de las películas de TaC_xN_y crecidas $500\text{ }^\circ\text{C}$, obtenidos después de una erosión con iones de argón.

En la Fig. 31 se detallan los patrones de difracción de rayos X de las películas de TaC_xN_y crecidas a 500 °C, los cuales indican que el compuesto tiende a formar la estructura cristalina cúbica fcc característica tanto del TaC_x como del TaN_y . En esta serie de muestras, las reflexiones experimentales se muestran en $2\theta = 34.8$ y 40.3° correspondientes con los planos (111) y (200), respectivamente. El parámetro de red calculado para las muestras D5_N2_C4_P50_T500 y D5_N4_C4_P50_T500 fue de 4.47 y 4.46 Å, respectivamente. Cabe mencionar que los valores experimentales obtenidos se parecen a los del TaC_x de referencia (ver Fig. 25). Además, el tamaño de grano de las muestras D5_N2_C4_P50_T500 y D5_N4_C4_P50_T500 fue de ~ 2.39 y 2.21 nm, respectivamente.

Por otro lado, los patrones de difracción de la Fig. 31 se pueden relacionar con la ficha teórica JCPDS 01-074-5555 de la fase cúbica fcc del $TaC_{0.25}N_{0.25}$, la cual cuenta con reflexiones en $2\theta = 35.05$ y 40.70° para los planos (111) y (200), respectivamente; y parámetro de red de 4.43 Å.

A partir de los patrones de difracción de rayos X de las películas de TaC_xN_y resulta ambiguo diferenciar si las películas están compuestas por cristales de TaC_x y TaN_y , o una sola fase de TaC_xN_y ; sin embargo, es posible que el compuesto se encuentre embebido en una fase amorfa.

Aunque las películas de TaC_xN_y sintetizadas a mayores presiones de trabajo tienden a ser amorfas, es posible la formación de cristales muy pequeños del compuesto, ya que, químicamente, en los espectros Auger se percibe la existencia de carbono en estado carburo y nitrógeno en estado nitruro; por ejemplo, en las muestras D5_N8_C4_P50_T500 y D5_N10_C4_P50_T500 (ver Fig. 30). En este caso, la cristalización de las partículas depositadas tiende a dificultarse conforme aumenta la presión de trabajo. Al aumentar la presión de trabajo, se incrementa la dispersión de las partículas en el plasma, disminuyendo el camino libre medio entre ellas, lo cual provoca pérdidas de energía en el trayecto desde el blanco hasta el sustrato, por lo que la cristalización del TaC_xN_y se empobrece (Nah et al., 2000).

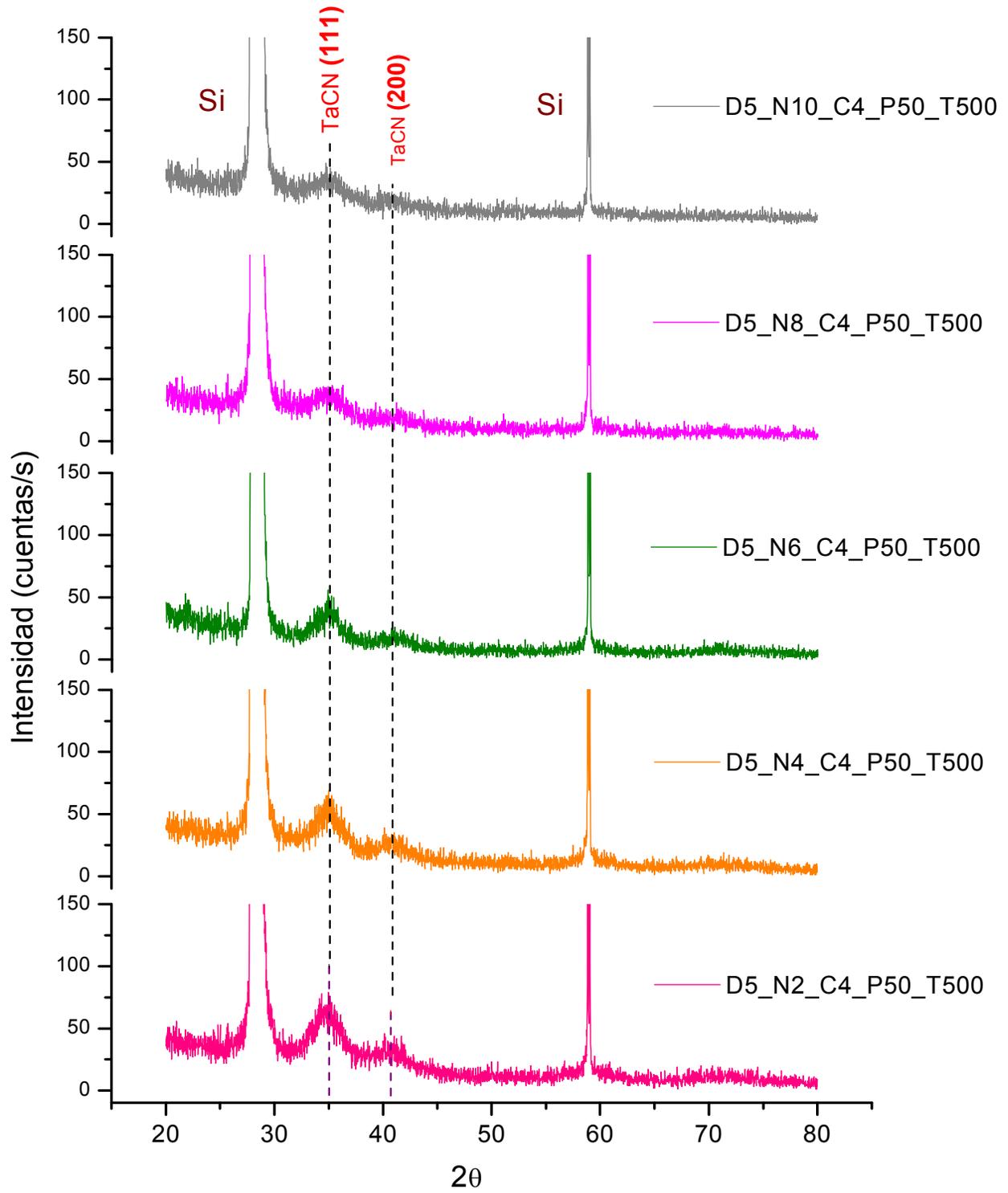


Fig. 31. Patrones de difracción de rayos X de las películas de TaC_xN_y crecidas a 500 °C.

Como parte de la caracterización química, se estudió el ambiente químico de la superficie de las películas de TaC_xN_y . La Fig. 32 presenta un espectro XPS de baja resolución característico de las películas de TaC_xN_y , donde se distingue las señales del tantalio, carbono, nitrógeno y oxígeno, principalmente, así como el pico Auger del oxígeno.

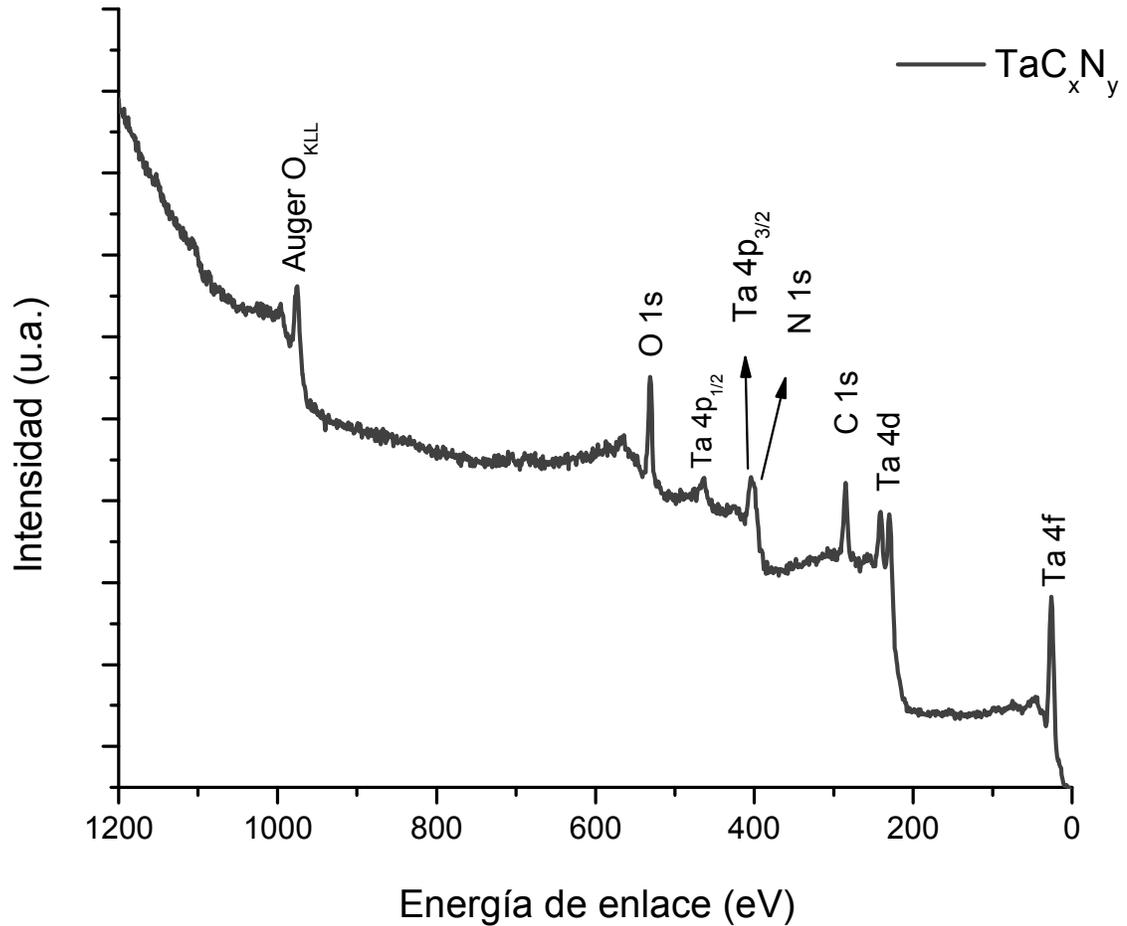


Fig. 32. Espectro XPS de baja resolución de una muestra típica de TaC_xN_y .

Los espectros de alta resolución de la muestra D5_N4_C4_P50_T500 se ilustran en las Figs. 33, 34 y 35, los cuales presentan los picos de C 1s, N 1s y el doblete 4f del Ta, respectivamente. En la señal de C 1s se presentan tres componentes (ver Fig. 33). La señal de C 1s situado a mayor energía de enlace se le atribuye al carbono enlazado con nitrógeno u

oxígeno en 286.6 eV (Wilks et al, 2007). El pico situado en la posición de 284.5 eV se relaciona con la presencia de carbono tipo grafito obtenido, ya sea de la exposición de la película al ambiente (Moulder, 1992) y/o, posiblemente, a los átomos de carbono que no reaccionaron en el proceso de depósito y quedaron segregados en la película (Soto, 2004). La señal ubicada con la menor energía de enlace se le relaciona con el carbono enlazado con el metal en 282.7 eV, posición en energía de enlace que coincide con el reportado por Park et al. (2007) y Xie et al. (2011) para películas de TaC_xN_y sintetizadas mediante depósito de capas atómicas asistido por plasma.

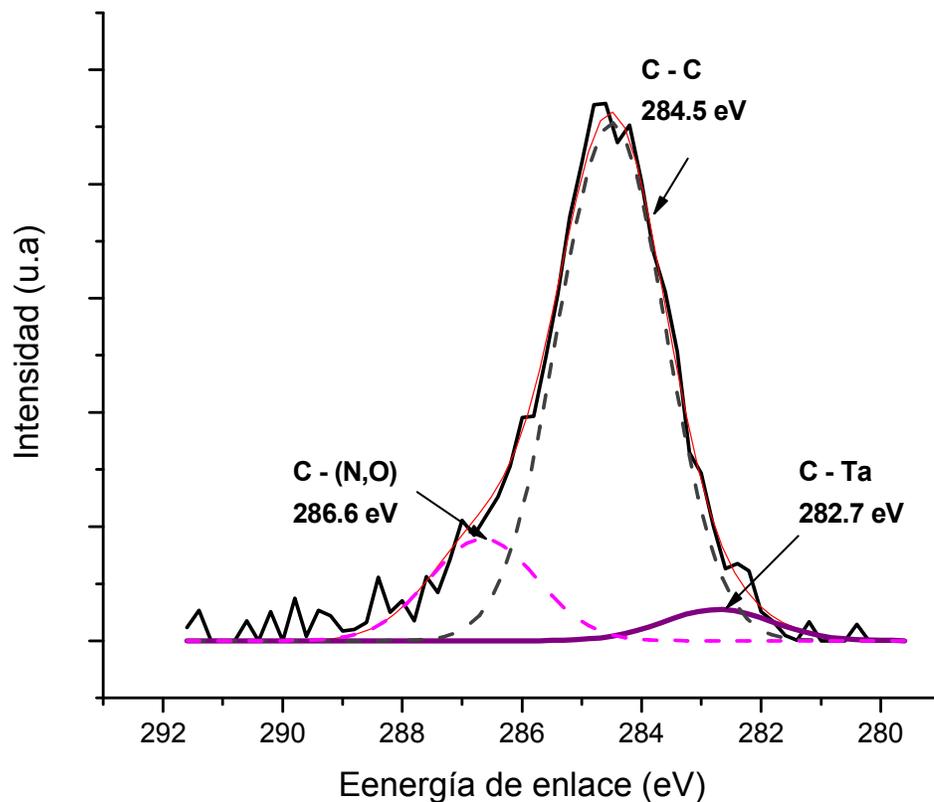


Fig. 33. Espectro XPS de alta resolución del pico de C 1s de la muestra D5_N4_C4_P50_T500.

La señal de N 1s de la muestra D5_N4_C4_P50_T500 cuenta con un par de contribuciones que se traslapan con el pico de Ta 4p_{3/2} situado en 402.8 eV (ver Fig. 34). La señal ubicada en la posición de 396.4 eV se puede asociar con el enlace N-Ta, valor cercano al obtenido anteriormente para la muestra D5_N10_C0_P50_T550 (ver Fig. 21). La señal de N 1s ubicada en la posición de 398.1 eV se puede relacionar con el enlace N-C. Para películas de TaC_xN_y, Park et al. (2007) reportan la energía de enlace del N 1s enlazado con el tantalio en 397 eV, mientras que Chang Y. et al. (2002) la reportan en 397.8 eV. Adicionalmente, en la literatura se menciona que la energía de enlace para el sistema N-C se encuentra en el intervalo de ~398 a 400 eV según Soto et al. (2001).

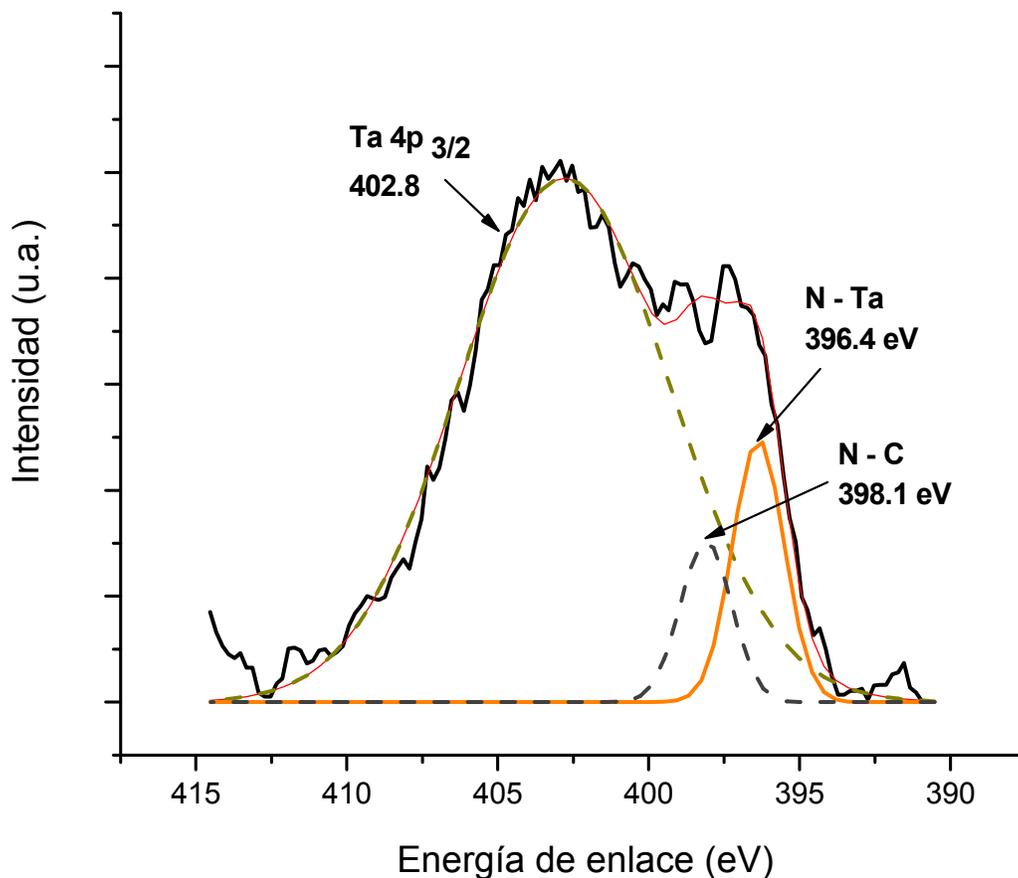


Fig. 34. Espectro XPS de alta resolución del pico de N 1s de la muestra D5_N4_C4_P50_T500.

La señal del Ta 4*f* para la muestra D5_N4_C4_P50_T500 presenta dos estados químicos (ver Fig. 35), la del tantalio que forma el subóxido y la del nitrocarburo. El doblete 4*f* del Ta situado a mayor energía de enlace se relaciona con el TaO_y en la posición de 25.5 eV. El doblete ubicado a menor energía de enlace se le puede asociar al tantalio enlazado con el carbono o nitrógeno [Ta-(C,N)] en la posición de ~23.0 eV. En general, para un TaC_xN_y (Ta_{4.7}C_{2.7}N_{2.3}O_{0.7}) las energías de enlace se reportan en ~22.9 eV, 23.3 eV y 25.9 eV para el Ta-C, Ta-N y Ta-O_y, respectivamente (Xie et al., 2011).

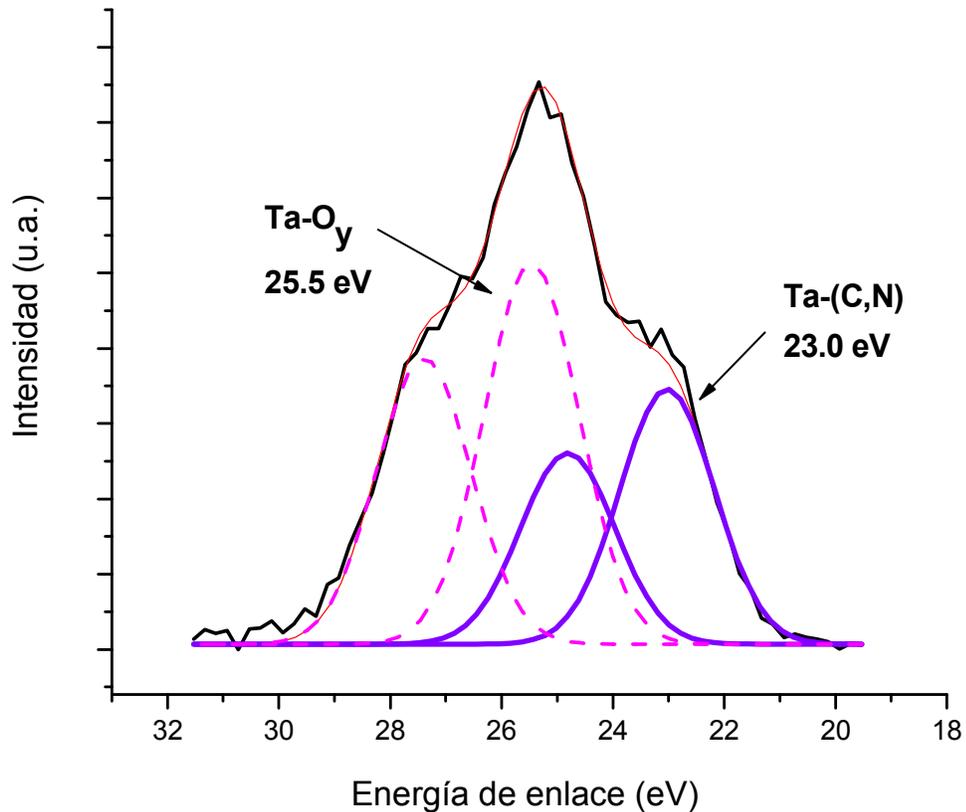


Fig. 35. Espectro XPS de alta resolución del pico de Ta 4*f* de la muestra D5_N4_C4_P50_T500.

En general, en los espectros del pico C 1s y N 1s de la muestra D5_N4_C4_P50_T500 (ver Fig. 33 y 34, respectivamente) se observa la presencia de carbono y nitrógeno enlazado con el tantalio. Sin embargo, en el espectro del pico Ta 4f (Fig. 35) la identificación en energía de enlace del carburo y nitruro de tantalio por separado resulta poco evidente por la presencia del óxido nativo formado en la superficie de la muestra.

Por otro parte, con el fin de estudiar las propiedades mecánicas de las películas de TaC_x , TaN_y y TaC_xN_y se llevó a cabo el ensayo de nanoindentación. Para ello, Las muestras se sometieron a un mínimo de tres indentaciones aplicando una carga determinada, para así obtener el valor de dureza (H) y el módulo de elasticidad reducido (E_r) promedio de las películas. Adicionalmente, con la ayuda del programa Hysitron TriboView del equipo de nanoindentación, fue posible obtener imágenes de la topografía de las muestras.

Con el método de Oliver y Pharr (1992) se calcula el módulo de elasticidad del material de interés mediante las ecuaciones (13 y 14), donde los valores de referencia son el módulo de elasticidad y la razón de Poisson del diamante, los cuales son: $E_i = 1141$ GPa y $\nu_i = 0.07$. La razón de Poisson para el TaN es de 0.35 (Shibutani et al., 2004), para el TaC es de 0.24 (Pierson, 1996) y para el TaC_xN_y se asumió en 0.35, ya que el TaN se tomó como base para la formación del TaC_xN_y .

Las Figs. 36, 37 y 38 presentan las curvas de carga y descarga típicas obtenidas de la medición de dureza de las películas delgadas de TaN_y , TaC_x y TaC_xN_y , respectivamente. A grandes rasgos, las curvas de carga y descarga muestran, gráficamente, la profundidad máxima de penetración (h_{max}) del indentador en las muestras, así como la profundidad residual después de la recuperación elástica del material con respecto a la impresión original.

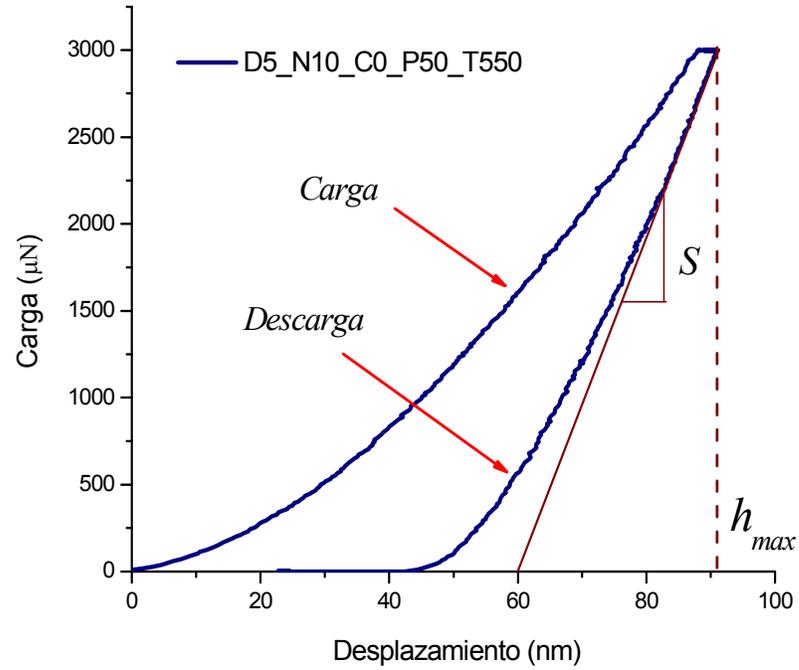


Fig. 36. Curva de carga y descarga de la muestra TaN_y crecida a 550°C en una atmósfera de 3 sccm de Ar y 10 sccm de N_2 , la cual lleva como etiqueta D5_N10_C0_P50_T550.

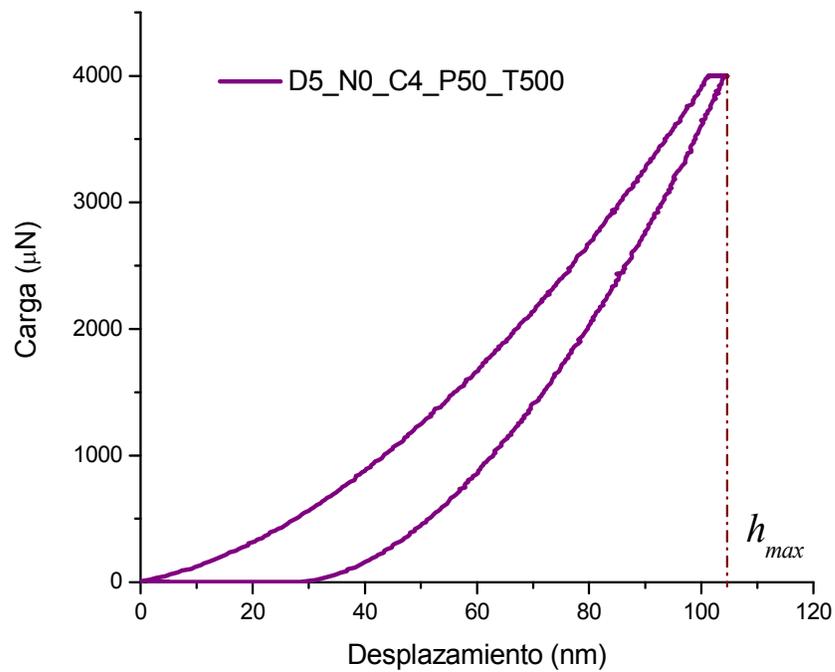


Fig. 37. Curva de carga y descarga de la muestra TaC_x crecida a 500°C en una atmósfera de 3 sccm de Ar y 4 sccm de CH_4 , la cual lleva como etiqueta D5_N0_C4_P50_T500.

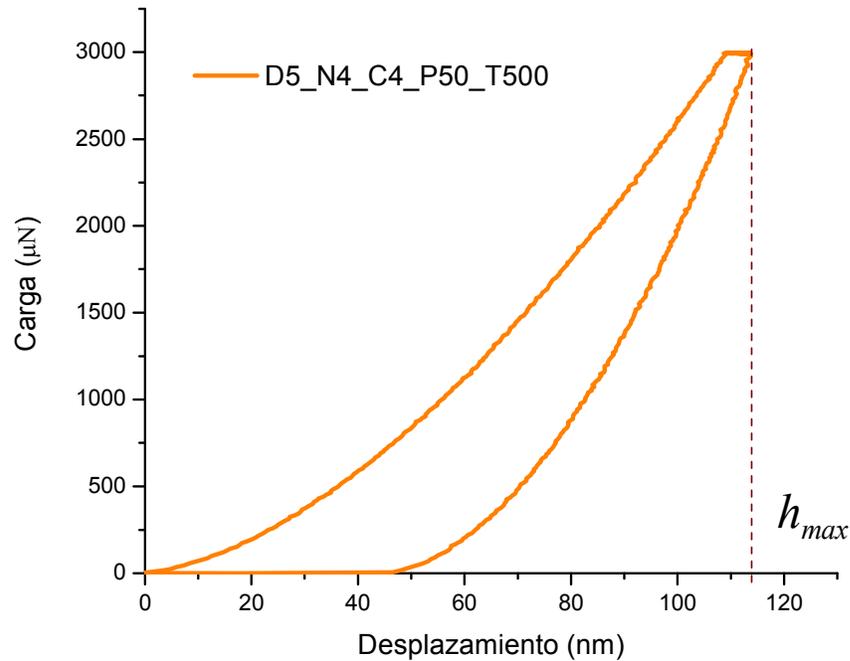


Fig. 38. Curva de carga y descarga de la muestra TaC_xN_y crecida a $500\text{ }^\circ\text{C}$ en una atmósfera de 3 sccm de Ar, 4 sccm de CH_4 y 4 sccm de N_2 la cual lleva como etiqueta D5_N4_C4_P50_T500.

En las Fig. 36, 37 y 38 se puede determinar que el valor de h_{max} para la muestra D5_N10_C0_P50_T550 es de $\sim 90\text{ nm}$, para las muestras D5_N0_C4_P50_T500 y D5_N4_C4_P50_T500 es de $\sim 105\text{ nm}$ y $\sim 113\text{ nm}$, respectivamente. Tales valores de h_{max} exceden del 10% de los espesores de las películas, por lo que la medida de dureza se puede afectar por la influencia del sustrato. Cabe mencionar que la dureza del sustrato de silicio fue de 12 GPa. Los resultados representativos de dureza y módulo de elasticidad de las películas delgadas de TaC_x , TaN_y y TaC_xN_y de este primer grupo de experimentos se resumen en la tabla 10.

En general, en la tabla 10 se observa que los valores de dureza obtenidos para las películas delgadas TaN_y están por debajo de los reportados en la literatura; por ejemplo, con los valores de dureza de la fase cúbica $\delta\text{-TaN}_y$ que reportaron Lee et al. (2005) de 26 GPa, y los que reportaron Shin et al. (1999) de $30.8 \pm 0.9\text{ GPa}$ y módulo de elasticidad de $457 \pm 16\text{ GPa}$.

Tabla 10. Resultados de los valores de dureza y módulos de elasticidad de las películas delgadas de TaN_y , TaC_x y TaC_xN_y más representativas. La fuerza de indentación fue de $3000 \mu N$, excepto para la muestra D5_N0_C4_P50_T500 que fue de $4000 \mu N$.

<i>Muestra</i>	<i>Dureza (GPa)</i>	<i>Er (GPa)</i>	<i>E (GPa)</i>
<i>Películas delgadas de TaN_y</i>			
D5_N10_C0_P50_T300	13	176	182
D5_N10_C0_P50_T500	14	189	199
D5_N10_C0_P50_T550	15	193	204
<i>Películas delgadas de TaC_x</i>			
<i>D5_N0_C4_P50_T500</i>	18	178	199
<i>Películas delgadas de TaC_xN_y</i>			
D5_N2_C4_P50_T500	13	147	148
D5_N4_C4_P50_T500	10	133	132

Con respecto a las películas delgadas de TaC_x , los valores de dureza reportados en la literatura para el TaC son cercanos al obtenido en este trabajo (Grossklauss y Bunshah, 1975). En particular, para películas de TaC_x ricas en carbono se reportan valores más altos, como es el caso de Nilsson et al. (2003), quienes analizaron un TaC_x de composición atómica similar al de la muestra D5_N0_C4_P50_T500, del cual obtuvieron una dureza de ~ 24.5 GPa y un módulo de elasticidad de ~ 275 GPa.

Los valores de dureza de las películas delgadas de TaC_xN_y quedaron por debajo de los obtenidos para los compuestos binarios por separado, situación que contradice la teoría (Knotek et al., 2001). De hecho, los resultados de las muestras D5_N2_C4_P50_T500 y D5_N4_C4_P50_T500 se asimilan a la reportada por Ding et al. (2010) para un TaC_xN_y crecido a temperatura ambiente y carente de estructura cristalina.

La Fig. 39 es un ejemplo típico de la topografía de las películas de TaN_y crecidas a alta temperatura. En este caso, se observa una superficie irregular con cúmulos de material ubicados aleatoriamente. Además, se aprecia la huella dejada por el indentador y los bordes que se generan alrededor de ella.

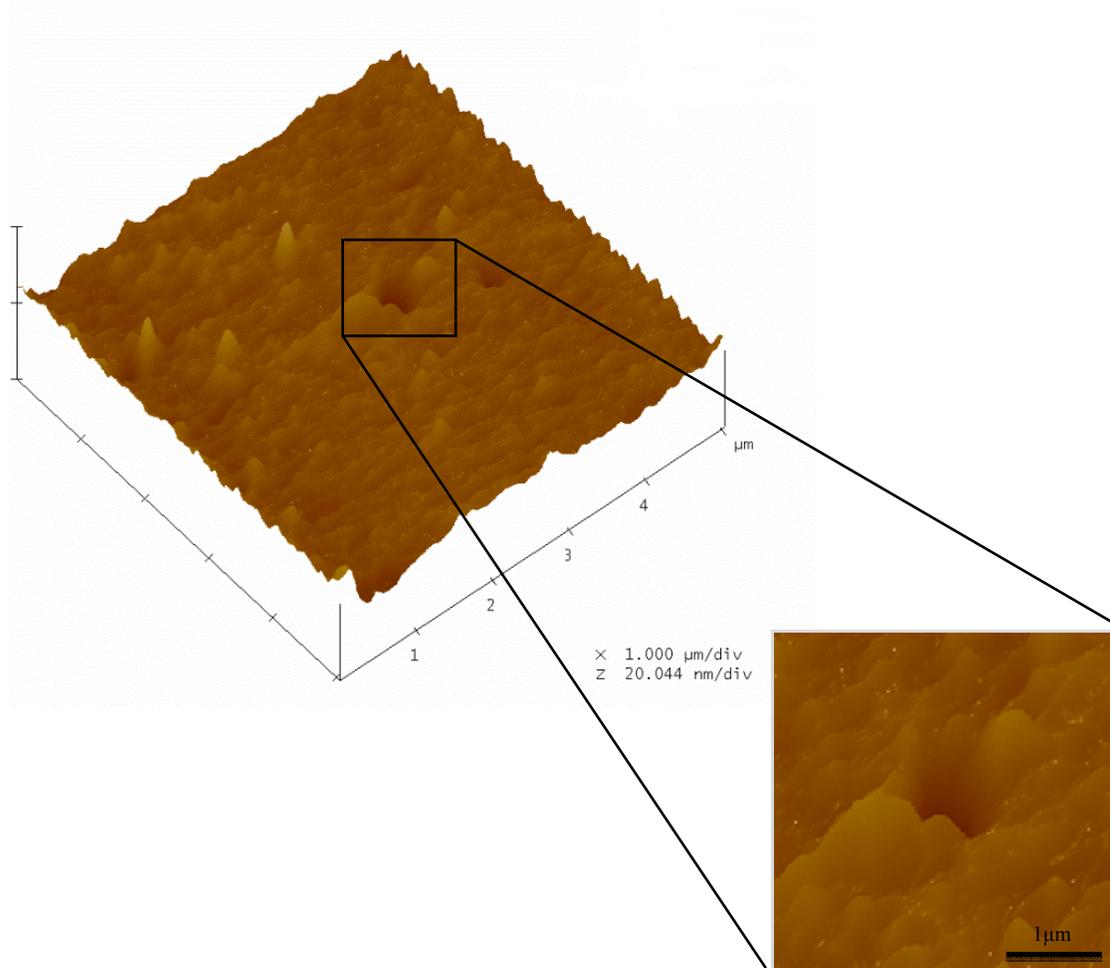


Fig. 39. Imagen de la topografía de la película TaN_y crecida a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ en una atmósfera de 3 sccm Ar y 10 sccm N_2 , la cual lleva como etiqueta D5_N10_C0_P50_T550.

Con el análisis de los resultados obtenidos hasta esta parte se procedió a modificar los parámetros experimentales con la finalidad de mejorar la dinámica de crecimiento de las películas delgadas de TaN_y y TaC_xN_y . Tales modificaciones y resultados se describen en la siguiente sección.

3.2 Resultados del segundo grupo de experimentos

3.2.1 Películas delgadas de TaN_y

Considerando las primeras modificaciones que se realizaron en el proceso de depósito para sintetizar las películas de TaN_y, que fueron la distancia blanco-sustrato, la potencia DC y la relación del flujo de gas Ar/N₂, se fabricaron tres muestras nombradas como D10_N6_C0_P80_T200, D10_N2_C0_P80_T200 y D10_N0.5_C0_P100_T200, tal como se menciona en la tabla 2 (sección 2.2).

El efecto del aumento, tanto de la distancia blanco-sustrato como de la potencia DC en el sistema, por sí solos, no mejoraron la microestructura de las películas, como se ilustra en la Fig. 40, correspondiente a la muestra D10_N6_C0_P80_T200, lo cual también se refleja en las propiedades mecánicas, ya que para dicha muestra el valor de dureza no superó los 7 GPa.

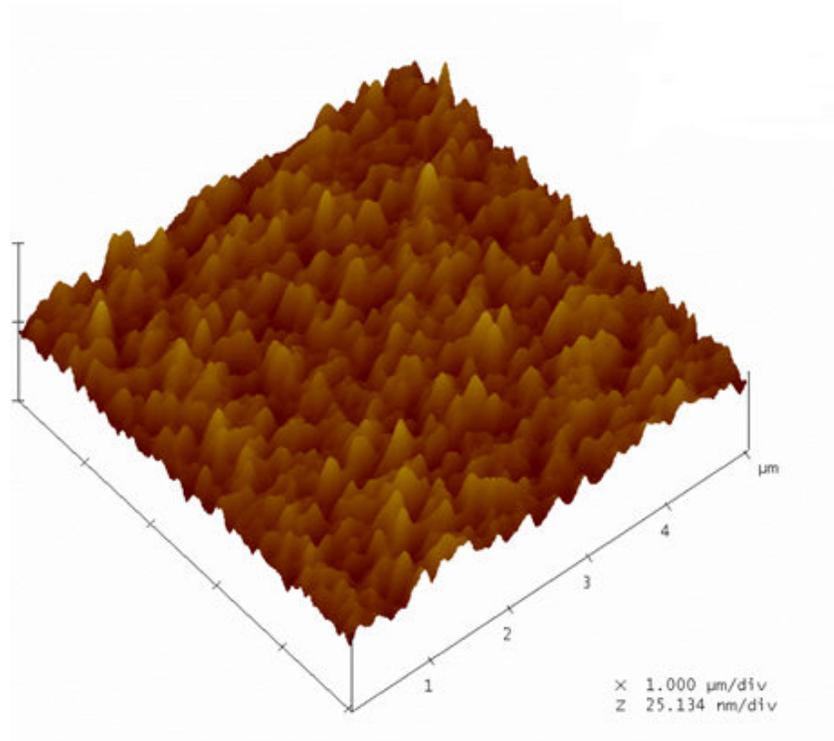


Fig. 40. Imagen de la topografía de la película TaN_y crecida a 200 °C en una atmósfera de 3 sccm de Ar y 6 sccm de N₂, la cual lleva como etiqueta D10_N6_C0_P80_T200 La distancia blanco- sustrato fue de 10 cm.

Sin embargo, el aumento de la potencia DC favoreció la formación de estructuras cristalinas con mayor número de planos orientados, como es el caso de la película de TaN_y etiquetada como D10_N2_C0_P80_T200, la cual creció con una estructura $\delta\text{-TaN}_y$ fcc policristalina, relacionada con la ficha cristalográfica JCPDS 49-1283. La muestra D10_N2_C0_P80_T200 obtuvo un valor de dureza de 12 GPa y módulo de elasticidad de 186 GPa.

Adicionalmente, la disminución de la presión de trabajo de ~ 19 mTorr a menos de 11 mTorr, controlada por la relación de flujo de gas Ar/N_2 , favoreció la dinámica de crecimiento del TaN_y , lo cual se refleja en la muestra D10_N0.5_C0_P100_T200. La Fig. 41 presenta el patrón de difracción de la muestra D10_N0.5_C0_P100_T200, en donde se observa un pico en 37.48° de 2θ , correspondiente a la fase cúbica centrada en el cuerpo con orientación preferencial (110), comparada con la tarjeta JCPDS 25-1278 del compuesto $\text{TaN}_{0.1}$. El tamaño de grano calculado para esta muestra fue de ~ 12.9 nm. El valor de dureza de la película D10_N0.5_C0_P100_T200 fue de 22 GPa y el módulo de elasticidad de 258 GPa.

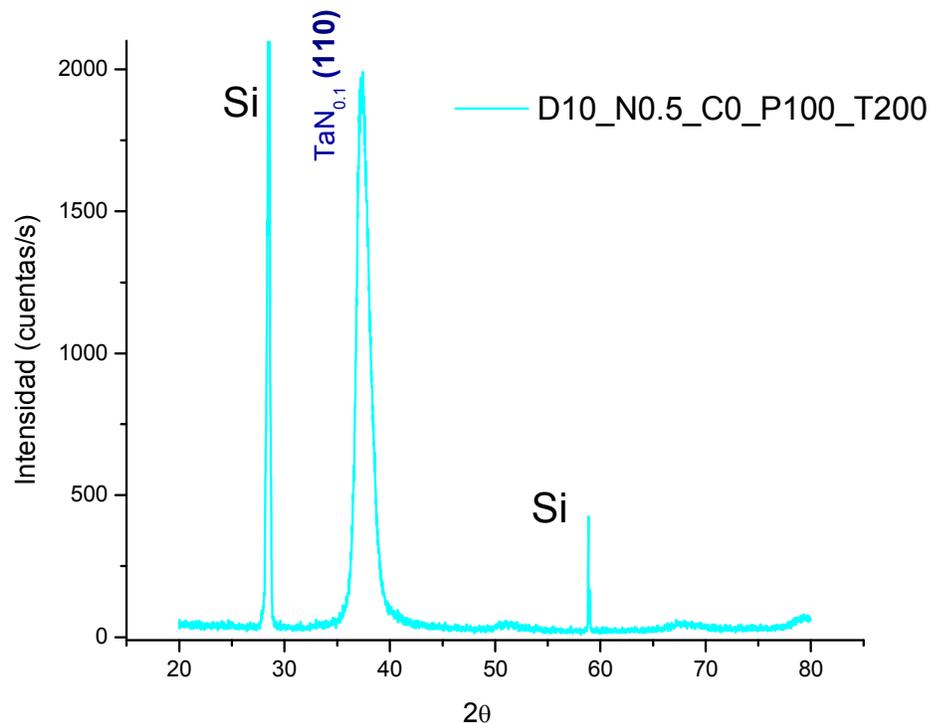


Fig. 41. Patrón de difracción de rayos X la película TaN_y con la etiqueta D10_N0.5_C0_P100_T200.

En este caso, el uso de bajas presiones de trabajo disminuye la dispersión de las partículas en el plasma al aumentar el camino libre medio entre ellas y, al elevar la potencia DC, se les suministra mayor energía, provocando un significativo aumento en el poder de nucleación de las partículas durante el depósito y, como consecuencia, las películas tienden a ser más densas y con baja rugosidad superficial (Lee, et al. 2005). Por tales motivos, la muestra D10_N0.5_C0_P100_T200 mejoró en propiedades con respecto a las muestras D10_N6_C0_P80_T200 y D10_N2_C0_P80_T200, así como las películas de TaN_y de la sección 3.1.1.

Para este trabajo se deduce que es favorable utilizar bajas presiones de trabajo de ~7.5 mTorr y potencia DC desde 80 hasta 100 W. Asimismo, la distancia blanco-sustrato de 10 cm deja de ser conveniente ya que, en particular, no mostró algún efecto favorable en las propiedades de las películas, con respecto a las del primer grupo de experimentos (sección 3.1).

Por lo tanto, la siguiente serie de experimentos se diseñó en base a las condiciones experimentales que mejoraron las propiedades del TaN_y en la muestra D10_N0.5_C0_P100_T200. Para ello, la distancia blanco-sustrato se disminuyó a 7 cm, la potencia DC se mantuvo en 100 W y la relación de flujo de gas Ar/N₂ se varió, manteniendo la presión de trabajo en ~8.5 mTorr. La relación de parámetros experimentales de estas muestras etiquetadas como D7_N1_C0_P100_T200, D7_N1_C0_P40_T200, D7_N1.2_C0_P100_T200 y D7_N1.5_C0_P100_T200 se resume en la tabla 3 (sección 2.2).

El análisis de las muestras D7_N1_C0_P100_T200, D7_N1_C0_P40_T200, D7_N1.2_C0_P100_T200 y D7_N1.5_C0_P100_T200 presentan una mejoría en la rugosidad superficial y un significativo aumento en el valor de dureza aunado a cambios estructurales, dependiendo del contenido de nitrógeno en las películas de TaN_y.

La Fig. 42 presenta la topografía de la muestra D7_N1_C0_P100_T200, donde se observa una superficie prácticamente lisa y uniforme, con una rugosidad superficial promedio de ~0.2 nm. Asimismo, en la imagen se puede ver el tipo de huella dejada por el indentador.

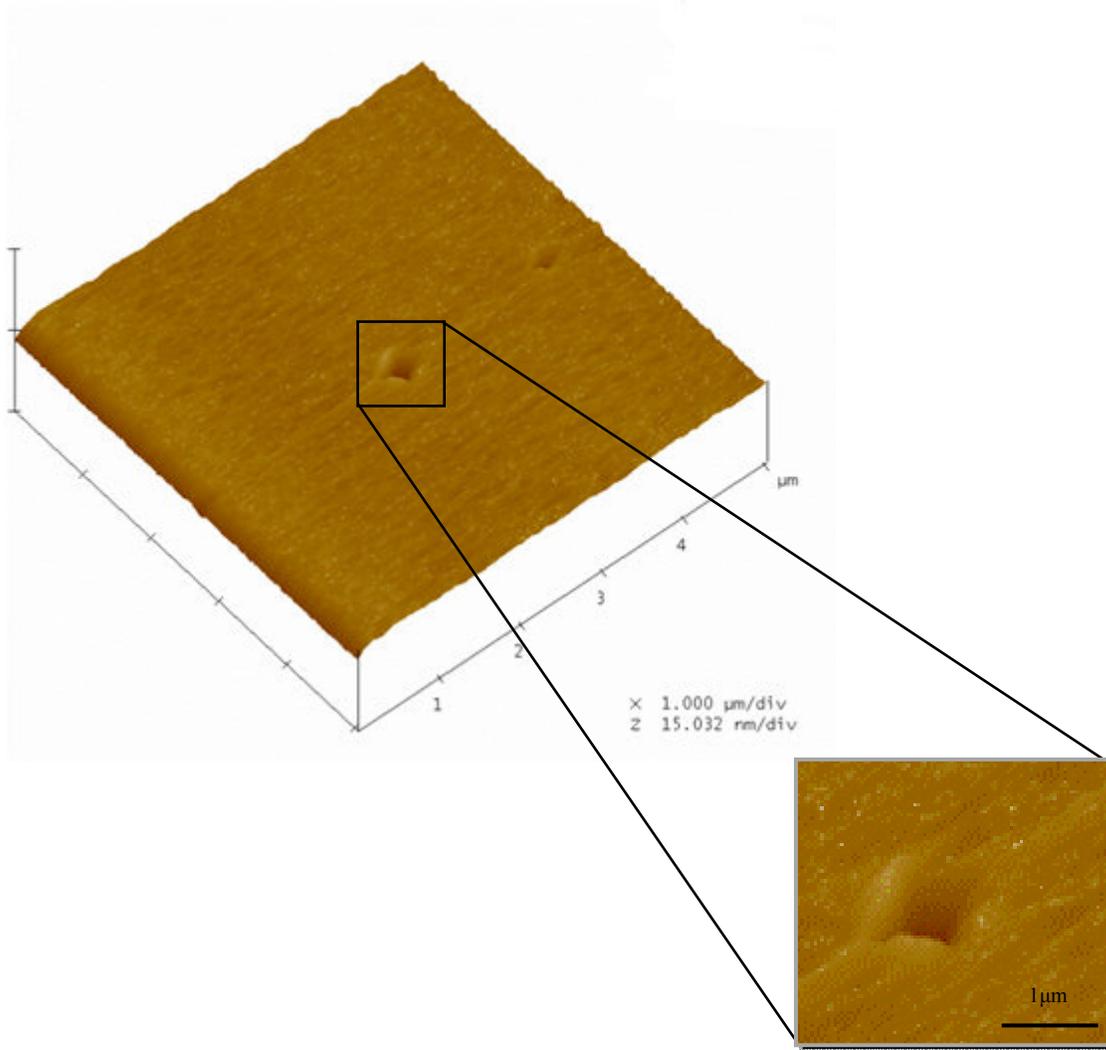


Fig. 42. Imagen de la topografía de la película D7_N1_C0_P100_T200 crecida a 200 °C en una atmósfera de 2 sccm de Ar y 1 sccm de N₂ con 100 W de potencia. La distancia blanco- sustrato fue de 7 cm.

Con respecto a la muestra D7_N1_C0_P40_T200, su estructura cristalina corresponde a la fase cúbica δ -TaN_y, relacionada con la ficha JCPDS 49-1283, con picos de difracción en las posiciones de 35.38 y 41.13° de 2 θ , correspondientes a los planos (111) y (200), respectivamente. Adicionalmente, la prueba de nanoindentación revela que esta película obtuvo un valor de dureza de 26 GPa y un módulo de elasticidad de 307 GPa.

En la Fig. 43 presenta los patrones de difracción de las muestras D7_N1_C0_P100_T200, D7_N1.2_C0_P100_T200 y D7_N1.5_C0_P100_T200 en función del flujo de nitrógeno, donde se observa la sensibilidad al cambio estructural del TaN_y .

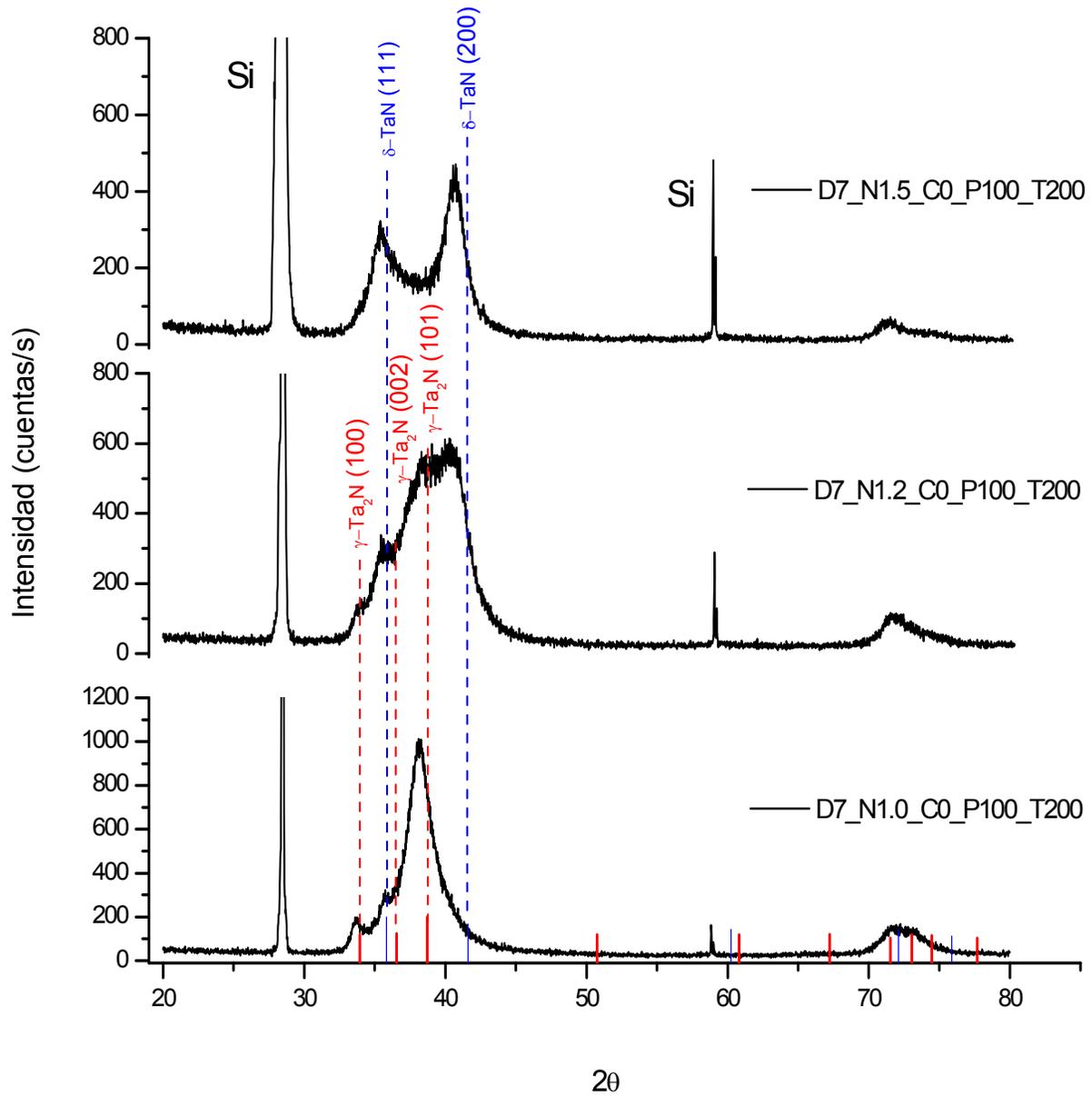


Fig. 43. Serie de patrones de difracción de rayos X de las películas de TaN_y con las etiquetas D7_N1_C0_P100_T200, D7_N1.2_C0_P100_T200 y D7_N1.5_C0_P100_T200.

El patrón de difracción de la muestra D7_N1_C0_P100_T200 (ver Fig. 43) presenta cierto ensanchamiento en los picos, lo cual posiblemente se deba a que la estructura tiene una mezcla de fases entre la hexagonal γ -Ta₂N, con planos de difracción en (100) y (101) y la cúbica δ -TaN_y, con plano de difracción en (111), relacionados con las tarjetas JCPDS 26-0985 y 49-1283, respectivamente. Esta muestra obtuvo un valor de dureza de 26 GPa y un módulo de elasticidad de 259 GPa.

La estructura cristalina de la muestra D7_N1.5_C0_P100_T200 presenta la tendencia a formar la estructura cúbica δ -TaN_y conforme aumenta el contenido de nitrógeno (ver Fig. 43). Los picos de difracción se ubican en $2\theta = 35.46$ y 40.53° , los cuales están corridos a menor ángulo de difracción con respecto a los planos (111) y (200), respectivamente. El resultado de la prueba de nanoindentación muestra que la película D7_N1.5_C0_P100_T200 obtuvo un valor de dureza de 23 GPa y módulo de elasticidad de 285 GPa.

A la estructura cristalina de la película D7_N1.2_C0_P100_T200 (ver Fig. 43) se le atribuye una mezcla de fases y el patrón de difracción se puede entender como un paso intermedio entre la estructura de las muestras D7_N1_C0_P100_T200 y D7_N1.5_C0_P100_T200, donde se puede observar cómo el pico de difracción del plano (101) de la estructura hexagonal disminuye en intensidad, relativamente y se ensancha hacia valores mayores de 2θ , mientras que la reflexión del plano (111) de la estructura cúbica parece incrementar. En cuanto a las propiedades mecánicas que se derivan de su estructura, se obtuvo un valor de dureza de 27 GPa y módulo de elasticidad de 288 GPa.

Por otro lado, la estructura cristalina de la película de TaN_y sintetizada a 400 °C, la cual lleva como etiqueta D7_N1.2_C0_P100_T400, se ilustra en la Fig. 44, donde observa que el aumento de la temperatura ayudó a definir los planos cristalográficos de la estructura, en comparación con la muestra sintetizada a 200 °C con la etiqueta D7_N1.2_C0_P100_T200. Los principales planos de difracción de la muestra D7_N1.2_C0_P100_T400 se identifican en las posiciones de $2\theta = 33.87$, 35.76 y 38.47° . Las reflexiones en 33.87 y 38.47° se relacionan con los planos (100) y (101) de la fase γ -Ta₂N hexagonal, correspondiente a la ficha JCPDS 26-0985. La reflexión en 35.76° se le asocia con el plano (111) de la fase δ -TaN cúbica con la ficha JCPDS 49-1283.

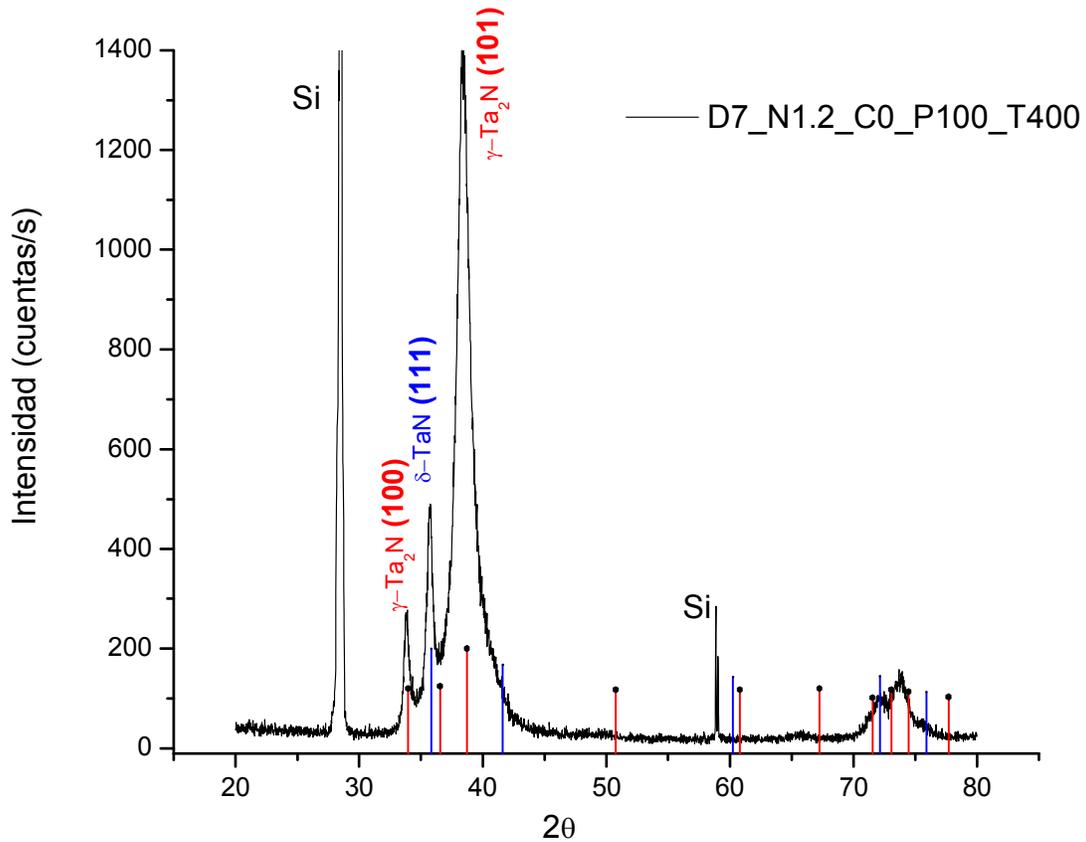


Fig. 44. Patrón de difracción de rayos X de la película Ta_yN_y con la etiqueta D7_N1.2_C0_P100_T400.

En la literatura se menciona que la estructura cristalina del Ta_yN_y depende de la cantidad de nitrógeno. Sin embargo, se tiene un amplio intervalo de concentración en el sistema Ta-N (Terao, 1971), por lo que se vuelve complejo y se han reportado alrededor de 11 fases cristalinas, así como mezclas de ellas. Autores como Shin et al. (2002) reportan, de manera sistemática, la composición de fases en películas de Ta_yN_y a partir del tantalio metálico (bcc,) al formar la estructura hexagonal $\gamma\text{-Ta}_2\text{N}$, la hexagonal $\gamma\text{-Ta}_2\text{N}$ + cúbica $\delta\text{-Ta}_y\text{N}_y$, y posteriormente, la fase cúbica $\delta\text{-Ta}_y\text{N}_y$, en función de la fracción de N_2 y la temperatura de crecimiento.

Por otro lado, la Fig. 45 ilustra una gráfica típica de la medida de espesor de las películas de TaN_y. En este caso se presenta el escalón de la muestra D7_N1.2_C0_P100_T400, el cual resultó ser de ~ 930 nm, por lo que su tasa de depósito fue de 23.3 nm/min.

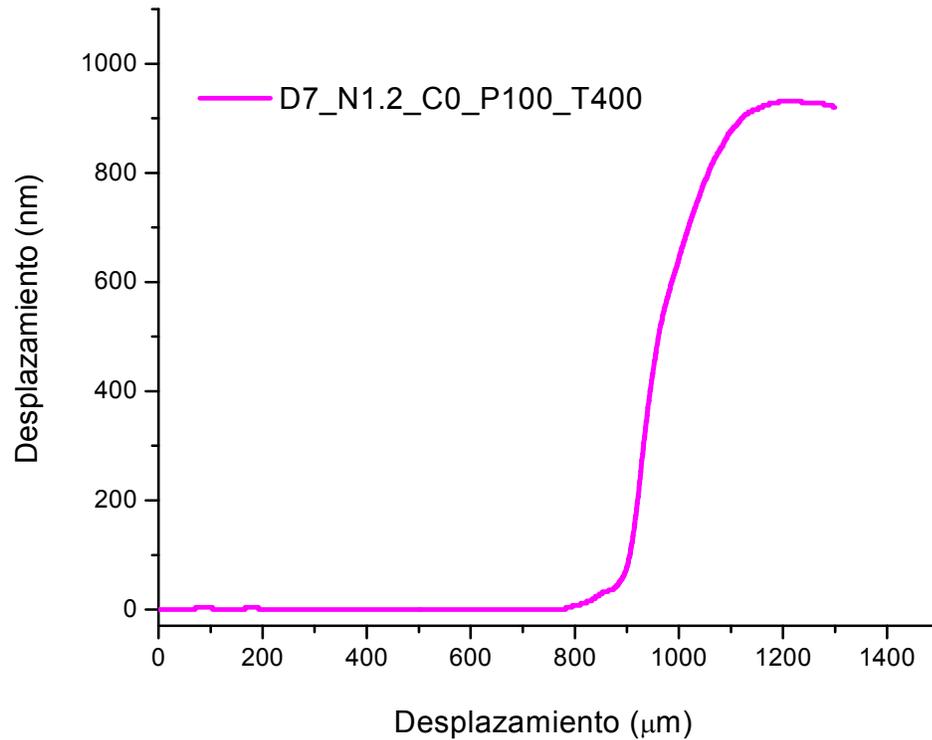


Fig. 45. Gráfico obtenido del perfilómetro, donde se muestra el escalón para medir el espesor de la película TaN_y con la etiqueta D7_N1.2_C0_P100_T400.

Cabe mencionar que la tasa de depósito de las películas delgadas de TaN_y de esta sección aumentó con respecto a los valores obtenidos en el primer grupo de experimentos (sección 3.1.1), lo cual es consecuencia del aumento en el camino libre medio de las partículas, así como del aumento en la energía de las mismas. Asimismo, el aumento en la potencia aumenta el material evaporado del blanco.

En cuanto al estudio de la composición elemental superficial característico de los TaN_y de esta sección, la Fig. 46 presenta el espectro Auger de la muestra D7_N1.2_C0_P100_T400. El resultado de la composición elemental obtenido por AES fue de 68.8 % para el tantalio y 26.1% para el nitrógeno, mientras que el porcentaje de carbono y oxígeno en la película fue de 3.9% y 1.2%, respectivamente. Por lo tanto, la fórmula empírica de la muestra D7_N1.2_C0_P100_T400 es $TaN_{0.38}$.

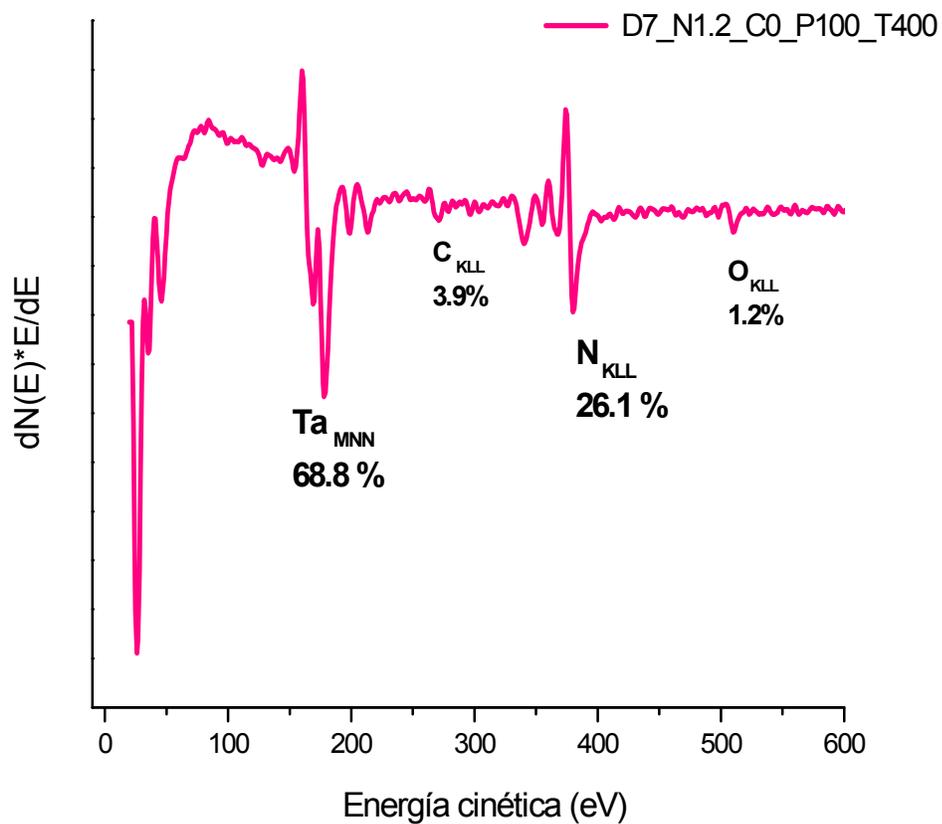


Fig. 46. Espectro AES de la película TaN_y con la etiqueta D7_N1.2_C0_P100_T400 obtenido después de una erosión con iones de argón.

En cuanto al estudio del ambiente químico de la muestra D7_N1.2_C0_P100_T400, las Figs. 47 y 48 presentan los espectros XPS de alta resolución de los picos de N1s y el doblete 4f del Ta, respectivamente. En el espectro XPS del pico de N 1s de la muestra D7_N1.2_C0_P100_T400 (ver Fig.47), la señal correspondiente al enlace N-Ta está en la posición de 397.5 eV. Esta energía de enlace, comúnmente, se relaciona con el TaN estequiométrico (Engbrecht et al., 2011).

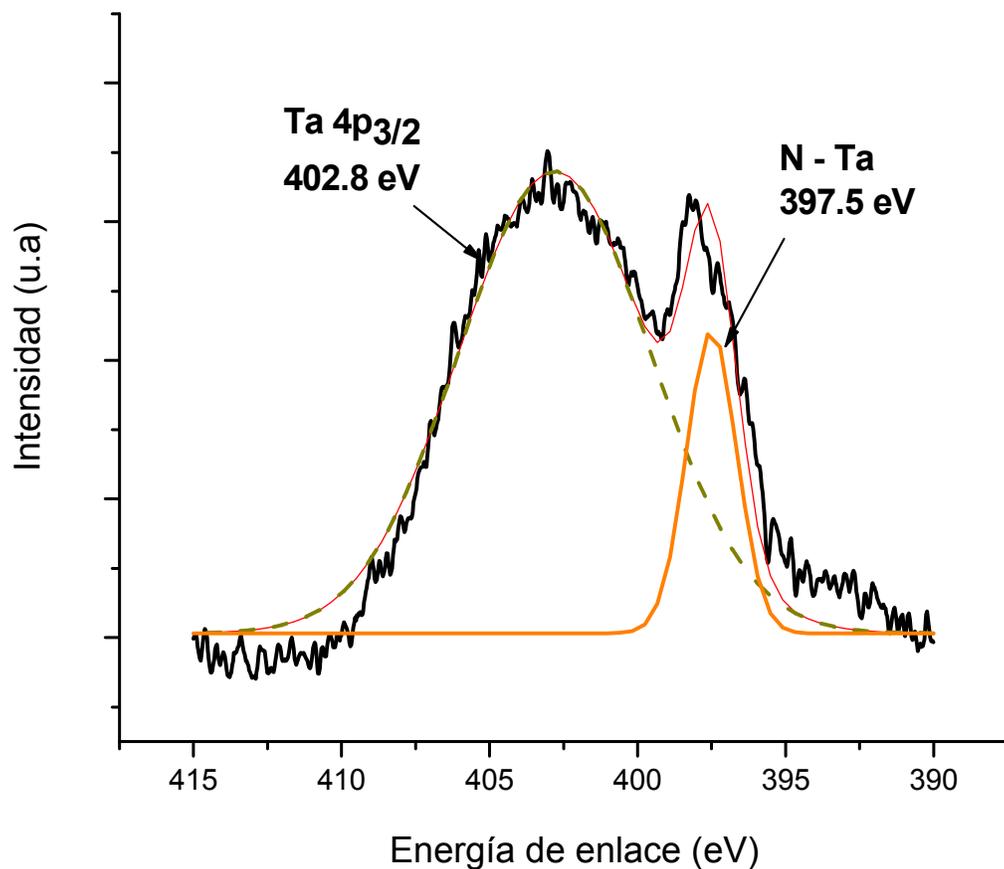


Fig. 47. Espectro XPS de alta resolución del pico de N 1s de la muestra D7_N1.2_C0_P100_T400.

En el espectro XPS del pico de Ta $4f$ de la muestra D7_N1.2_C0_P100_T400 (ver Fig. 48) se presentan tres componentes. El par de dobletes $4f$ de Ta situados a mayor energía de enlace se relacionan con un subóxido de tantalio (Ta_xO_y) en la posición de 26.6 eV y en 25.4 eV, para otro sub-óxido de tantalio (TaO_y). Demiryont et al. (1985) estudiaron la formación de óxidos nativos en las películas de tantalio, donde el máximo estado de oxidación del tantalio (Ta^{+5}) forma un óxido con energía de enlace de 26.7 eV ($Ta\ 4f_{7/2}$), el cual, generalmente, se relaciona con el compuesto Ta_2O_5 . También reportan que entre el tantalio metálico (Ta^0) y el Ta^{+5} existen estados de oxidación intermedios, formando así subóxidos de tantalio (TaO_y), de los cuales se reportan energías de enlace de 24 y 26 eV, ambos para el pico de $Ta\ 4f_{7/2}$.

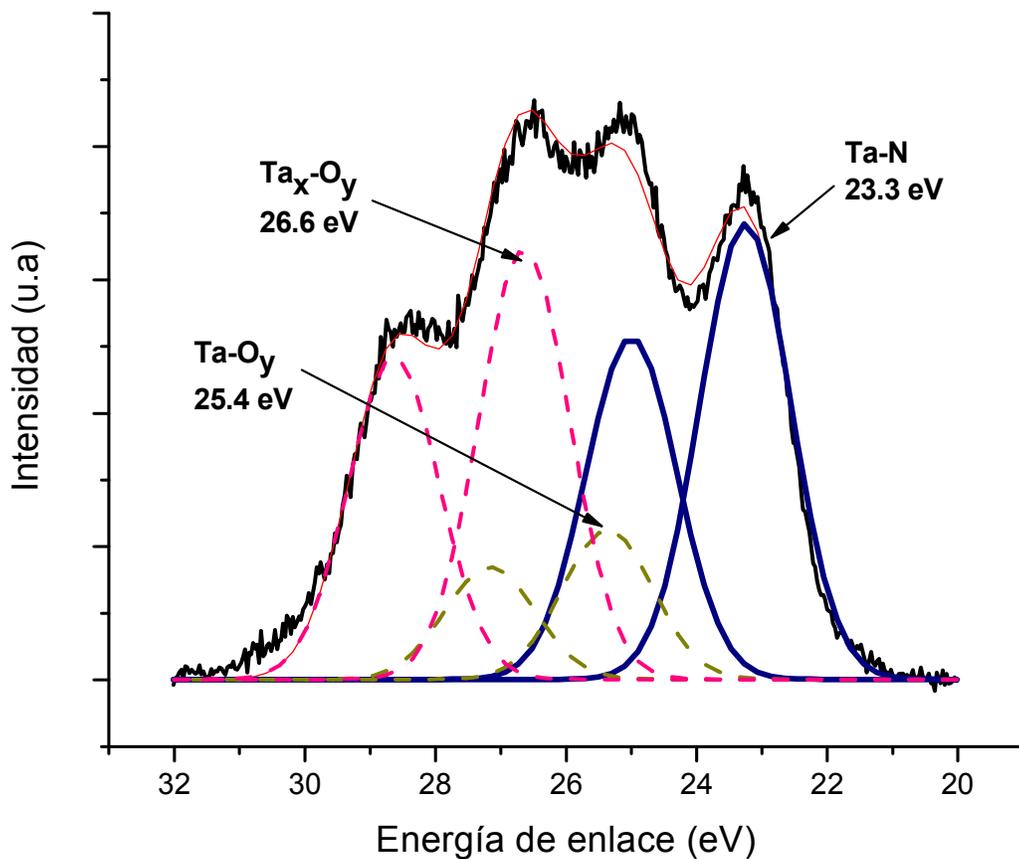


Fig. 48. Espectro XPS de alta resolución del pico de Ta $4f$ de la muestra D7_N1.2_C0_P100_T400.

Asimismo, en la Fig. 48 se puede observar el par de dobletes situados a menor energía de enlace, que corresponde al N-Ta en la posición de 23.3 eV. En general, para el pico Ta $4f_{7/2}$ del Ta₂N hexagonal, Valdez Núñez (2009) reporta una energía de enlace de 22.2 eV, mientras que Arranz y Palacio (2005) reportan un valor de 22.9 eV. Asimismo, Arranz y Palacio (2005) atribuyen la energía de enlace de 23.6 eV a una mezcla de fase cúbica y hexagonal en el sistema Ta-N. Esto nos indica que el TaN_y que se tiene en la muestra D7_N1.2_C0_P100_T400 puede corresponder a una mezcla de fases.

Con respecto a las propiedades mecánicas de la muestra D7_N1.2_C0_P100_T400, en la Fig. 49 se ilustra su curva de carga y descarga, donde se observa que la profundidad máxima de indentación a 1500 μN fue 45 nm, lo que equivale a 4.8% del espesor de película. El resultado de la prueba de nanoindentación de la muestra D7_N1.2_C0_P100_T400 mostró una dureza de 29 GPa y un módulo de elasticidad de 286 GPa, lo cual es similar a los valores reportados en la literatura.

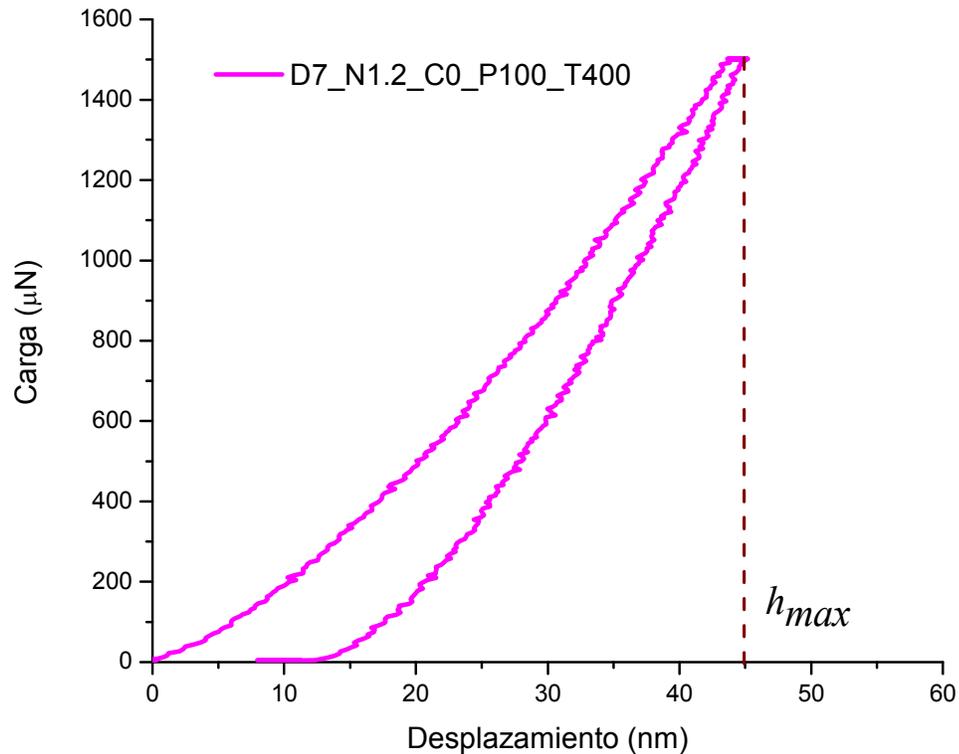


Fig. 49. Curva de carga y descarga de la muestra de D7_N1.2_C0_P100_T400.

La Fig. 50 presenta la imagen de la topografía de la muestra D7_N1.2_C0_P100_T400, en la cual se observa una superficie uniforme con una rugosidad promedio fue de 0.19 nm. Así también, en la imagen se aprecia la huella dejada por el indentador.

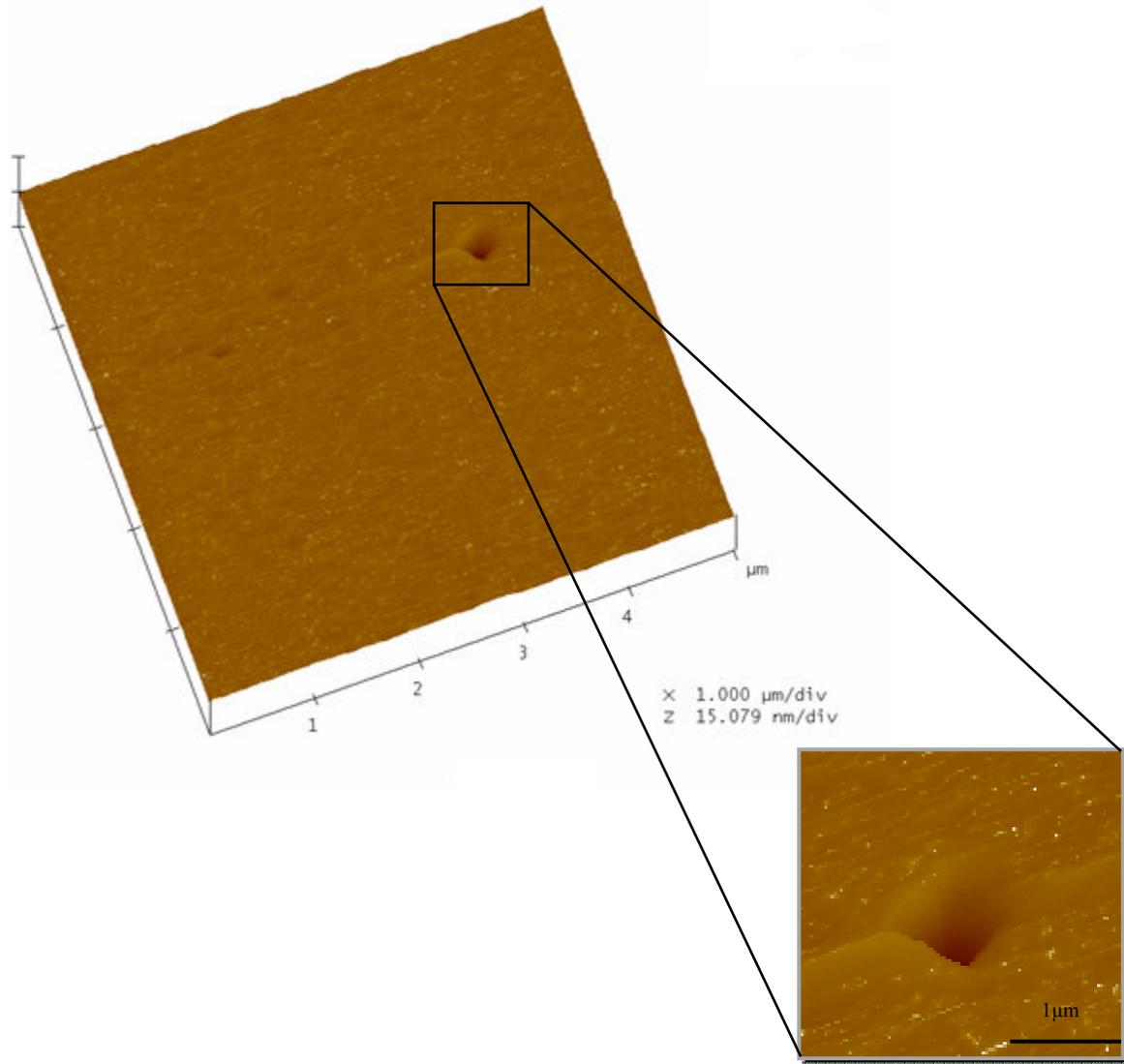


Fig. 50. Imagen de la topografía de la película D7_N1.2_C0_P100_T400.

Los resultados de dureza en relación con la estructura cristalina de las películas delgadas de TaN_y obtenidas en este segundo grupo de experimentos son congruentes con lo que se encuentra en la literatura. En cuestión de valores de dureza para mezclas de fases en el sistema Ta-N, Lee et al. (2005) reportaron valores desde ~22 a 43 GPa para las fases hexagonal γ - Ta_2N + cúbica δ - TaN_y , crecidas en función de la fracción de N_2 y la energía del ion incidente. Por otra parte, Leng et al. (2001) reportan valores de dureza desde 25 GPa, para películas donde coexisten las fases Ta_2N , TaN y Ta_3N_5 ; hasta 41 GPa, para las formadas por $TaN_{0.04}$, Ta_2N , TaN y Ta_3N_5 . Estas películas de TaN_y se prepararon en función de la presión parcial de N_2 y la potencia del cañón.

En este trabajo, la dureza de las películas de TaN_y se logró aumentar al sintetizar películas compactas y de baja rugosidad superficial como consecuencia de disminuir la presión de trabajo y aumentar la potencia DC. Además, se observó que dichas condiciones propiciaron la nucleación y el crecimiento de más de una estructura cristalina en función de la composición de Ta y N en las películas.

En nuestros resultados, los valores más altos de dureza para las películas de TaN_y fueron las compuestas por mezcla de fases (D7_N1.2_C0_P100_T200 y D7_N1.2_C0_P100_T400). Al tener una mezcla de fases se aumenta la dureza del material debido a que, mecánicamente, se obstaculiza el deslizamiento de las dislocaciones en los límites de fase durante la deformación. Resultados teórico-experimentales de nitruros binarios y ternarios de metales de transición predicen la existencia de mezcla de fases cúbica y hexagonal, la cual se debe a la existencia de defectos de apilamiento en la estructura del material (Joelsson et al., 2005).

3.2.2 Películas delgadas de TaC_x

Se sintetizaron películas delgadas de TaC_x con el objetivo de conocer sus propiedades bajo las condiciones de crecimiento propuestas para el TaN_y (ver sección 3.2.1). Por lo tanto, se sintetizaron un par de películas delgadas de TaC_x con los parámetros experimentales descritos en la tabla 3 (sección 2.2), manteniendo una presión de trabajo de ~7.5 mTorr. El flujo de gas reactivo fue de 0.2 y 0.4 sccm para las muestras D7_N0_C0.2_P100_T400 y D7_N0_C0.4_P100_T400, respectivamente.

En la Fig. 51 se tiene el patrón de difracción de rayos X de la muestra D7_N0_C0.2_P100_T400, en el que se aprecia un pico de difracción en 38.12° de 2θ que se relaciona con el plano (110) de la estructura cúbica bcc del tantalio metálico, correspondiente a la tarjeta JCPDS 04-0788 con parámetro de red de 3.3058 Å. El parámetro de red calculado para la muestra D7_N0_C0.2_P100_T400 fue de 3.34 Å y el tamaño de grano resultó ser de ~20.8 nm.

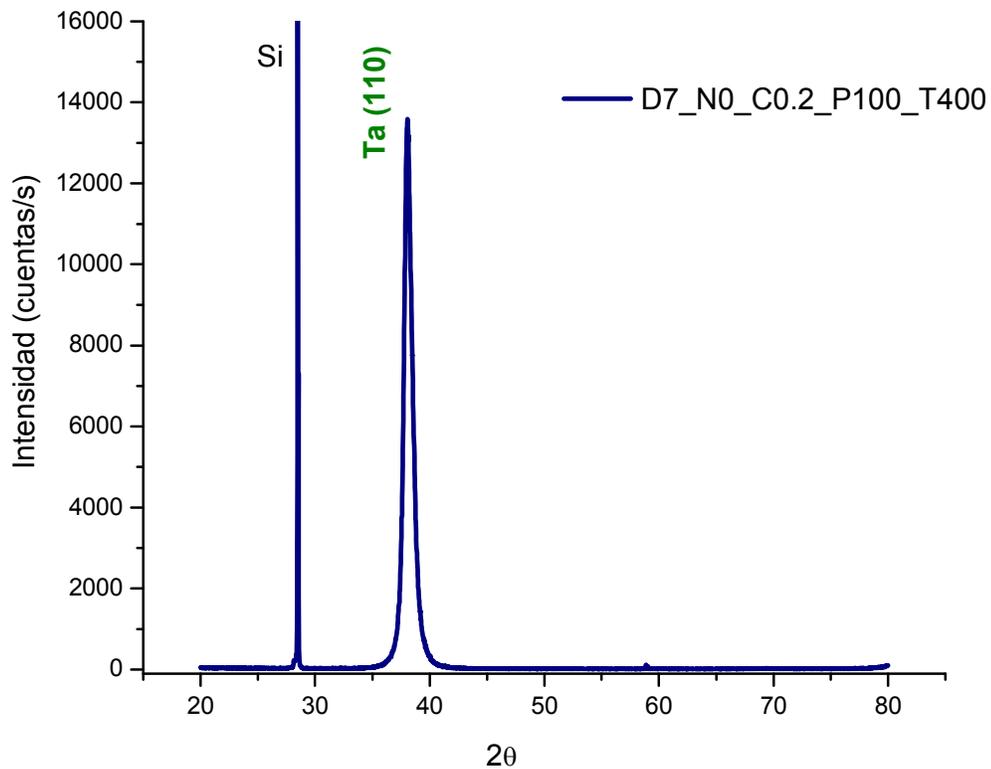


Fig. 51. Patrón de difracción de rayos X de la película TaC_x con la etiqueta D7_N0_C0.2_P100_T400.

Según el diagrama de fases del sistema Ta-C existe cierto intervalo de composición de carbono (C/Ta) cercano al metal puro, donde la fase bcc del tantalio integra a los átomos de carbono en la red formando una solución sólida (Frisk y Fernández Guillermet, 1996). Por ello, el patrón de difracción de rayos X de la muestra D7_N0_C0.2_P100_T400 se relaciona con la estructura del tantalio metálico.

En cuanto al espesor y la velocidad de depósito característico de las películas delgadas de TaC_x de esta sección, en la Fig. 52 se encuentra la medida del espesor de la película D7_N1.2_C0_P100_T400, donde el escalón resultó ser de ~ 1300 nm, por lo que la tasa de depósito fue de 32.5 nm/min.

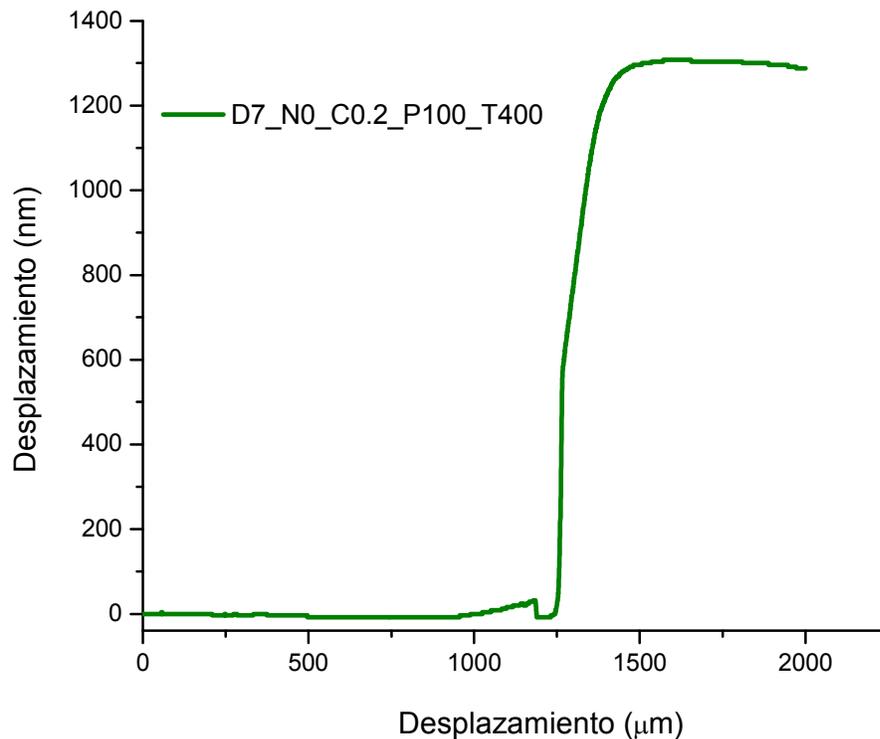


Fig. 52. Gráfico obtenido del perfilómetro, donde se muestra el escalón para medir el espesor de la película TaC_x con la etiqueta D7_N1.2_C0_P100_T400.

El análisis de la composición elemental de la muestra D7_N0_C0.2_P100_T400, obtenido por AES (ver Fig. 53), resalta que el contenido de carbono fue de alrededor de 10.5%, el de tantalio fue de 85.8% y el de oxígeno fue de 3.7 %, quedando la siguiente fórmula empírica: $TaC_{0.12}$.

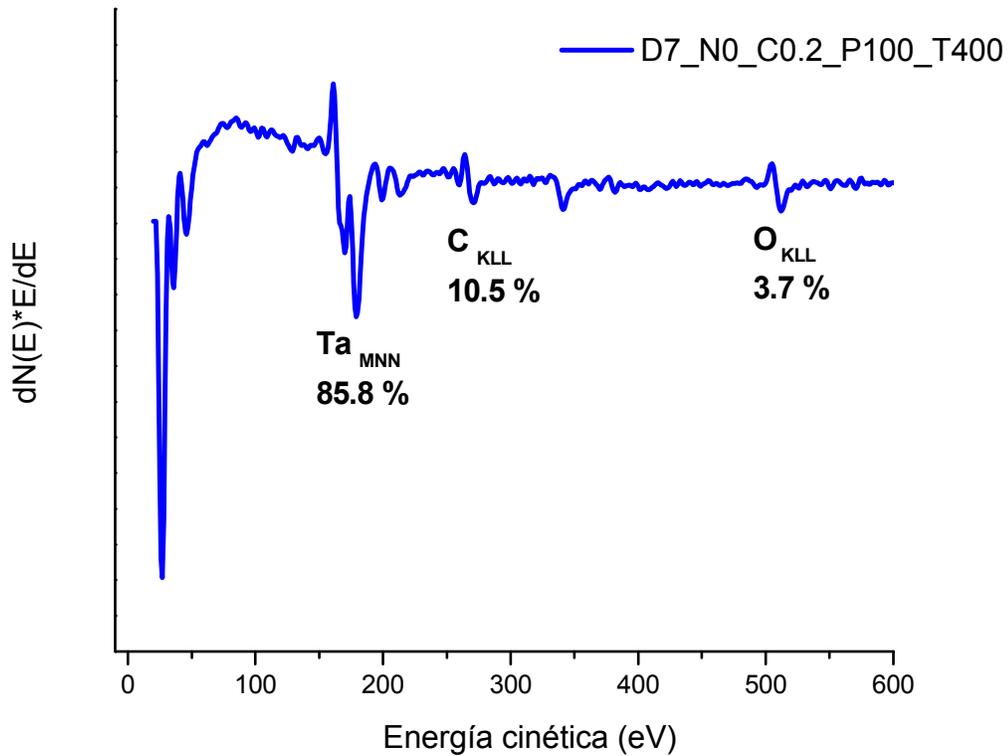


Fig. 53. Espectro AES de la película TaC_x con la etiqueta D7_N0_C0.2_P100_T400 obtenido después de una erosión con iones de argón.

En cuanto al análisis del ambiente químico de la superficie de la muestra D7_N0_C0.2_T400, las Figs. 54 y 55 presentan los espectros XPS de alta resolución del C 1s y el doblete de tantalio ($Ta 4f$), respectivamente. En el espectro XPS de alta resolución del pico de C 1s (Fig. 54) se detecta sólo un pico en la posición de 285.9 eV, el cual se relaciona con el carbono enlazado con oxígeno, mientras que la señal de C 1s enlazado con el metal queda prácticamente a nivel de ruido por la poca cantidad de éste en el sistema Ta-C.

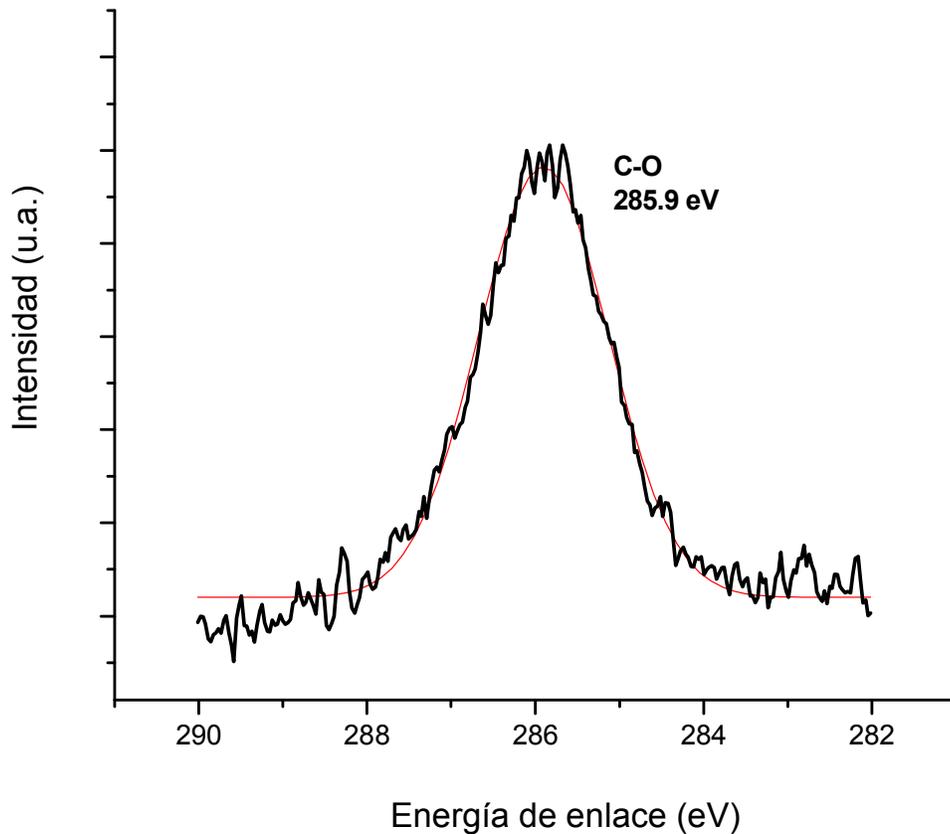


Fig. 54. Espectro XPS de alta resolución del pico de C 1s de la muestra D7_N0_C0.2_P100_T400.

En el espectro XPS de alta resolución del pico de Ta 4f de la muestra D7_N0_C0.2_P100_T400 (ver Fig. 55), el lado de mayor energía de la señal del Ta 4f, prácticamente, queda dominado por la presencia de los óxidos naturales, los cuales se ubican en las posiciones de 23.5 eV y 26.9 eV, valores cercanos a los reportados por Demiryont et al. (1985). El doblete situado a menor energía de enlace de 21.9 eV se le asocia al tantalio metálico o al tantalio enlazado con carbono. En la literatura se encuentra que los valores esperados para el tantalio metálico está entre 21.6 y 21.9 eV, tal como lo reportan Gruzalski y Zehner (1986) y Moulder et al. (1992). En este caso, la posición del doblete de Ta 4f enlazado con el carbono queda cercano al valor del tantalio metálico, ya que están formando una solución sólida entre sí, por lo que su identificación como TaC_x en el espectro XPS resulta ser ambigua.

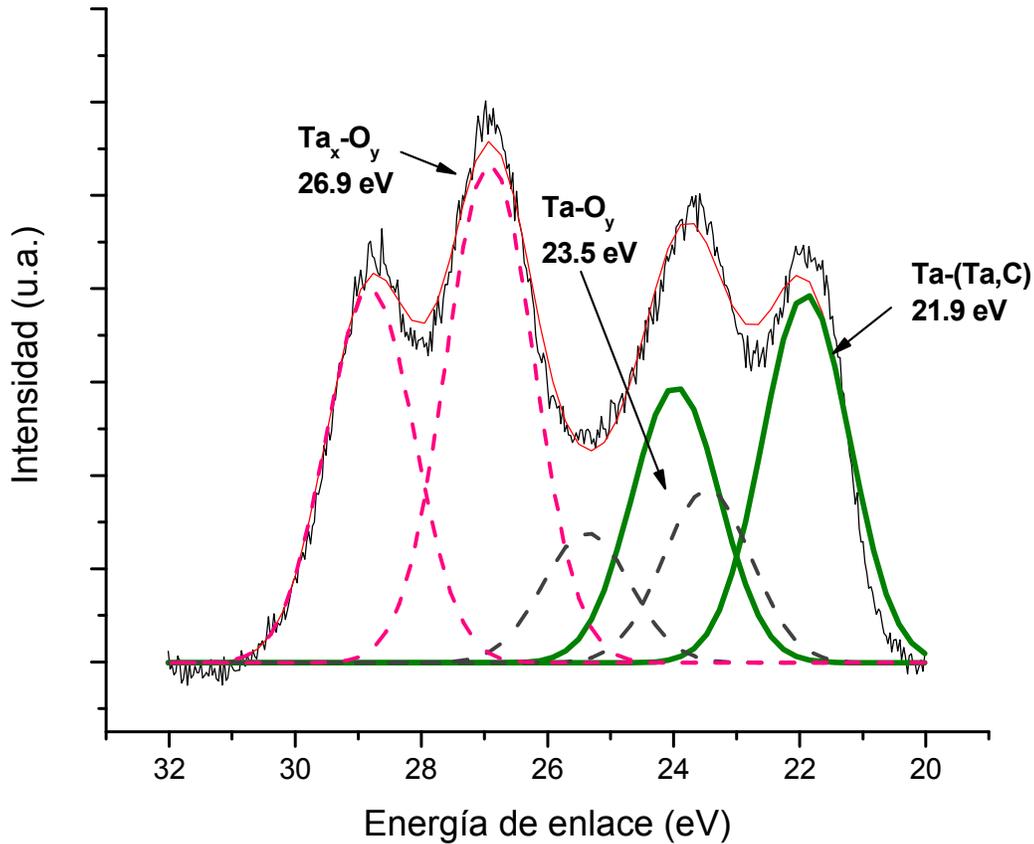


Fig. 55. Espectro XPS de alta resolución del pico de Ta 4f de la muestra D7_N0_C0.2_P100_T400.

Por otra parte, la Fig. 56 despliega la curva de carga y descarga de la muestra D7_N0_C0.2_P100_T400, donde la profundidad máxima de indentación fue de 94.6 nm, lo que equivale al 73% del espesor de la película y, además, se aprecia una curva ancha, indicando que el material tiene una baja recuperación elástica. La prueba de indentación para las películas de TaC_x de esta sección revela que la dureza fue de 13 GPa (E=228 GPa) y 11 GPa (E=175 GPa) para las muestras D7_N0_C0.2_P100_T400 y D7_N0_C0.4_P100_T400, respectivamente. De hecho, la dureza de este par de muestras fue menor que la del TaC_x sintetizado anteriormente y etiquetado como D5_N0_C4_P50_T500, el cual alcanzó una dureza de 18 GPa (E=199 GPa). Esta diferencia de durezas en los diferentes TaC_x se les puede atribuir, tanto a las condiciones de síntesis, como al contenido de carbono en las muestras. Por otro lado, la Fig. 57 ilustra la imagen de la topografía de la muestra D7_N0_C0.2_P100_T400, la cual tiene una rugosidad superficial promedio de 0.79 nm.

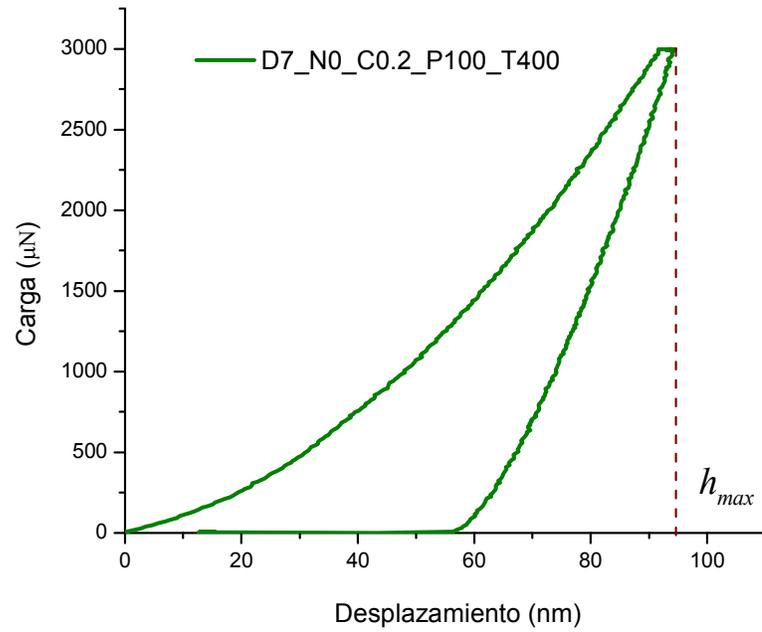


Fig. 56. Curva de carga y descarga de la muestra de D7_N0_C0.2_P100_T400.

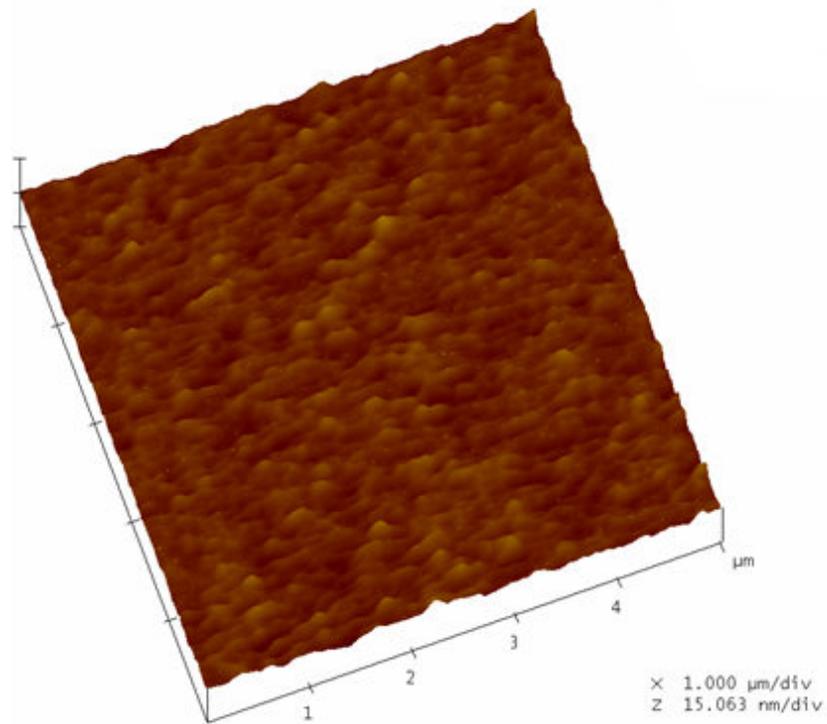


Fig. 57. Imagen de la topografía de la película D7_N0_C0.2_P100_T400.

3.2.3 Películas delgadas de TaC_xN_y

Los siguientes resultados se refieren a las películas delgadas de TaC_xN_y descritas en la tabla 3 (sección 2.2). A grandes rasgos, para la síntesis de estas películas se variaron los flujos, tanto del nitrógeno, como del metano, manteniendo la presión de trabajo en ~ 8.5 mTor.

En relación a la estructura cristalina de películas delgadas de TaC_xN_y , en la Fig. 58 se enseña una serie de patrones de difracción de rayos X de las muestras D7_N0.6_C0.2_P100_T400, D7_N0.8_C0.2_P100_T400, D7_N1.0_C0.2_P100_T400 y D7_N1.2_C0.2_P100_T400, ordenadas conforme al flujo de nitrógeno para su mejor visualización. En general, el análisis cristalográfico de las películas delgadas de TaC_xN_y señala que este material sigue la tendencia del TaN_y obtenido previamente (sección 3.2.1) en cuanto a la evolución de fases o mezcla de ellas, dependiendo del contenido de nitrógeno en el compuesto.

Además, es importante resaltar que, debido a la poca cantidad de carbono en las películas de TaC_xN_y , la cual es de alrededor del 10 %, no se espera la formación de un carburo de tantalio en modo hexagonal o cúbico que se refleje, como tal, en la estructura cristalina de las muestras de TaC_xN_y . En este caso, el carbono se integra en la estructura del TaN_y sustituyendo sitios de nitrógeno en los intersticios de la red cristalina.

En particular, la estructura cristalina de las muestras D7_N0.6_C0.2_P100_T400 y D7_N0.8_C0.2_P100_T400 se relacionan con la fase hexagonal del Ta_2N , correspondiente a la ficha cristalográfica JCPDS 26-0985 (ver Fig. 58). Los picos de difracción de rayos X experimentales de la muestra D7_N0.6_C0.2_P100_T400 se ubican en $2\theta=33.79$, 36.45 y 38.43° , mientras que para la muestra D7_N0.8_C0.2_P100_T400 están en $2\theta=33.70$, 36.07 y 38.87° ; tales reflexiones se vinculan con los planos (100), (002) y (101), respectivamente.

En los patrones de difracción de rayos X de las muestras D7_N1.0_C0.2_P100_T400 y D7_N1.2_C0.2_P100_T400 se observa un notable ensanchamiento de los picos de difracción con respecto a las muestras D7_N0.6_C0.2_P100_T400 y D7_N0.8_C0.2_P100_T400, donde se destaca la formación de un hombro en la posición de $\sim 40.0^\circ$ y $\sim 40.63^\circ$ de 2θ a la derecha del plano (101) del Ta_2N . Es posible relacionar este fenómeno de ensanchamiento con la formación de la fase cúbica δ - TaN_y fcc con sus planos (111) y (200), aunado a la fase hexagonal ya existente.

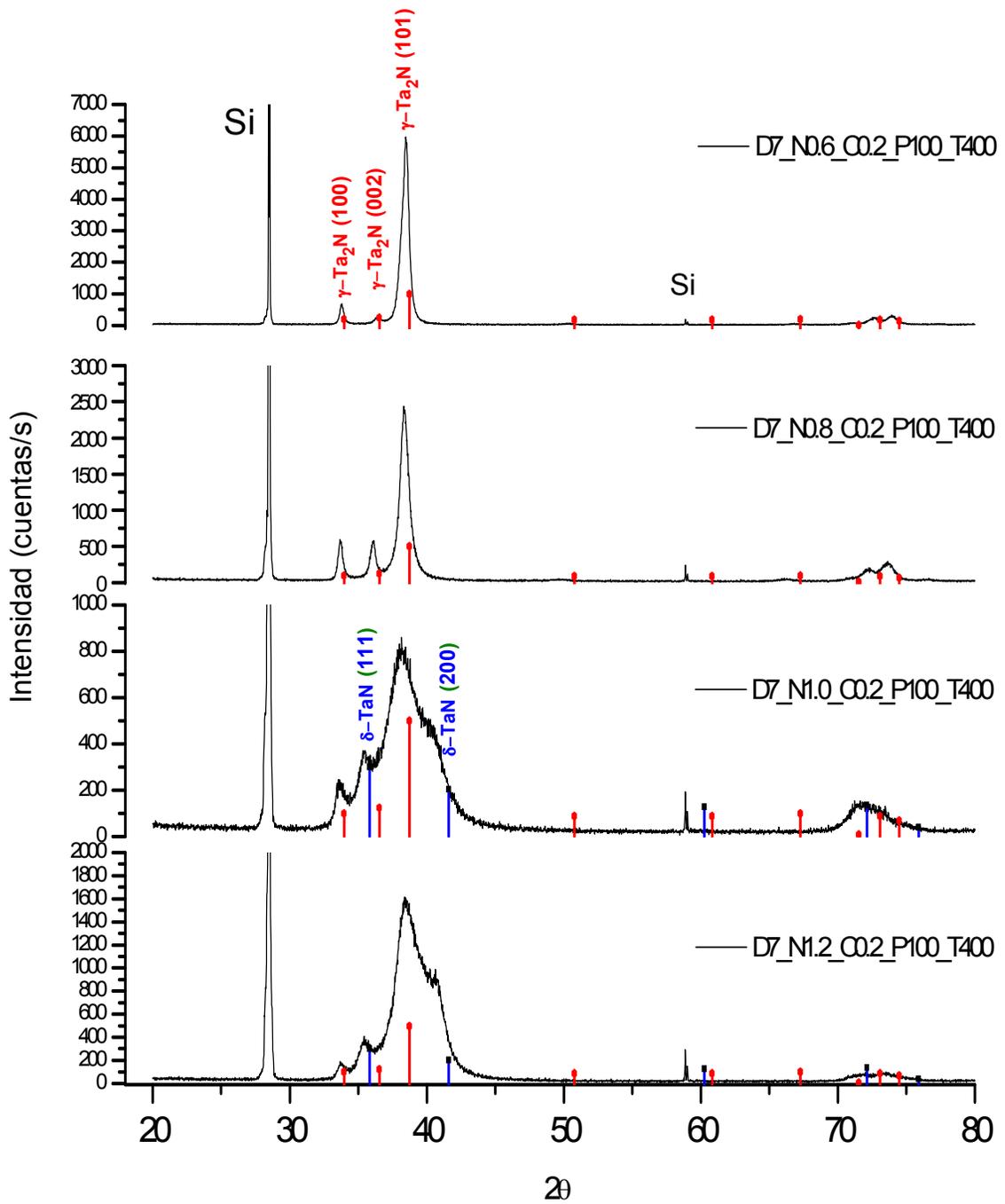


Fig. 58. Serie de patrones de difracción de rayos X de las películas de TaC_xN_y con las etiquetas D7_N0.6_C0.2_P100_T400, D7_N0.8_C0.2_P100_T400, D7_N1.0_C0.2_P100_T400 y D7_N1.2_C0.2_P100_T400.

Con respecto a la estructura cristalina de las películas de TaC_xN_y crecidas en función del flujo de metano, la Fig. 59 presenta los patrones de difracción de rayos X de las muestras D7_N0.8_C0.2_P100_T400 y D7_N0.8_C0.4_P100_T400, donde se observa la estructura hexagonal en ambas muestras. Los picos de difracción experimentales de la muestra D7_N0.8_C0.4_P100_T400 se ubican en $2\theta=33.56$, 35.80 y 38.33° , de los planos (100), (002) y (101), respectivamente. Estos valores son cercanos a los picos de difracción de la muestra D7_N0.8_C0.2_P100_T400 (Fig. 58).

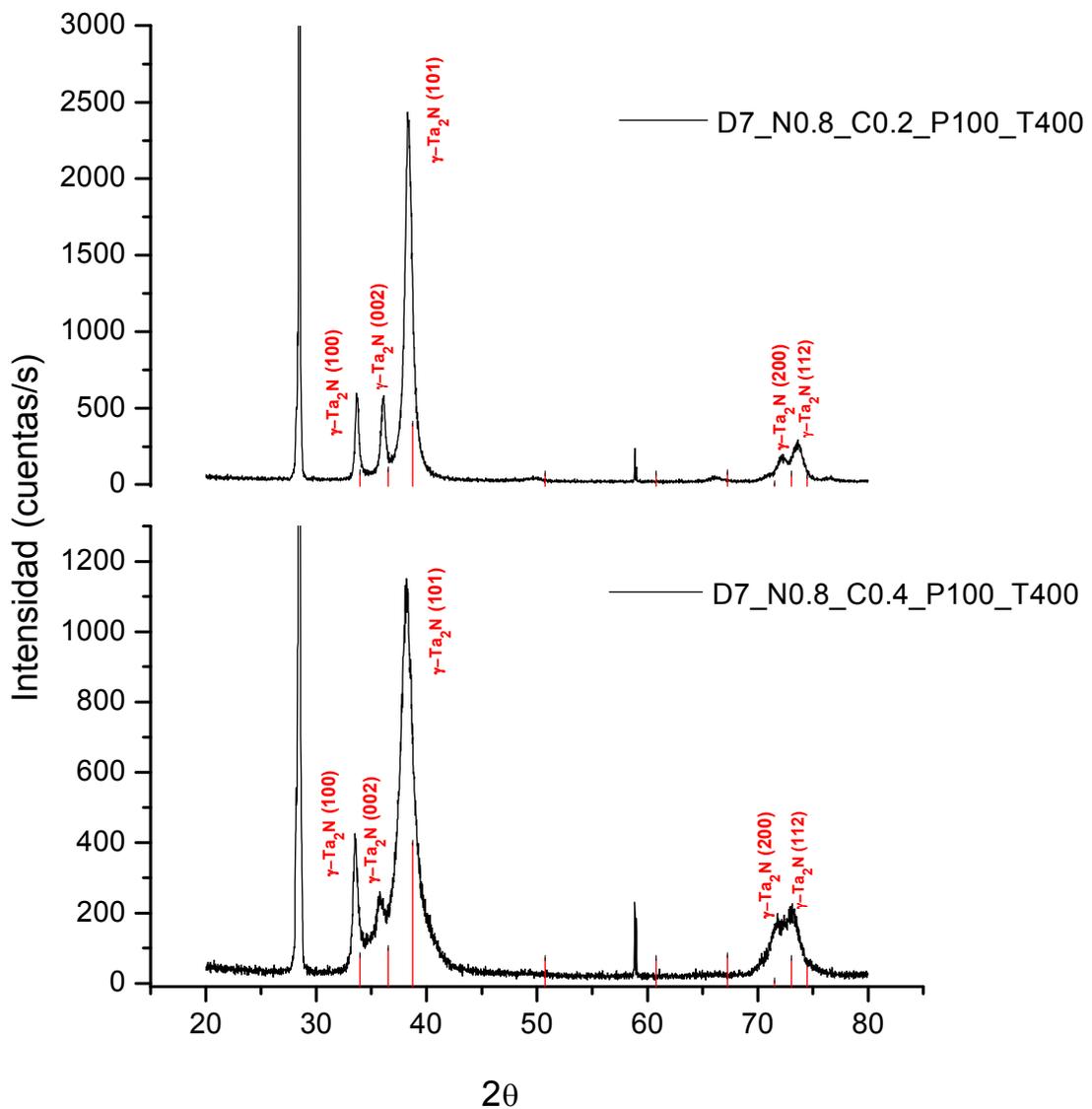


Fig. 59. Serie de patrones de difracción de rayos X de las películas de TaC_xN_y con las etiquetas D7_N0.8_C0.2_P100_T400 y D7_N0.8_C0.4_P100_T400.

Como ejemplo característico del espesor las películas delgadas de TaC_xN_y , la Fig. 60 presenta la medida del espesor de la muestra D7_N1.2_C0.2_P100_T400, donde el escalón resultó ser de ~ 1000 nm, por lo tanto la tasa de depósito fue de ~ 25 nm/min.

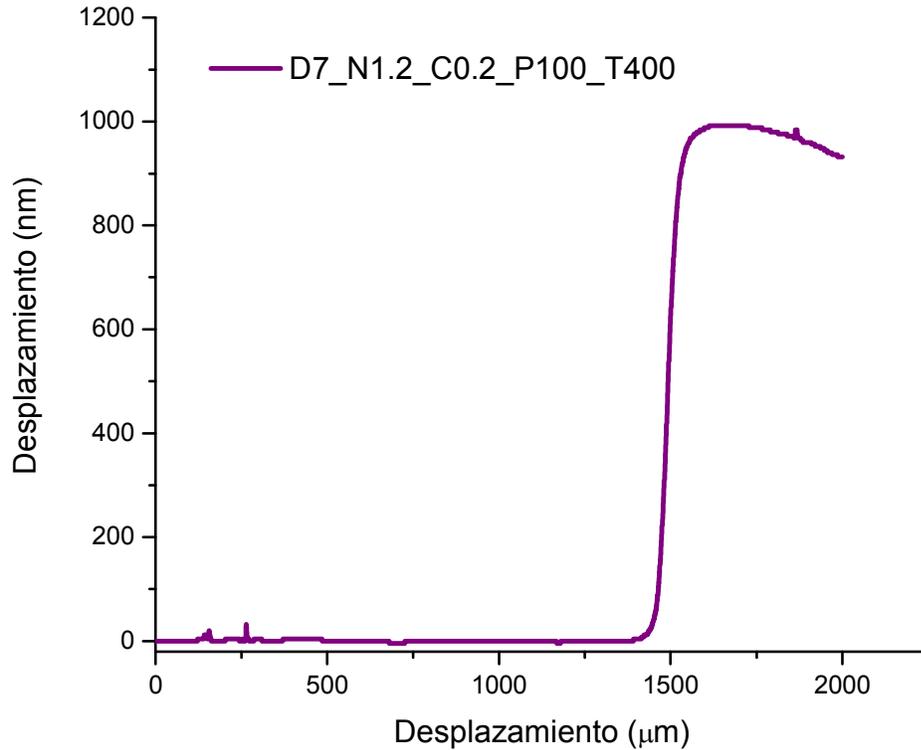


Fig. 60. Gráfico obtenido del perfilómetro, donde se muestra el escalón para medir el espesor de la película TaC_xN_y con la etiqueta D7_N1.2_C0.2_P100_T400.

En cuanto a la caracterización química de las películas de TaC_xN_y de esta sección, a la muestra D7_N1.2_C0.2_P100_T400 se le analizó la composición elemental mediante AES (ver Fig. 61), donde el análisis revela que el contenido de carbono fue de 7.9%, el de nitrógeno fue de 21.0%, el de tantalio fue de 70.2% y el de oxígeno fue de 0.9%, quedando la siguiente fórmula empírica: $TaC_{0.11}N_{0.30}$.

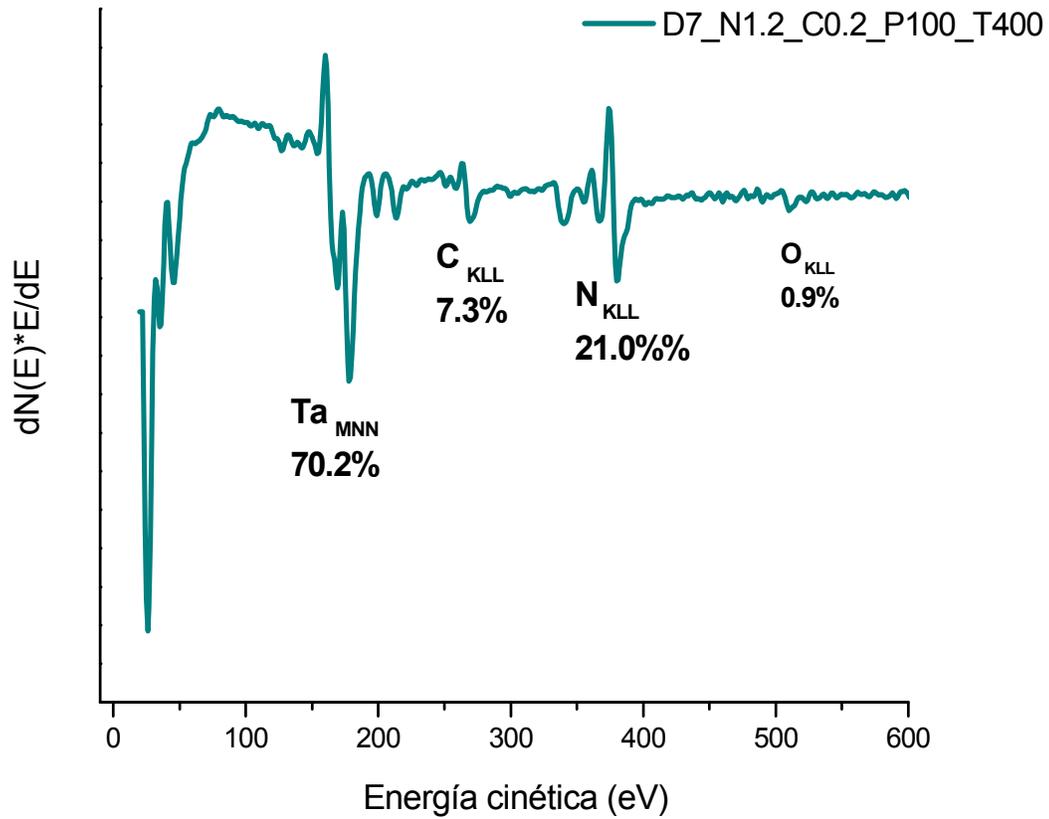


Fig. 61. Espectro AES de la película de TaC_xN_y con la etiqueta D7_N1.2_C0.2_P100_T400 obtenido después de una erosión con iones de argón.

El ambiente químico de la muestra D7_N1.2_C0.2_P100_T400 se describe mediante los espectros XPS de alta resolución de los picos de C 1s, N 1s y el doblete 4f de Ta presentados en las Figs. 62, 63 y 64, respectivamente. En el espectro XPS de C 1s (Fig. 62) se aprecian un par de contribuciones. La señal ubicada en 286.0 eV se relaciona con el carbono enlazado con el oxígeno, mientras que la señal ubicada en la posición de 287.2 eV se asocia con el carbono enlazado con el oxígeno o nitrógeno.

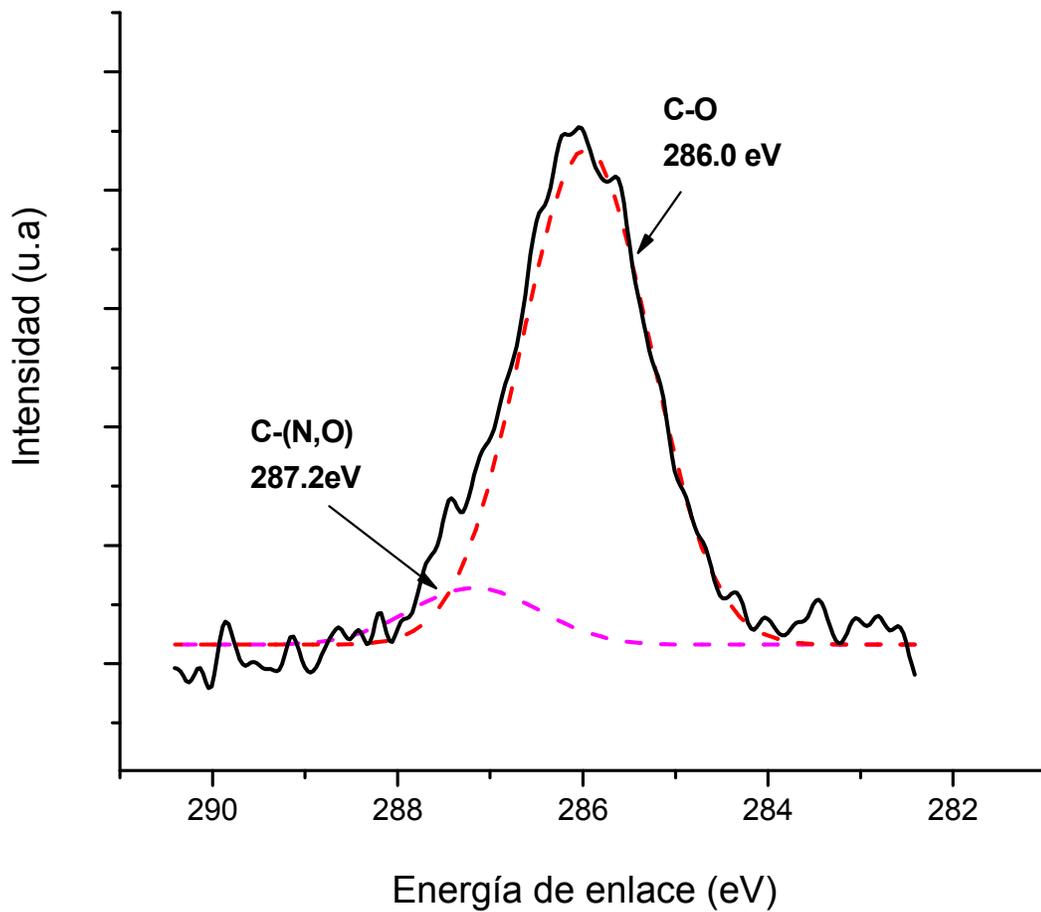


Fig. 62. Espectro XPS de alta resolución del pico de C 1s de la muestra D7_N1.2_C0.2_P100_T400.

En el espectro de C 1s obtenido para la muestra D7_N1.2_C0.2_P100_T400, la señal de carbono grafítico en la posición de 284.5 eV no aparece como en los respectivos espectros de C 1s típicos de las películas de TaC_x y TaC_xN_y de la sección 3.1. Por lo tanto, la superficie de las películas de TaC_x y TaC_xN_y reacciona diferente al exponerse al ambiente cuando existe menor o mayor cantidad de tantalio no enlazado con nitrógeno o carbono propios de la síntesis del compuesto.

La señal XPS de N 1s de la muestra D7_N1.2_C0.2_P100_T400 (Fig. 63) cuenta con dos contribuciones que se traslapan con el pico de Ta 4p_{3/2} situado en 402.8 eV. La señal ubicada en la posición de 398.0 eV se relaciona con el enlace nitrógeno-metal en el Ta₂N (Valdez Núñez, 2009). Las energías de enlace tanto del N-Ta como del N-C se ubican en valores mayores con respecto a los obtenidos en los respectivos espectros de las películas de TaC_xN_y de la sección 3.1 (ver Fig. 35). Esto es de esperarse debido a que hay menor cantidad de N y C en las muestras de esta sección.

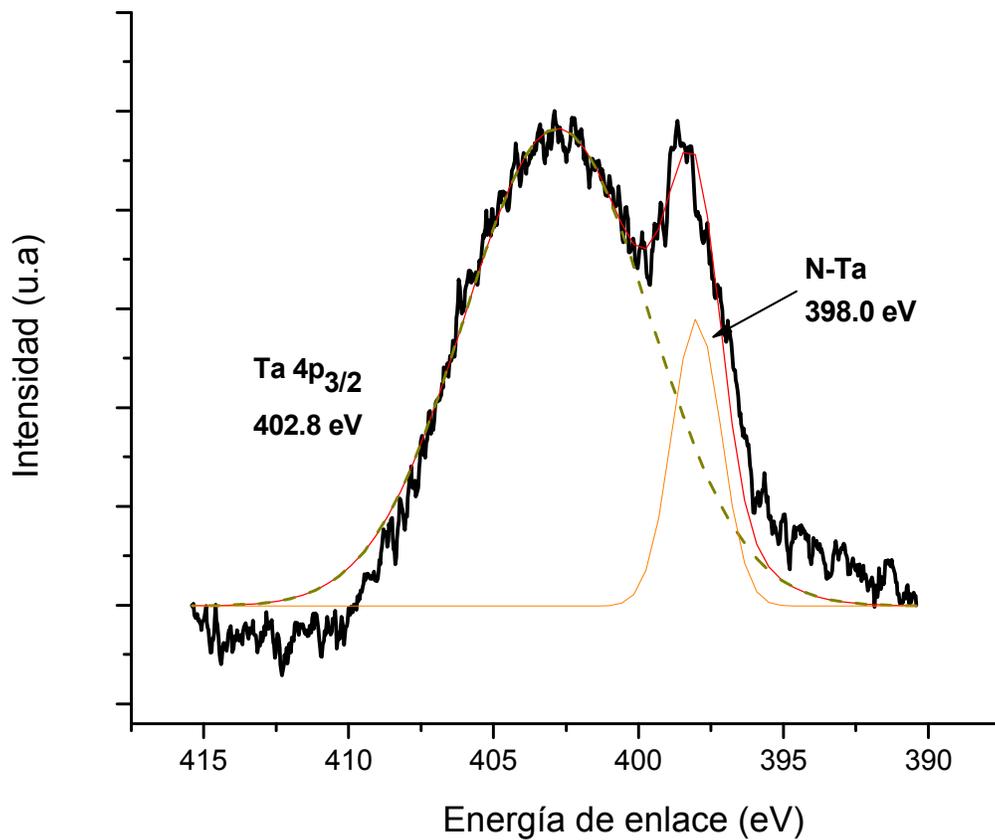


Fig. 63. Espectro XPS de alta resolución del pico de N 1s de la muestra D7_N1.2_C0.2_P100_T400.

En el espectro XPS del doblete $4f$ de Ta $1s$ de la muestra D7_N1.2_C0.2_P100_T400 (Fig. 64), el lado de mayor energía cuenta con la presencia de óxidos naturales, los cuales se ubican en las posiciones de 25.4 eV y 26.9 eV, valores similares a los reportado por Demiryont et al. (1985). El componente situado en el lado de menor energía se le atribuye al tantalio enlazado con el carbono o nitrógeno en la posición de 23.6 eV, valor que se asemeja a los reportados para el TaN.

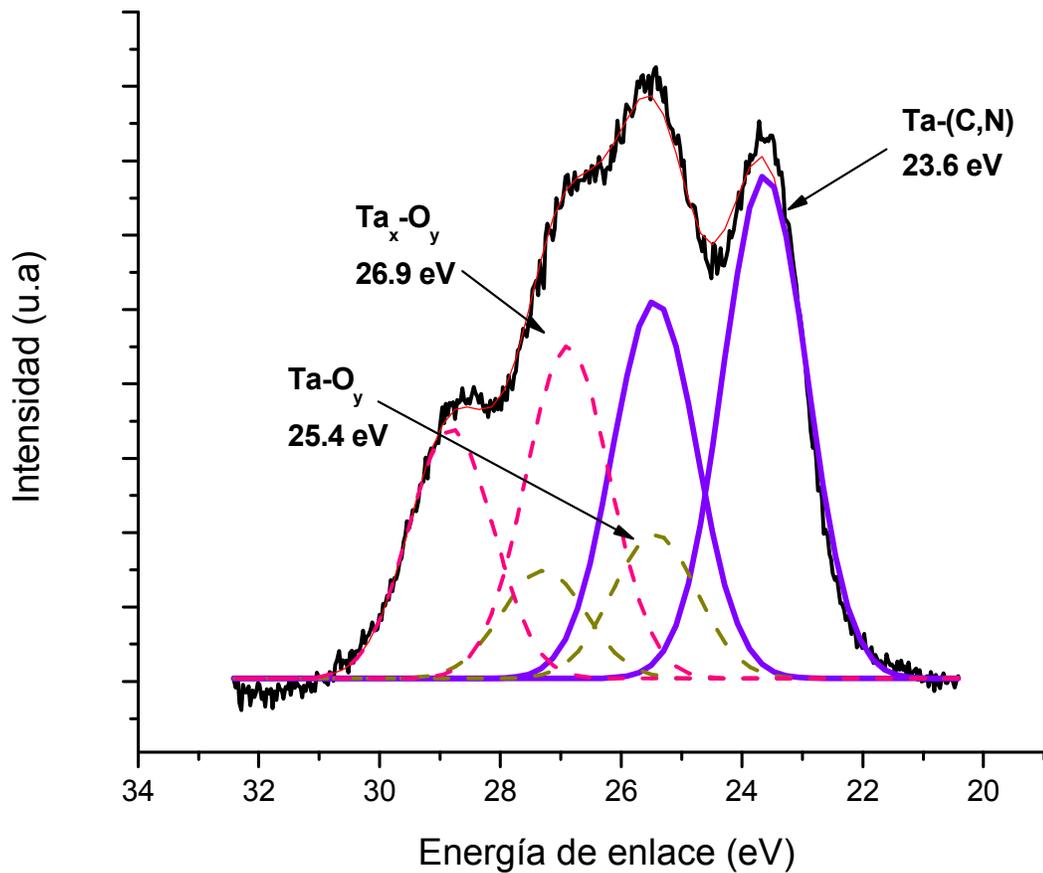


Fig. 64. Espectro XPS de alta resolución del pico de Ta $4f$ de la muestra D7 N1.2 C0.2 P100 T400.

La Fig. 65 luce la curva de carga y descarga de la muestra D7_N1.2_C0.2_P100_T400, en la cual se aprecia una curva angosta indicando que el material tiene buena recuperación elástica y la profundidad de la indentación fue de 64 nm, lo que equivale a ~6.4% del espesor de la película. Los valores de dureza y módulo de elasticidad reducido de las películas delgadas de TaC_xN_y obtenidas en esta serie de experimentos se resumen en la tabla 11.

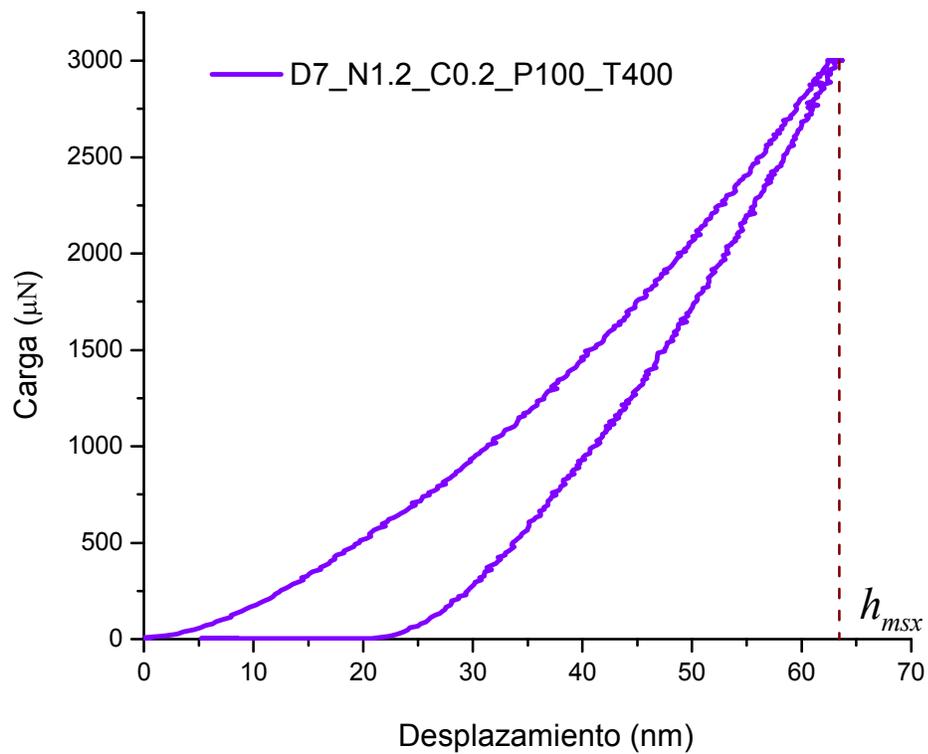


Fig. 65. Curva de carga y descarga de la película de TaC_xN_y etiquetada como D7_N1.2_C0.2_P100_T400.

Tabla 11. Resultados de los valores de dureza y módulo de elasticidad reducido de las películas delgadas de TaC_xN_y del segundo grupo de experimentos. La fuerza de indentación fue de 3000 μN .

<i>Muestra</i>	<i>Dureza (GPa)</i>	<i>Er (GPa)</i>	<i>E (GPa)</i>
<i>Películas delgadas de TaC_xN_y</i>			
D7_N0.6_C0.2_P100_T400	25	260	295
D7_N0.8_C0.2_P100_T400	21	211	227
D7_N1.0_C0.2_P100_T400	31	269	308
D7_N1.2_C0.2_P100_T400	32	304	363
D7_N0.8_C0.4_P100_T400	31	282	328

En la tabla 11 se observan un par de tendencias en los valores de dureza, la primera de ellas se relaciona con las películas D7_N0.6_C0.2_P100_T400 y D7_N0.8_C0.2_P100_T400, y la segunda con las películas D7_N1.0_C0.2_P100_T400 y D7_N1.2_C0.2_P100_T400, las cuales se sintetizaron en función del flujo de nitrógeno, manteniendo constante la relación de gases Ar/CH₄. En el primer caso se observan durezas entre 21 y 25 GPa, mientras que en el segundo, se superan los 30 GPa. Esto posiblemente se deba a que las películas de TaC_xN_y de menor dureza cuentan con menor contenido de nitrógeno y carbono, en relación con las películas de TaC_xN_y de mayor dureza. Cabe mencionar que la estructura cristalina de las muestras D7_N0.6_C0.2_P100_T400 y D7_N0.8_C0.2_P100_T400 tiende a la fase hexagonal, siendo que en las películas de mayor dureza (D7_N1.0_C0.2_P100_T400 y D7_N1.2_C0.2_P100_T400), estructuralmente, se favorece la mezcla de fases, recordando que en todas ellas el carbono quedaría sustituyendo al nitrógeno en los intersticios de la red.

Asimismo, se puede observar el efecto del carbono en las propiedades mecánicas de las películas de TaC_xN_y al hacer una comparación entre los valores de dureza de las muestras D7_N0.8_C0.2_P100_T400 y D7_N0.8_C0.4_P100_T400, preparadas con flujos de 0.2 y 0.4 sccm de metano, respectivamente. La muestra D7_N0.8_C0.2_P100_T400 obtuvo 21 GPa de dureza, mientras que la muestra D7_N0.8_C0.4_P100_T400 obtuvo 31 GPa; por lo que la diferencia de 10 GPa se debe a la influencia del carbono, ya que ambas estructuras cristalinas presentan fase hexagonal (ver Fig.59). En este caso, al integrar mayor cantidad de átomos de carbono en las películas de TaC_xN_y , se incrementa el carácter covalente del compuesto, con lo cual se mejoran las propiedades mecánicas. A diferencia del diamante, el cual es el ejemplo típico de un sistema compuesto por enlaces covalentes entre los átomos de carbono, en los carburos y nitruros de metales de transición, el enlace covalente se forma entre el estado *d* del metal y el estado *p* del carbono o nitrógeno (Pierson, 1996).

En general, los valores de dureza y módulo de elasticidad de las películas de TaC_xN_y mejoraron con respecto a las propiedades de los compuestos binarios por separado, TaN_y y TaC_x , sintetizados en este trabajo, así como a las películas de TaC_xN_y sintetizadas en el primer grupo de experimentos. Los valores de dureza y módulo de elasticidad de las películas de TaC_xN_y obtenidas en esta sección se relacionan con la síntesis de películas compactas y de baja rugosidad superficial, como consecuencia de disminuir la presión de trabajo y aumentar la potencia DC en el proceso de depósito, tal como sucedió para las películas de TaN_y (sección 3.2.1). Asimismo, la mejora en las propiedades mecánicas del TaC_xN_y también se deriva del crecimiento de una o más de una estructura cristalina propias del TaN_y , descrito anteriormente como mezcla de fases, aunado al contenido de carbono que se integra en la estructura del TaN_y aumentando el carácter covalente de las películas de TaC_xN_y , dando como resultado valores de dureza desde 21 hasta 32 GPa y valores de módulo de elasticidad desde 227 a 363 GPa, dependiendo del grado de nitruración y carburación del compuesto.

En este trabajo, la película delgada de TaC_xN_y con el valor de dureza y módulo de elasticidad más alto fue de 32 GP y 363 GPa, respectivamente, los cuales corresponden a la muestra D7_N1.2_C0.2_P100_T400. Adicionalmente, la topografía de la muestra D7_N1.2_C0.2_P100_T400 se ilustra en la Fig. 66, en la cual se aprecia una superficie uniforme siendo su rugosidad superficial promedio de 0.41 nm.

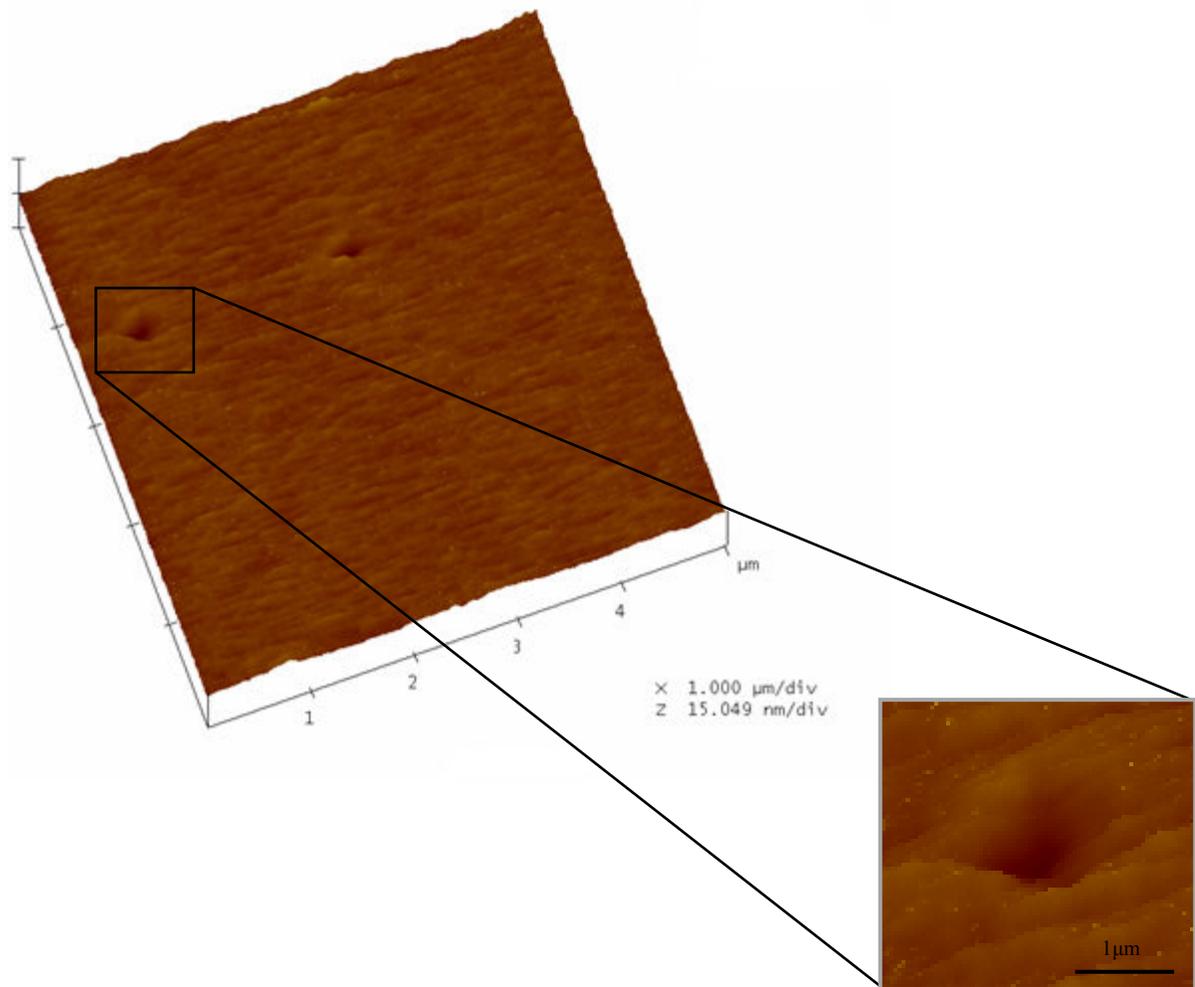


Fig. 66. Imagen de la topografía de la película de TaC_xN_y etiquetada como D7_N1.2_C0.2_P100_T400.

Los resultados de la prueba de nanoindentación de las películas delgadas de TaC_xN_y son congruentes con lo que se encuentra en la literatura. Autores como Ding et al. (2010) reportaron valores de dureza de 32 y 35 GPa para películas delgadas de Ta₂CN sintetizadas a 200 y 400 °C, respectivamente. Asimismo, Aouadi et al. (2006) reportaron valores de dureza de alrededor de 33 ± 3 GPa y módulo de elasticidad de 380 ± 30 GPa para películas de TaC_xN_y de composición aproximadamente estequiométrica.

En relación con las propiedades de otros nitrocarburos de metales de transición, se ejemplifica el caso de las películas de TiCN, ya que se ha demostrado que este material tiene menor tasa de desgaste (3-4 veces) y menor coeficiente de fricción (5-7 veces) con respecto al TiN. El hecho de mejorar las propiedades de desgaste del TiCN, comparada con el TiN, se le atribuye a su alta dureza y la presencia de carbono, el cual actúa como lubricante, dando como resultado la reducción de la fricción y el desgaste. El TiC puro sufre de delaminación debido al alto estrés compresivo interno en la película, mientras que el TiCN ofrece mejor adhesión con el sustrato y el estrés interno resulta despreciable (Ajikumar et al., 2012).

Asimismo, autores como Yang et al. (2000) reportaron los valores de dureza de los nitrocarburos del grupo IV de la tabla periódica en función de la proporción de carbono/nitrógeno. Para el Ti(C,N), ellos reportaron valores de dureza entre 20 y 32 GPa, donde el máximo de dureza correspondió a una concentración de $[C]/([C]+[N]) = 1$. De igual manera, para el Zr(C,N) y Hf(C,N) ellos reportaron valores máximos de dureza de aproximadamente 29 GPa.

Por otra parte, se dice que en el área de los recubrimientos duros se prevé que la resistencia al desgaste sólo se puede alcanzar con recubrimientos compuestos por multifases o multicapas, debido a que este arreglo va acorde con los requerimientos, tales como alta dureza y resistencia, baja fricción y reactividad en la superficie y, al mismo tiempo, buena adherencia en la interface película – sustrato (Holleck, 1986).

Debido a todos los resultados mostrados en esta sección, podemos decir que fue posible la síntesis de películas delgadas de TaC_xN_y con diversas composiciones mediante la técnica de pulverización catódica reactiva a magnetrón DC. Además, en cuanto a las propiedades mecánicas que se derivan de su síntesis, es favorable el hecho de conservar la estructura cristalina de mezcla de fases del TaN_y y, a partir de ella, carburarla, formando, así, el TaC_xN_y .

Conclusiones

Durante el desarrollo de este trabajo fue posible sintetizar películas delgadas de TaN_y , TaC_x y TaC_xN_y con un amplio intervalo de composiciones en función del flujo de los gases reactivos y la temperatura del sustrato, utilizando la técnica de pulverización catódica reactiva a magnetrón de corriente directa. Además, se encontró que para obtener películas de TaC_xN_y de alta dureza (32 GPa) fue conveniente utilizar un flujo de gas argón de 2 sccm, un flujo de gas nitrógeno de 0.8 a 1.2 sccm, un flujo de gas metano de 0.2 a 0.4 sccm (manteniendo una presión de trabajo de aproximadamente 8.5 mTorr) y una temperatura de sustrato de 400 °C. Cabe destacar que las condiciones experimentales mencionadas en este trabajo son dependientes del sistema de depósito utilizado.

En el primer grupo de experimentos, las películas de TaN_y y TaC_x alcanzaron una composición 1:1 al sintetizarse en función del flujo de gas reactivo a temperatura ambiente, manteniendo constante el flujo de argón en 3 sccm y la potencia DC en 50 W. Los resultados de difracción de rayos X mostraron que las películas de TaN_y y TaC_x cristalizan en fase cúbica tipo NaCl y, por ende, las películas de TaC_xN_y sintetizadas a 500 °C también adquirieron dicha estructura. Sin embargo, el conjunto de muestras de TaN_y y TaC_xN_y se caracterizaron por presentar altos valores de rugosidad. Este hecho se refleja en los valores de dureza obtenidos para las películas de TaN_y y TaC_xN_y , ya que resultaron ser bajos con relación a lo reportado en la literatura. Por lo tanto, se concluye que los parámetros experimentales utilizados en la primera etapa no fueron los óptimos para formar películas delgadas de TaN_y y TaC_xN_y con buenas propiedades mecánicas.

En el crecimiento de las películas delgadas de TaN_y y TaC_xN_y del segundo grupo de experimentos, se encontró que es favorable utilizar una presión de trabajo de aproximadamente 8.5 mTorr, una potencia DC de 100 W y una distancia entre el blanco y el sustrato de 7 cm para formar películas compactas y con baja rugosidad superficial. Asimismo, estas condiciones permitieron la formación y nucleación de más de una estructura cristalina en el sistema Ta-N en función al flujo de nitrógeno, el cual fue de 1 a 1.5 sccm. La estructura del TaN_y cambió de la fase hexagonal γ - Ta_2N + cúbica δ - TaN a cúbica δ - TaN , dependiendo del contenido de nitrógeno en la película. Entonces, al carburar las películas delgadas de TaN_y se encontró que la estructura de los depósitos de TaC_xN_y fue dominada por el porcentaje de nitrógeno, más que

por el porcentaje de carbono ($x = \sim 10\%$), ya que éste último se integró en la estructura del TaN_y , remplazando los sitios intersticiales del nitrógeno en la red cristalina.

En cuanto a las propiedades mecánicas de las películas delgadas de TaN_y y TaC_xN_y del segundo grupo de experimentos, los valores de dureza de las películas de TaN_y variaron de 23 a 29 GPa, donde los valores más altos de dureza fueron para aquellas muestras de TaN_y compuestas por más de una estructura cristalina. Asimismo, los valores de dureza de las películas delgadas de TaC_xN_y formadas por una o más de una estructura cristalina en función del contenido de nitrógeno y carbono, alcanzaron valores de dureza desde 21 hasta 32 GPa y valores de módulo de elasticidad desde 227 a 363 GPa. Cabe resaltar que las propiedades mecánicas de las películas delgadas TaC_xN_y mejoraron con respecto a las películas de TaN_y y TaC_x .

Referencias bibliográficas

- Ajikumar, P. K., Kamruddin, M., Kalavathi, S., Balamurugan, a. K., Kataria, S., Shankar, P., y Tyagi, a. K. (2012). Synthesis, characterization and evaluation of titanium carbonitride surface layers with varying concentrations of carbon and nitrogen. *Ceramics International*, 38(3), 2253–2259. doi:10.1016/j.ceramint.2011.10.07.
- Aouadi, S. M., Zhang, Y., Basnyat, P., Stadler, S., Filip, P., Williams, M., Hilfiker, J. N., et al. (2006). Physical and chemical properties of sputter-deposited TaC(x)N(y) films. *Journal of physics. Condensed matter*, 18(6), 1977–86. doi:10.1088/0953-8984/18/6/013.
- Arranz, a., y Palacio, C. (2005). Composition of tantalum nitride thin films grown by low-energy nitrogen implantation: a factor analysis study of the Ta 4f XPS core level. *Applied Physics A*, 81(7), 1405–1410. doi:10.1007/s00339-004-3182-0.
- Chang, C., Jeng, J. S., y Chen, J. S. (2002). Microstructural and electrical characteristics of reactively sputtered Ta-N thin films. *Thin solid films*, 413, 46–51.
- Chang, Y.H., J.B. Wu, P.J. Chang y H.T. Chiu. (2002). Chemical vapor deposition of tantalum carbide and carbonitride thin films from $\text{Me}_3\text{CE}=\text{Ta}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3$ (E = CH, N). *Journal of Materials Chemistry*, 13: 365-369. doi: 10.1039/b208129f.
- ChangZeng, F., S. LiLing, W. ZunJie, M. MingZhen, L. RiPing, Z. SonYan y W. WenKui. (2007). Valence electronic structure of tantalum carbide and nitride. *Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy*, 50(6):737-741. doi:10.1007/s11433-007-0078-y.
- Cho, G. y S.W. Rhee. (2010). Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of films TaC_xN_y with tert-Butylimido Tris-diethylamido Tantalum and Methane/Hydrogen Gas. *Electrochemical and Solid State Letters*, 13(12). H426-H427.
- Cullity, B.D. (1976). *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley. Reading, MA. 514 p.
- Davis, L.E., N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach y R.E. Weber. (1976). *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Perkin-Elme. 2nd Ed. Eden Prairie, MN. 253p.
- Demiryont, H., Sites, J. R., Y Geib, K. (1985). Effects of oxygen content on the optical properties of tantalum oxide films deposited by ion-beam sputtering. *Applied optics*, 24(4), 490. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18216975>.
- Ding, M. H., Wang, B. L., Li, L., y Zheng, Y. F. (2010). Preparation and characterization of $\text{TaC}_x\text{N}_{1-x}$ coatings on biomedical 316L stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 204(16-17), 2519–2526. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.01.028
- Elangovan, T., Murugesan, S., Mangalaraj, D., Kuppasami, P., Khan, S., Sudha, C., Ganesan, V., et al. (2011). Synthesis and high temperature XRD studies of tantalum nitride thin films prepared by reactive pulsed dc magnetron sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(22), 6400–6407. doi:10.1016/j.jallcom.2011.03.067

Engbrecht, E. R. et al. (2002). "Chemical vapor deposition growth and properties of TaC_xN_y ." *Thin Solid Films*, 418(2002):145–150.

Fischer-Cripps, A.C. (2002). *Nanoindentation*. Springer. New York, NY. 197p.

Frisk, K., y A. Fernández Guillermet. (1996). Gibbs energy coupling of the phase diagram and thermochemistry in the tantalum-carbon system. *Journal of Alloys and Compounds*, 238(1-2), 167–179. doi:10.1016/0925-8388(96)02197-4

Goto, K. (1995). Historical Auger Electron Spectroscopy. I Works of P. Auger and other pioneers. *Journal of Surface Analysis*, 1(3), 328–341.

Grossklauss, W. y R.F. Bunshah. (1975). Synthesis and morphology of various carbides in the Ta-C system. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 12(4):811-814.

Gruzalski, G. R., y Zehner, D. M. (1986). Defect states in substoichiometric tantalum carbide. *Physical Review B*, 34(6), 3841–3848.

Hadjar, Y. y L. Chekour. (2011). Study of mecanique behaviour of thin layers of tantalium carbides formed on steel substrates. Retrieved from European Material Research Society, http://www.emrs-strasbourg.com/index.php?option=com_abstract&task=view&id=126&year=2011.

Hakansson, G., I. Petrov y J. Sundgren. (1990). Growth of TaC thin films by reactive direct current magnetron sputtering: composition and structure. *J. Vac. Sci. Technol.* 8(5):3769-3778. doi:10.1116/1.576492.

Holleck, H. (1986). Material selection for hard coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 4(6). 2661 2669.

Joelsson, T., Hultman, L., Hugosson, H. W., y Molina-Aldareguia, J. M. (2005). Phase stability tuning in the $Nb_xZr_{1-x}N$ thin-film system for large stacking fault density and enhanced mechanical strength. *Applied Physics Letters*, 86(13), 131922. doi:10.1063/1.1884743.

Khyzhun, O.Y. y V.A. Kolyagin. (2004). Electronic structure of cubic and rhombohedral tantalum carbonitrides studied by XPS, XES, and XAS methods. *Journal of electron spectroscopy and Related Phenomena*, 463-467. doi: 10.1016/j.elspec.2004.02.073.

Kim, S.H., Moon-Kyun Song y S.W. Rhee. (2008). Atomic vapor deposited tantalum carbo-nitride (TaC_xN_y) film for n-channel metal-oxide semiconductor (nMOS) gate electrode. Retrieved from the 214th Electrochemical Society Meeting, <http://www.electrochem.org/meetings/scheduler/abstracts/214/1912.pdf>.

Knotek, O., F. Löffel y G. Krämer. (2001). Applications to cutting tools. En: Bunshan, R.F. (ed). *Handbook of Hard Coatings: Deposition, Technologies, Properties and Applications*. Noyes. New York, NY. 370-406p.

- Lavrentyev, A.A., B.V. Gabrelian, V.B. Vorzhev, I.Ya. Nikiforov y O.Yu. Khyzhun. (2009). Electronic properties of cubic TaC_xN_{1-x} : A comparative study using self-consistent cluster and ab initio band-structure calculations and X-ray spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds*, 472. Doi:10.1016/j.jallcom.2008.04.080. 104-111.
- Lee, G.R., J.J., Lee, C.S. Shin, I. Petrov, y J.E. Greene. (2005). Self-organized lamellar structured tantalum-nitride by unbalanced-magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 475 (1-2). 45-48p. doi: 10.1016/j.tsf.2004.07.070.
- Leng, Y. X., Sun, H., Yang, P., Chen, J. Y., Wang, J., Wan, G. J., Huang, N., et al. (2001). Biomedical properties of tantalum nitride films synthesized by reactive magnetron sputtering. *Thin solid films*, 398-399, 471-475.
- Lengauer, W., S. Binder, K. Aigner, P. Ettmayer, A. Guillou, J. Debugging y G. Groboth. (1995). Solid state properties of group Ivb carbonitrides. *Journal of Alloys and Compounds*, 217(1). 137-147p. doi: 10.1016/0925- 8388(94)01315-9.
- Lin, Y.-W., Huang, J.-H., y Yu, G.-P. (2010). Effect of nitrogen flow rate on properties of nanostructured TiZrN thin films produced by radio frequency magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 518(24), 7308-7311. doi:10.1016/j.tsf.2010.04.099
- Meza Meza, M. (2004). Técnicas de indentación aplicadas al estudio de propiedades mecánicas de recubrimientos de nitruro de titanio. Tesis Maestría. Universidad Nacional de Colombia.
- Moulder, J.F., W.F. Stickle, P.E. Sobol y K.D. Bomben. (1992). *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer. Eden Prairie, Minn. 261p.
- Nah, J. W., Choi, W. S., Hwang, S. K., y Lee, C. M. (2000). Chemical state of (Ta, Si) N reactively sputtered coating on a high-speed steel substrate. *Surface and Coatings Technology*, 123, 1-7.
- Nie, H. B., Xu, S. Y., Wang, S. J., You, L. P., Yang, Z., Ong, C. K., Li, J., et al. (2001). Structural and electrical properties of tantalum nitride thin films fabricated by using reactive radio-frequency magnetron sputtering. *Applied Physics*, 236, 229-236. doi: 10.1007/s003390000691.
- Nilsson, D., Svahn, F., Wiklund, U., y Hogmark, S. (2003). Low-friction carbon-rich carbide coatings deposited by co-sputtering. *Wear*, 254(11), 1084-1091. doi:10.1016/S0043-1648(03)00340-5
- Ohshita, Y., A. Ogura, A. Hoshino, S. Hihiro y H. Machida. (2000). Low-pressure chemical vapor deposition of TaCN films by pyrolysis of ethylamido-tantalum. *Journal of Crystal Growth*, 220 604-609.
- Oliver, W.C. y G.M. Pharr. (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* 7(6): 1564-1583.

- Oyama, S.T. (1996). The chemistry of transition metal carbides and nitrides. Blackie Academic and Professional. Glasgow. 533 p.
- Park, T.J., J. H. Kim, J.H. Jang, K.D. Na y C.S. Hwang, , C. S., Kim, J. H., Kim, G.-M., et al. (2007). Improved electrical performances of plasma-enhanced atomic layer deposited TaC_xN_y films by adopting Ar/H₂ plasma. Applied Physics Letters. 91, 252106, 1-3.
- Pierson, H.O. (1996). Handbook of refractory carbides and nitrides. Properties, characteristics, processing and applications. Noyes. Westwood, NJ. 360 p.
- Pierson, H.O. (1999). Handbook of Chemical Vapor Deposition. Principles, Technology and Applications. 2nd Ed. Noyes. Norwich, NY. 506 p.
- Ramírez Hernández, F. (2009). Síntesis y caracterización de recubrimientos duros de Mo(C,N) utilizando la técnica de pulverización catódica reactiva. Tesis Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Rosnagel, S. (2002). Sputtering and Sputter Deposition. En: K. Seshan (ed.). Handbook of Thin-film Deposition Processes and Techniques- Principles, Methods, Equipment and Applications. William Andrew. Noyes, Norwich, NY. 319-348 p.
- Scofield, J. H. (1976). Hartree-Slater sub shell photoionization cross-sections at 1254 and 1486 eV. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 8, 129-137.
- Shi, L., Yang, Z., Chen, L., y Qian, Y. (2005). Synthesis and characterization of nanocrystalline TaN. Solid State Communications, 133(2), 117–120. doi:10.1016/j.ssc.2004.10.004
- Shibutani, T., T. Tsuruga, Q. Yu y M. Shiratori. (2004). Evaluation of interface strength between thin films fabricated on a silicon substrate of mixed mode of fracture. Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems, 2004. IThERM '04. The Ninth Intersociety Conference on Thermal Phenomena, (2) 192-198. doi: 10.1109/ITHERM.2004.1318282.
- Shin, C.-S., D. Gall, P. Desjardins, A. Vailionis, H. Kim, I. Petrov y J. E. Greene. (1999). Growth and physical properties of epitaxial metastable cubic TaN (001). Applied Physics Letters, 75(24): 3808-3810p. doi:10.1063/1.125463.
- Shin, C.-S., Y.-W. Kim, D. Gall, J. E. Greene e I. Petrov. (2002). Phase composition and microstructure of polycrystalline and epitaxial TaN_x layers grown on oxidized Si(001) and MgO(001) by reactive magnetron sputter desposition. Thin solid films, 402. 172-182.
- Shirley, D. A. (1972). High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence band of gold. Physical Review B, 5(12): 4709-4714.
- Song, M.-K. y S.-W. Rhee. (2008). Phase Formation in the Tantalum Carbonitride Film Deposited with Atomic Layer Deposition Using Ammonia. Journal of The Electrochemical Society, 155(10): H823-H828.

- Soto, G. (2004). Spectroscopic characterization of TiCx films produced by pulsed laser deposition in CH4 environments. *Applied Surface Science*, 230(1-4):254–259.
- Soto, G., Samano, E. C., Machorro, R., y Farías, M. H. (2001). Study of composition and bonding character of CNx films. *Applied Surface Science*, 183, 246–258.
- Soto, G., de la Cruz, W., y Farías, M. H. (2004). XPS, AES, and EELS characterization of nitrogen-containing thin films. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 135(1), 27–39. doi:10.1016/j.elspec.2003.12.004.
- Soto, G., Silva, G., y Contreras, O. (2006). A study on the flexibility of the hot-filament configuration and its implementation for diamond, boron carbide and ternary alloys deposition. *Surface and Coatings Technology*, 201(6), 2733–2740. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.05.
- Terao, N. (1971). Structure of Tantalum Nitrides. *Japanese Journal of Applied Physics*, 10(2), 248–259.
- Tripathy, P. K. (2001). On the thermal decomposition of vanadium nitride. *Journal of Materials Chemistry*, 11, 1514–1518. doi:10.1039/b007792p.
- Valdez Núñez, K.P. (2009). Caracterización de propiedades mecánicas de películas delgadas de nitruro de tántalo sintetizadas por ablación láser. Tesis Maestría. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada.
- Wang, S.J., H.Y. Tsai, S.C. Sun y M.H. Shiao. (2001). Characterization of Sputtered Ta-C-N Film in the Cu/barrier/Si Contact System. *Journal of Electronic Materials*, 30(8): 917-924.
- Wilks, J. a., Magtoto, N. P., Kelber, J. a., y Arunachalam, V. (2007). Interfacial reactions during sputter deposition of Ta and TaN films on organosilicate glass: XPS and TEM results. *Applied Surface Science*, 253(14), 6176–6184. doi:10.1016/j.apsusc.2007.01.020
- Wu, Y., A. Kohn and M. Eizenberg. (2004). Structures of ultra-thin atomic-layer-deposited TaNx films. *Journal of Applied Physics*, 95(11), 6167. doi:10.1063/1.1711176
- Xie, Q., D. Deduytsche, J. Musschoot, R. L. V. Meirhaeghe, C. Detavernier, S.-F. Ding, y X.-P Qu. (2011). TaCN growth with PDMAT and H2/Ar plasma by plasma enhanced atomic layer deposition. *Microelectronic Engineering*, 88(5), 646–650. doi:10.1016/j.mee.2010.06.037
- Yang, Q., Lengauer, W., Koch, T., Scheerer, M., & Smid, I. (2000). Hardness and elastic properties of Ti(CxN1-x), Zr(CxN1-x) y Hf(CxN1-x). *Alloys and compounds*, 309, L5–L9.
- Zhongwen, L., G. Le, T. Guangze, M. Xinxin, S. Mingren y W. Liquin. (2011). Phase evolution of tantalum nitride and tantalum carbide films with PBII parameters. *Rare Metals* 30(2):142. doi: 10.1007/s12598-011-0213-9.

