UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Estudio de los mecanismos de crecimiento en función de las fases presentes y la evaluación de la microestructura en películas de Ta_xN_y obtenidas por deposición física en fase de vapor asistida por plasma

Milton David Serna Manrique

Universidad Nacional de Colombia sede Manizales

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Manizales, Colombia

2020

Estudio de los mecanismos de crecimiento en función de las fases presentes y la evaluación de la microestructura en películas de Ta_xN_y obtenidas por deposición física en fase de vapor asistida por plasma

Milton David Serna Manrique

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ciencias – Física

Directora:

Prof. Elisabeth Restrepo Parra

Codirector:

Dr. Daniel Escobar Rincón

Grupo de Investigación:

LABORATORIO DE FÍSICA DEL PLASMA

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Manizales, Colombia

2020

A mi familia

Agradecimientos

- A la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales y en particular a la facultad de ciencias exactas y naturales por el apoyo brindado durante este proceso, a mis directores Elisabeth Restrepo y Daniel Escobar, a todos mis colegas del laboratorio de física del plasma y a mis amigos que me acompañaron de una u otra forma en la realización de este trabajo.

Resumen

En esta tesis se realizó el estudio de los mecanismos de crecimiento de películas de nitruro de tantalio, mediante deposición en fase de vapor asistida por plasma, con base en el tipo de fases sintetizadas y las características microestructurales. Dichas características fueron obtenidas empleando la técnica de difracción de rayos X, la cual se usó para la determinación de las fases, por medio un proceso de identificación convencional que consiste en la descomposición de los picos de difracción. El análisis microestructural se hizo a partir del método de Williamson y Hall, con el fin de determinar el tamaño de dominio cristalino medio y el porcentaje de microdeformación. El parámetro para determinar la información sobre la orientación preferencial fue el coeficiente de textura relacionado en el método de Harris. Finalmente, con base en el análisis del parámetro de red se realizó un estudio del estado de tensión macroscópica desarrollado en las películas delgadas tanto por el proceso de síntesis como por las características de la interfaz película-sustrato. Dichos parámetros fueron relacionados con la composición de las capas con miras a determinar cuáles son los mecanismos de crecimiento que priman en el proceso de síntesis. Adicional a lo anterior se analizó la morfología superficial de los recubrimientos y se relacionó con los parámetros de estructura ya mencionados. Finalmente, y como estudio adicional, se evaluaron las muestras sintetizadas en función de su comportamiento frente a la corrosión.

Palabras clave: Nitruro de Tantalio, mecanismos de crecimiento, difracción de rayos X, microestructura, identificación de fases, textura, esfuerzos residuales.

Study of the growth mechanisms as a function of the phases present and the evaluation of the microstructure in TaxNy films obtained by physical deposition in the plasma-assisted vapor phase

Abstract

In this dissertation, the study of growth mechanisms in tantalum nitride thin films was realized. Samples were sintered through plasma-enhanced vapor deposition. The survey was based on crystalline phases and microstructure. These features were deduced by employing X-ray diffraction (XRD). This technique allowed us to determine the phases through a conventional identification process consisting in deconvolution of diffraction peaks. For calculating the average crystalline domain and micro deformation percent, a microstructural analysis was carried out by using Williamson-Hall method. Texture coefficient related to Harris method was the parameter for determining information about crystallographic preferential planes. Based on the cell parameter, we made a study about the macroscopic tension state that appeared in the thin films, due to synthesis process and atomic behavior close to substrate-film interface. All the parameters were related with layer compositions in order to determine which were the main growth mechanisms during the synthesis process. Also, superficial morphology was analyzed and related with structural parameters mentioned before. Finally, obtained samples were evaluated like a function of their behavior into a corrosive environment.

Keywords: Tantalum nitride, growth mechanisms, X-ray diffraction, microstructure, phase identification, texture, residual stress.

Contenido

Introducción **7**
Introducción y motivación 7
Objetivos. 13
Objetivo general 13
Objetivos específicos 13
Bibliografía 14

1. Capítulo 1: Marco teórico **17**
1.1. Estructura de películas 17
1.2. Material de estudio: Nitruro de tantalio 19
1.3. Técnica de producción de las películas delgadas 23
1.4. Magnetrón sputtering DC reactivo 27
1.5. Difracción de rayos-X (XRD) 29
1.5.1. Ejes cristalográficos, red reciproca y ley de Bragg 29
1.5.2. Contribuciones de imperfecciones cristalinas en la difracción 31
1.5.3. Método de Williamson-Hall 33
1.5.4. Las 14 redes de Bravais 34
1.5.5. Coeficiente de textura 36
1.6. Microscopía de fuerza atómica 36
1.7. Evaluación de la resistencia a la corrosión 38
1.7.1. Polarización potenciodinámica 38
1.7.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica 39
1.8. Bibliografía 41

2. Capítulo 2: Detalle experimental 46

2.1. Síntesis de las películas 46

2.2. Análisis de fase y microestructura – difracción de rayos X 47

2.3. Análisis morfológico: Microscopía de fuerza atómica 48

2.4. Evaluación de la resistencia a la corrosión – medidas electroquímicas ... 49

Capítulo 3: Análisis de resultados 51

3.1. Difracción de rayos-X (XRD) 51

3.1.1. Análisis de fases 51

3.1.2. Análisis microestructural y de textura 54

3.2. Microscopía de fuerza atómica (AFM) 58

3.3. Análisis de corrosión 64

3.3.1. Polarización potenciodinámica 64

3.3.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) 66

3.4. Conclusiones 68

3.5. Trabajos futuros 68

3.6. Bibliografía 70

A. Anexo: APÉNDICE: 74

Índice de figuras

Figura 1.1 SZM para la microestructura de las películas en función de la temperatura reducida (T/T_{fus}) para diferentes presiones de sputtering [2], [3]. 18
Figura 1.2 Clasificación de los elementos que forman nitruros. Se resaltan en negrita los elementos que forman nitruros refractarios [1] 19
Figura 1.3 Esquema general de la técnica de sputtering. 24
Figura 1.4 Comportamiento de histéresis de la pulverización catódica de gas reactivo [21] 29
Figura 1.5 Relacionesiones implicadas en la representación vectorial de la ley de Bragg. 31
Figura 1.6 Regímenes de operación de los modos de AFM intermitente y de no contacto [39] 37
Figura 1.7 Esquema generalizado de operación de los modos de AFM de no contacto y de contacto intermitente [39] 38
Figura 1.8 Diagramas típicos de bode (a) Módulo de la impedancia y (b) ángulo de fase 40
Figura 2.1 Magnetrón sputtering DC del Laboratorio de Física del Plasma. 46
Figura 2.2 Difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance. 48
Figura 2.3 Microscopio de barrido por sonda (SPM). 49
Figura 3.1 Patrones de difracción de rayos-X (XRD) de películas de TaN depositadas a diferentes potencias de crecimiento: a) 120, b) 150, c) 160, d) 170, e) 180, f) 190, g) 200, h) 210 e i) 220 W. 52
Figura 3.2 a) Distancias interplanares obtenidas a partir de la ley de Bragg, y calculadas para las reflexiones (111) (en círculos), y (200) (en triángulos). b) Parámetros de red obtenidos de los diagramas XRD. 53
Figura 3.3 Tamaño de cristalito y microdeformaciones calculados a partir del método de Williamson-Hall [12]. 54
Figura 3.4 Coeficientes de textura calculados de las intensidades de los picos para las diferentes muestras. 56
Figura 3.5 Imagen AFM en proyección isométrica del perfil de espesor de la muestra sinterizada a 210 W. 58

Figura 3.6 a). Micrografía de $5 \times 5\mu m$ utilizada para obtener los valores de la rugosidad Rq (Rms) y b). Micrografía de $1 \times 1\mu m$ utilizada para obtener los valores de los tamaños de granos 59
Figura 3.7 Micrografías 2D de $5 \times 5\mu m$ y 3D de las micrografías de $1 \times 1\mu m$ de la superficie de las películas crecidas a diferentes potencias a) 120W, b) 150W, c) 160W, d) 170W, e) 180W, f) 190W, g) 200W, h) 210W e i) 220W. 62
Figura 3.8 Tamaño de grano para diferentes potencias de síntesis. 63
Figura 3.9 Polarización potenciodinámica para todas las muestras. 65
Figura 3-10 a) Módulo de fase en función de la frecuencia, (b) Ángulo de fase en función de la frecuencia. 67

Índice de tablas

Tabla 1-1 Fases y estructuras cristalinas conocidas de TaN [4], [5], [6], [7]..... 21
Tabla 1-2 Los siete sistemas cristalinos y las respectivas redes de Bravais..... 35
Tabla 2-1 Variación de la potencia de síntesis de TaN. 47
Tabla 3-1 Espesores de las películas de TaN sintetizadas a diferentes potencias 59
Tabla 3-2 Rugosidad Rq (Rms) de las películas de TaN sintetizadas por medio de la técnica magnetrón sputtering..... 60
Tabla 3-3 Tamaños de grano de las muestras de TaN crecidas a diferentes potencias. .. 63
Tabla 3-4 Variables obtenidas de un experimento de polarización. 66

Introducción y generalidades

Introducción y motivación

A través de la historia, los materiales han jugado un papel muy importante en el desarrollo y evolución de las sociedades, dependiendo de la capacidad de las mismas para producirlos y modificarlos de acuerdo a sus necesidades. Tan solo hace algunos siglos se empezó a comprender la relación de la estructura de los materiales y sus propiedades, y desde entonces, se ha logrado tecnificar la labor de creación y modificación, convenientemente, para tratar de obtener características particulares que permitan utilizarlos de forma específica en múltiples áreas de la ciencia y la ingeniería. De esta forma, la investigación en el área de los materiales se ha convertido en una disciplina indispensable para suplir las necesidades científicas e industriales de la sociedad moderna, disciplina que en las últimas décadas se ha venido refinando en alto grado gracias al avance de la ciencia, que ha permitido tener un mayor y mejor entendimiento de la estructura y propiedades de los materiales. En la actualidad son grandes los retos que se tienen para el desarrollo tecnológico en el campo de la ciencia e ingeniería de los materiales pues

el hallazgo de nuevos materiales y su comprensión, se traducen en enormes beneficios como la reducción de costos, la mejora en la calidad de los productos, una mayor eficiencia en procesos, entre otros, que conllevan a un crecimiento más efectivo de una sociedad [1], [2].

Como ya es bien conocido, los materiales en forma de película delgada tienen propiedades físicas apreciablemente distintas a las encontradas en los materiales en volumen y por lo tanto exhiben un comportamiento diferente. Esto se debe a una mayor cantidad de defectos, mayores tensiones internas (debidas a desajustes en la acomodación de los granos), menor tamaño de grano (limitado por el espesor) y, mayor cantidad de impurezas. En consecuencia, en los últimos años la ciencia y tecnología de los recubrimientos ha tenido un destacado crecimiento, posicionándose como una de las más importantes áreas de investigación en el campo de los materiales, siendo la reducción de costos, y una amplia gama de aplicaciones en la industria de alimentos, electrónica y microelectrónica, metalmecánica, aeronáutica y, biociencia, por ejemplo, las principales motivaciones. Propiedades como la dureza, magnetización, resistencia eléctrica y resistencia a la corrosión, entre otras, son estudiadas en diferentes tipos de recubrimientos (por ejemplo, películas delgadas con presencia de elementos como silicio, germanio e indio, presentan propiedades semiconductoras).

La química del estado sólido de los nitruros de metales de transición (MT) es distinta a la química de los óxidos correspondientes. La química del nitruro, durante mucho tiempo, fue un área de investigación ciertamente descuidada. Sin embargo, la creciente demanda de aplicaciones ha motivado la realización de investigaciones, cuyo efecto ha sido el aumento considerable de la cantidad de compuestos de nitruros ya reportados [3]. Aun así, el número de materiales de compuestos de nitruro sigue siendo limitado en relación con el de los óxidos [3]–[5].

En la síntesis de películas delgadas, es bien conocido que la introducción de átomos más pequeños en sitios intersticiales de metales de transición genera estructuras de empaquetamiento compacto. Dichas estructuras producen cambios

muy grandes en las propiedades físicas del compuesto con respecto a las del metal; por ejemplo, se genera un aumento de la temperatura de fusión hasta casi 4000 K en algunos carburos binarios de MT. Los nitruros, carburos y boruros de metales de transición (NMT, CMT y BMT) han sido ampliamente estudiados debido a sus diversas propiedades mecánicas y físicas, que conllevan a un gran potencial para innumerables aplicaciones de vital importancia. Propiedades mecánicas como alta dureza y de estabilidad térmica como el alto punto de fusión, los clasifican como materiales refractarios. La alta resistencia al desgaste y fricción, y la resistencia a la corrosión, hacen que sean compuestos muy importantes en aplicaciones para recubrimientos protectores de estructuras (que por lo general son de acero), herramientas de corte y reconstrucción de piezas desgastadas [6]–[16]. Asimismo, estos compuestos tienen una excelente conductividad eléctrica y térmica (incluso algunos nitruros pueden presentar propiedades superconductoras dependiendo de la forma de sintetizarlos), alta estabilidad química, baja difusión, y adecuada adherencia. Los nitruros de los metales del grupo del platino (Pt, Ir, Os, Ru Rh, Pd) llaman la atención, debido a sus propiedades similares como catalizadores, resistencia al desgaste y al ataque químico, y muy buena resistencia a altas temperaturas; en particular, los nitruros de Pt, Ir y Os son materiales potencialmente súper duros, con grandes módulos de compresibilidad, dentro del intervalo de 350 a 410 GPa. Estos hechos despiertan el entusiasmo en la investigación para numerosas aplicaciones tecnológicas [8], [16]

Dentro de los nitruros y carburos de metales de transición, se destacan los compuestos binarios (y en algunos casos compuestos ternarios) a base principalmente de titanio, zirconio y tungsteno, debido a su combinación de excelentes propiedades mecánicas con otras cualidades como estabilidad térmica, inercia química y resistencia eléctrica [17] [18]; que los hacen idóneos para emplearlos bajo diversas condiciones de operación severas y, además, porque son materiales relativamente fáciles de sinterizar. Dichos materiales son el fruto de cuantiosos esfuerzos realizados para encontrar materiales duros y resistentes que suplan la creciente demanda que se ha venido presentando en las últimas décadas.

A diferencia de estos nitruros, el nitruro de tantalio (TaN) ha captado menos la atención como recubrimiento duro, debido probablemente, a su elevado costo y a la dificultad para lograr una síntesis exitosa [19]; además, el TaN muestra una gran variedad de fases cristalinas cúbicas, hexagonales, tetragonales y ortorrómbicas, que ocasionan múltiples cambios en sus propiedades [20], [21]. Sin embargo, el nitruro de tantalio ha despertado un gran interés recientemente como recubrimiento protector debido a sus excelentes propiedades como buena resistencia al desgaste y corrosión, super dureza, alta resistencia y tenacidad (incluso a altas temperaturas), alta estabilidad térmica y gran conductividad térmica [19], [[22], [23]. Estas propiedades lo posicionan como un gran candidato para distintas aplicaciones tales como barreras de difusión, circuitos integrados basados en silicio, microprocesadores de alto rendimiento y en una gran variedad de aplicaciones biomédicas, (pues estudios han mostrado que estos recubrimientos tienen una mejor histocompatibilidad y hemocompatibilidad que aleaciones biomédicas tradicionalmente utilizadas [24]), entre otras. Estas propiedades dependen íntimamente de las características composicionales, estructurales y morfológicas; dichas características, en películas delgadas, dependen de la forma en que se sintetizan [25], [26]. En las técnicas de deposición asistidas por plasma pueden presentarse distintos eventos como resultado de la interacción plasma-material durante el transporte de las especies creadas y que se dirigen al sustrato, tales como excitaciones, ionizaciones, disociación de los gases por impacto electrónico, activación de reacciones químicas entre el material evaporado y el plasma y aumento de la energía de los iones [27]. En las primeras fases o momentos de crecimiento de películas delgadas, acontecen, a nivel microscópico, una serie de etapas con mecanismos complejos como lo son la llegada e incorporación de átomos a la superficie a recubrir, adsorción y posterior difusión, nucleación y crecimiento de núcleos para finalmente formar la capa. Cada etapa depende de forma individual de la anterior y de los parámetros de síntesis. La forma en que acontezcan estas etapas, determina en gran medida la composición, microestructura y morfología de las películas sintetizadas, por ejemplo, cambios en

el parámetro de red, tamaño de grano, orientación cristalina preferencial, cambios en la densidad de nucleación en las primeras etapas de crecimiento de la película, cambios en la densidad, cambios en la topografía de la superficie, entre otros [27] y, por lo tanto sus propiedades (dicho de otra forma, las propiedades que pueda tener un material están profundamente ligadas su microestructura y ésta, a su vez, depende íntimamente de la técnica de deposición y los parámetros empleados para ejecutar el proceso). En virtud de lo anterior, en los últimos años la investigación tanto teórica como experimental sobre la caracterización microestructural de películas delgadas y su relación con las propiedades ha cobrado gran importancia convirtiéndose en el corazón de las disciplinas implicadas en la ciencia e ingeniería de los materiales. El entendimiento de cómo controlar eficientemente factores microestructurales como orientación cristalográfica, control de fallas en las fronteras, interacciones en las fronteras y defectos en la red entre otros, potencia ciertas propiedades que conducen a un mejor desempeño en ciertas aplicaciones.

Desde un enfoque teórico, se ha hecho uso de las teorías clásicas de nucleación para estudiar los mecanismos de crecimiento, donde se estudia la transformación de estructuras debido a cambios de energías, velocidad de nucleación y crecimiento, y las condiciones de la superficie a recubrir. Sin embargo, estas teorías son muy complejas y los datos obtenidos no concuerdan con exactitud con los datos experimentales debido a que, por ejemplo, ciertas variables tenidas en cuenta están en función de parámetros de los cuales no se tiene un conocimiento real de su valor. Algunos investigadores insinúan que dichas diferencias entre datos experimentales y teóricos se deben a que aún no se tiene un modelo adecuado para la formación de los núcleos [28].

Desde el punto de vista experimental, existen destacadas técnicas de caracterización microestructural tales como la difracción de rayos x (X-ray Diffraction XRD), microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy TEM), microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy SEM) entre otras, que permiten determinar factores como el tamaño de cristalito, su forma

y distribución, así como la concentración y distribución de defectos cristalinos. En particular, la técnica XRD es una técnica muy usada en la actualidad por medio de la cual, se efectúa un análisis de las características de los perfiles de difracción, mediante modelos que relacionan la forma, intensidad, posición y ensanchamiento de los picos con información de tamaño de los dominios coherentes de difracción (o tamaño de cristalito), y presencia de defectos cristalinos. A pesar de que el conocimiento del control de factores microestructurales debería ser tema de gran importancia y estudio, para el nitruro de tantalio se observa una sesgada tendencia a simplemente lograr una síntesis exitosa del material y examinar de manera muy superficial la microestructura, enfocando los estudios en las propiedades más importantes para aplicaciones. Peor aún, hay un gran desconocimiento, debido a la escasa investigación, de los mecanismos de crecimiento involucrados durante la síntesis (en general para todos los materiales); en consecuencia, en este trabajo se realiza un estudio de las fases presentes y la microestructura de películas delgadas de nitruro de tantalio mediante la técnica de magnetrón sputtering DC reactivo para entender los mecanismos de crecimiento de este material.

Objetivos.

Objetivo general

Identificar los mecanismos de crecimiento en función de las fases presentes y la microestructura de películas delgadas de Ta_xN_y obtenidas por evaporación física en fase de vapor asistida por plasma.

Objetivos específicos

- Determinar las diferentes fases cristalinas presentes en las películas de Ta_xN_y, de los a difractogramas XRD.
- Determinar el tamaño de dominio cristalino y la microdeformación en las películas delgadas de Ta_xN_y.
- Caracterizar la orientación preferencial de las fases presentes en las películas de Ta_xN_y.
- Determinar parámetros de estado de esfuerzo macroscópico presentes en las películas de Ta_xN_y.
- Correlacionar los parámetros microestructurales, de orientación preferencial y de esfuerzo con los mecanismos de crecimiento de las películas de Ta_xN_y.

Bibliografía

[1] J. William D . C allister, “Ciencia e Ingeniería de los Materiales W I L L I k M D . C A L L I S T E R , J r,” *Univ. Utah.*, 2012.

[2] C. Mijangos and J. S. M. S, *Nuevos materiales en la ssociedad del siglo XXI*. 2018.

[3] A. Salamat, A. L. Hector, P. Kroll, and P. F. McMillan, “Nitrogen-rich transition metal nitrides,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 257, no. 13–14, pp. 2063–2072, 2013, doi: 10.1016/j.ccr.2013.01.010.

[4] C. L. Au, W. A. Anderson, D. A. Schmitz, J. C. Flassayer, and F. M. Collins, “Stability of Tantalum Nitride Thin Film Resistors,” *J. Mater. Res.*, vol. 5, no. 6, pp. 1224–1232, 1990, doi: 10.1557/JMR.1990.1224.

[5] R. Marchand, F. Tessier, and F. J. DiSalvo, “New routes to transition metal nitrides: Preparation and characterization of new phases,” *J. Mater. Chem.*, vol. 9, no. 1, pp. 297–304, 1999, doi: 10.1039/a805315d.

[6] B. Mondal, S. Bhattacharya, and S. Ghosh, “Heterometallic boride clusters of group 6 and 9 transition metals,” *J. Organomet. Chem.*, vol. 819, pp. 147–154, 2016, doi: 10.1016/j.jorganchem.2016.06.027.

[7] S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, and H. Du, “Effect of sputtering power on the nucleation and growth of Cu films deposited by magnetron sputtering,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 167, no. 2–3, pp. 113–119, 2003, doi: 10.1016/S0257-8972(02)00903-9.

[8] N, r. Mody, R. Q. Hwang, “Residual Stress Effects On The Fracture Of Tantalum Nitride Films,” *Mater. Res. Soc.*, vol. 458, no. 3, pp. 295–316, 1997.

[9] R. S. Ningthoujam and N. S. Gajbhiye, “Synthesis, electron transport properties of transition metal nitrides and applications,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 70, pp. 50–154, 2015, doi: 10.1016/j.pmatsci.2014.11.004.

[10] K. Hohmuth, B. Rauschenbach, A. Kolitsch, and E. Richter, “Formation of compounds by metalloid ion implantation in iron,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res.*, vol. 209–210, no. PART 1, pp. 249–257, 1983, doi: 10.1016/0167-5087(83)90808-6.

[11] W. G. Fahrenholtz and G. E. Hilmas, “Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environments,” *Scr. Mater.*, vol. 129, pp. 94–99, 2017, doi: 10.1016/j.scriptamat.2016.10.018.

[12] T. J. Prior, D. A. Headspith, and M. G. Francesconi, “Modification of the anion sublattice in metal nitrides,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 257, no. 13–14, pp. 1970–1977, 2013, doi: 10.1016/j.ccr.2013.01.033.

[13] C. Bhattacharya, “Effect of shock on transition metal carbides and nitrides {MC/N (M = Zr, Nb, Ta, Ti)},” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 127, pp. 85–95, 2017, doi: 10.1016/j.commatsci.2016.10.010.

[14] P. Pande, P. G. Rasmussen, and L. T. Thompson, “Charge storage on nanostructured early transition metal nitrides and carbides,” *J. Power Sources*, vol. 207, pp. 212–215, 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.01.028.

[15] D. Wang *et al.*, “First-Principles Calculations of Ti2N and Ti2NT2 (T = O, F, OH) Monolayers as Potential Anode Materials for Lithium-Ion Batteries and Beyond,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 24, pp. 13025–13034, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b03057.

[16] E. Gregoryanz *et al.*, “Synthesis and characterization of a binary noble metal nitride,” *Nat. Mater.*, vol. 3, no. 5, pp. 294–297, 2004, doi: 10.1038/nmat1115.

[17] R. F. Zhang, S. H. Sheng, and S. Veprek, “Origin of different plastic resistance of transition metal nitrides and carbides: Stiffer yet softer,” *Scr. Mater.*, vol. 68, no. 12, pp. 913–916, 2013, doi: 10.1016/j.scriptamat.2013.01.040.

[18] M. Ohring, “Materials science of thin films,” *Antimicrob. Agents Chemother.*, vol. 58, no. 12, pp. 7250–7257, Dec. 2014, doi: 10.1016/B978-0-12-524975-1.X5000-9.

[19] X. Liu, G. J. Ma, G. Sun, Y. P. Duan, and S. H. Liu, “Effect of deposition and annealing temperature on mechanical properties of TaN film,” *Appl. Surf. Sci.*,

vol. 258, no. 3, pp. 1033–1037, 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.08.116.

[20] C. S. Shin, Y. W. Kim, D. Gall, J. E. Greene, and I. Petrov, “Phase composition and microstructure of polycrystalline and epitaxial TaNx layers grown on oxidized Si(001) and MgO(001) by reactive magnetron sputter deposition,” *Thin Solid Films*, vol. 402, no. 1–2, pp. 172–182, 2002, doi: 10.1016/S0040-6090(01)01618-2.

[21] C. Stampfl and A. J. Freeman, “Stable and metastable structures of the multiphase tantalum nitride system,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 71, no. 2, pp. 4–8, 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.71.024111.

[22] M. Nikravesh, G. H. Akbari, and A. Poladi, “A comprehensive study on the surface tribology of Ta thin film using molecular dynamics simulation: The effect of TaN interlayer, power and temperature,” *Tribol. Int.*, vol. 105, no. August 2016, pp. 185–192, 2017, doi: 10.1016/j.triboint.2016.10.010.

[23] E. Liu, G. Jin, X. Cui, Q. Xiao, and T. Shao, “Effect of gas pressure on the mechanical properties of sputtered tan films,” *Phys. Procedia*, vol. 50, no. October 2012, pp. 438–441, 2013, doi: 10.1016/j.phpro.2013.11.068.

[24] Y. X. Leng *et al.*, “Biomedical properties of tantalum nitride films synthesized by reactive magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 398, no. 399, pp. 471–475, 2001, doi: 10.1016/S0040-6090(01)01448-1.

[25] J. A. Thornton, “Influence of Apparatus Geometry and Deposition Conditions on the Structure and Topography of Thick Sputtered Coatings.,” *J Vac Sci Technol*, vol. 11, no. 4, pp. 666–670, 1974, doi: 10.1116/1.1312732.

[26] J. A. Thornton, “High rate thick film growth,” *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 7, p. 239, 1977, doi: 1977.7:239-260.

[27] D. Esteban, “Propiedades estructurales , eléctricas y mecánicas de películas delgadas obtenidas por métodos de evaporación asistidos por plasma,” 1997.

[28] H. I. Aaronson, “Atomic mechanisms of diffusional nucleation and growth and comparisons with their counterparts in shear transformations,” *Metall. Trans. A*, vol. 24, no. 2, pp. 241–276, 1993, doi: 10.1007/bf02657313.

1. Capítulo 1: Marco teórico

1.1. Estructura de películas

En la fabricación de películas delgadas, es tema de preocupación poder controlar factores como tamaño de grano, morfología y cristalinidad, debido a que son determinantes en las propiedades de los materiales. Dichos factores están influenciados por las primeras etapas de crecimiento como difusión nucleación y coalescencia. Los granos de película inicialmente nucleados proporcionan la plantilla que a menudo programa la evolución de la estructura de grano completamente desarrollada.

Para evaluar la influencia de las variables de deposición en las características estructurales de películas delgadas es muy usada una representación en términos de diagramas de zonas de estructuras ($SZDs$ por sus siglas en inglés). Para películas fabricadas por evaporación o condensación, hay que tener en cuenta que la condensación del vapor involucra átomos incidentes que se convierten en adatomos unidos que posteriormente se difunden sobre la superficie de la película hasta que se desorben o, más probablemente, quedan atrapados en sitios de red de baja energía. Finalmente, los átomos incorporados alcanzan su posición de equilibrio en la red mediante un movimiento difusor a granel. Este proceso atómico involucra cuatro procesos básicos: sombreado, difusión superficial, difusión masiva y desorción. Los tres últimos se cuantifican por las energías características de activación por difusión y sublimación, cuyas magnitudes se escalan directamente con el punto de fusión (TM) del condensado. El dominio de uno o más de estos cuatro procesos en función de la temperatura del sustrato, Ts, se manifiesta por

diferentes morfologías estructurales. Esta es la base de los modelos de zona de estructura (SZMs). En particular para películas pulverizadas, el SZM se propone un esquema de 4 zonas (ver figura 1.1), donde se muestra el efecto de los procesos físicos individuales sobre la estructura y cómo dependen de la temperatura del sustrato, que es la variable que siempre estará presente, pero además la presión inerte del gas de pulverización catódica (P), una nueva variable que se ha introducido, pues afecta la microestructura de la película a través de varios mecanismos indirectos [1].

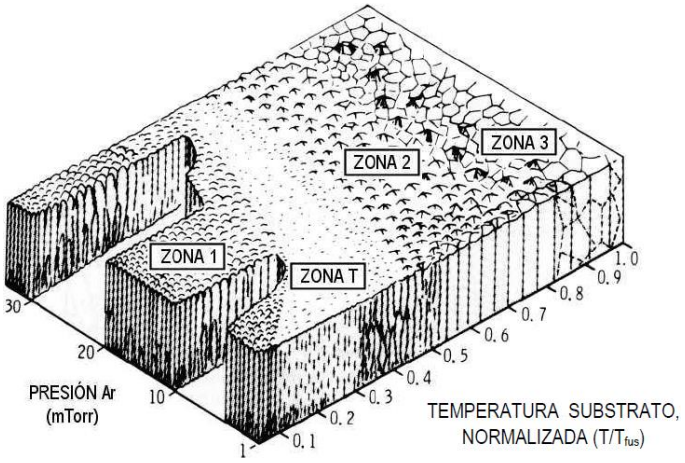


Figura 1.1. SZM para la microestructura de las películas en función de la temperatura reducida (T/T_{fus}) para diferentes presiones de sputtering [2], [3].

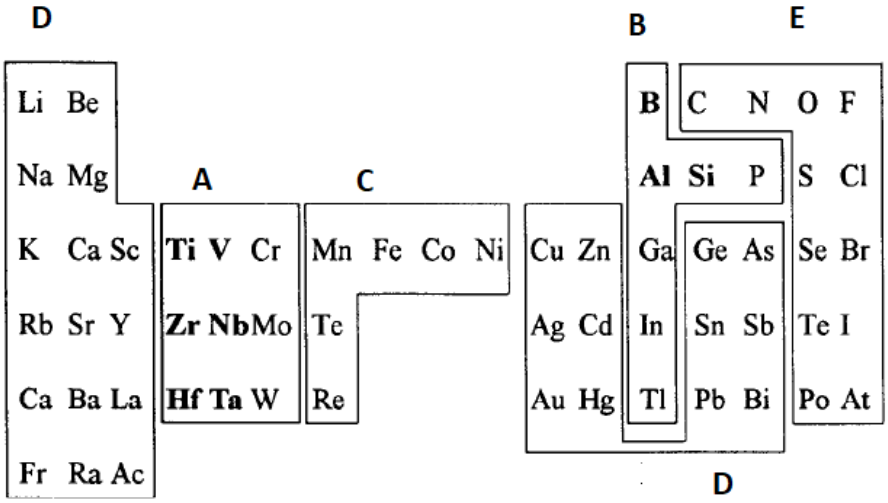
Ahora, analizando el crecimiento de grano en películas y sabiendo que cuando un sólido se calienta, los granos crecen, la velocidad de movimiento del límite de grano depende de su radio de curvatura (R), pero el límite se mueve cuando los átomos saltan a través de la interfaz entre los granos en un esfuerzo por reducir la energía libre de Gibbs por unidad de área (γ_{GB}). Así, el cambio de R en el tiempo está vinculado con la densidad de energía media que reside en los átomos ubicados en las superficies, interfaces y límites de grano (GBs). Las diferencias de energía libre en la superficie con respecto a los niveles promedio en toda la película sirven como la fuerza impulsora para el crecimiento del grano. La cantidad M se define como la movilidad y representa los factores cinéticos atómicos implicados en la migración

de GBs. Los orígenes de la textura de la película se pueden imaginar porque la minimización de la energía total de la película hará que los granos selectivos se encojan o expandan.

1.2. Material de estudio: Nitruro de tantalio

En la formación de nitruros, juegan un papel esencial la diferencia en la electronegatividad entre el nitrógeno y el otro elemento, el tamaño de los átomos y las características del enlace. En función de su estructura electrónica y características de unión, los nitruros se clasifican en 5 grupos:

1) Nitruros intersticiales
2) Nitruros covalentes
3) Nitruros intermedios
4) Nitruros salinos
5) Nitruros volátiles (formadores de moléculas)



A = Nitruros intersticiales
B = Nitruros covalentes
C = Nitruros intermedios
D = Nitruros salinos
E = Nitruros volátiles (formadores de moléculas)

Figura 1.2 Clasificación de los elementos que forman nitruros. Se resaltan en negrita los elementos que forman nitruros refractarios [4]

El TaN se clasifica entonces como un nitruro intersticial y además refractario (es decir un material con elevado punto de fusión y alto grado de estabilidad química) dado que la diferencia de electronegatividad entre el nitrógeno y el tantalio es grande (después del oxígeno y el flúor, el nitrógeno presenta una electronegatividad más grande que cualquier otro elemento), así como la diferencia de sus radios atómicos (N=0.074nm, Ta=0.1457nm) de modo que los átomos de nitrógeno pueden acomodarse fácilmente en los intersticios de la red del tantalio (el acomodamiento tiene lugar en los sitios octaédricos debido a que los tetraédricos son demasiado pequeños para la acomodación). Además, entre el nitrógeno y los metales intersticiales (como lo es el tantalio) se forman combinaciones de enlaces iónicos y covalentes dándole al compuesto características metálicas como alta conductividad eléctrica y térmica y además estos compuestos tienen propiedades como altos puntos de fusión y alta dureza, son químicamente inertes y cumplen con los criterios refractarios. El TaN es un material susceptible a las pequeñas cantidades de impurezas, particularmente el oxígeno, que predisponen una distorsión de la estructura.

Debido a que los nitruros intersticiales además de permitir vacantes no metálicas como el nitrógeno, también toleran vacantes metálicas, y por esta razón, es difícil en ocasiones identificar con certeza su estructura. Las estructuras y fases conocidas para el TaN se pueden resumir en la tabla 1.1

Tabla 1-1 Fases y estructuras cristalinas conocidas de TaN [4], [5], [6], [7]

Fase	***estructura***	***Parámetro de red***	***Grupo espacial***
$TaN_{0.04}$	bcc	$a = 10.09$ Å	–
$TaN_{0.1}$	bcc	$a = 3.37$ Å	$Im3m$
$TaN_{0.8}$	hex	$a = 2.93$ Å, $c = 2.86$ Å	$P-6m2$
$\epsilon - TaN$	hex	$a = 5.19$ Å, $c = 2.90$ Å	$P6/mmc$
$\delta - TaN$	fcc	$a = 4.33$ Å	$Fm3m$
$\gamma - Ta_2N$	hex	$a = 3.04$ Å, $c = 4.91$ Å	$P63/mmc$
Ta_3N_5	ort	$a = 3.89$Å, $b = 10.26$Å, $c = 10.26$Å	$Cmcm$
Ta_4N_5	$tetr$	$a = 6.83$ Å, $c = 4.27$ Å	$I4/m$
Ta_5N_6	hcp	$a = 5.17$ Å, $c = 10.30$ Å	$P63/mmc$
$Ta_6N_{2.57}$	hex	$a = 5.29$ Å, $c = 4.92$ Å	$P-31m$
Ta_4N	ort	$a = 5.16$ Å, $b = 3.11$ Å, $c = 9.94$ Å	–
$Ta_6N_{2.5}$	ort	–	–
$\theta - TaN$	hcp	–	–

Para el nitruro de tantalio se reportan en la literatura varias técnicas de síntesis tales como sistema de plasma autoionizado [8], laser pulsado [9]-[10], evaporación por haz de electrones [11], deposición por capas atómicas (ALD por sus siglas en inglés) [12], [13], sputtering reactivo DC / RF [14],[15],[16],[17] entre otras. En cuanto al estudio de fases y microestructura, son relativamente pocos los reportes realizados hasta el momento, además de que dichos estudios no son profundos y sistemáticos. Song Xu et al. (2016) reporta el crecimiento de recubrimientos de TaN con cambios de fase de $\gamma - Ta_2N$ a $\delta - TaN$ a medida que aumenta el contenido de nitrógeno en la síntesis, destacando entre sus resultados estructuras uniformes y

películas bien adheridas a los sustratos, sin poros o cavidades visibles; además, el recubrimiento de Ta_2N muestra un patrón estructural estriado a lo largo de la dirección de crecimiento, compuesto por granos equiaxiales. Por su parte, Wei-Lin Wang et. al, reportan crecimiento de películas de TaN casi amorfas cuando los contenidos de nitrógeno son muy bajos, evidentemente, el aumento en la concentración de nitrógeno en la película es beneficioso para una mejor cristalización. En este mismo orden de ideas, en otro trabajo [18] se observó que, con la variación de nitrógeno, pueden identificarse diferentes fases cristalográficas dominantes como Ta_4N, $\delta - TaN$, y Ta_3N_5 y además la presencia de algunas otras fases cristalinas más débiles. Hallazgos similares son reportados por S. Chaudhuri et al. [10]. En un estudio del estrés residual en función de la presión y la potencia de crecimiento de nitruro de tantalio [17] se halló que el esfuerzo residual comienza como un esfuerzo compresivo a bajas presiones de pulverización y cambia significativamente al estado tensil a medida que la presión aumenta, además, el efecto de la potencia de emisión sobre el grado de tensión residual en las películas es significativamente mayor en la región de estado de tracción (tensil). En las regiones de tensión de compresión, el aumento de la potencia produce un ligero cambio en la tensión residual de las películas. En el trabajo citado no se hace un estudio de las fases presentes en las películas obtenidas. La investigación del material nitruro de tantalio es poco amplia comparada con otros materiales, además, es de notar que los estudios más juiciosos se centran en evaluar las propiedades sin cuestionarse mucho sobre su microestructura y parámetros a controlar para obtener una deseada. Por esto es importante ampliar la investigación sobre estos aspectos para descifrar como controlar de manera efectiva los parámetros de deposición y así obtener materiales con microestructuras deseadas con propiedades específicas que permitan mayor eficiencia en aplicaciones particulares.

1.3. Técnica de producción de las películas delgadas

La pulverización catódica (o sputtering) es una técnica de deposición de recubrimientos clasificada dentro de los procesos de deposición física en fase vapor asistida por plasma (PAPVD). Está basada en un bombardeo intenso de un material de deposición o blanco (también conocido como cátodo ya que está conectado al lado negativo de la fuente de alimentación de corriente continua) por iones producidos en una descarga eléctrica (de baja corriente y alto voltaje) en forma de plasma.

Aunque no se conoce el mecanismo exacto, si se pueden comprender los procesos que tienen lugar durante el proceso. Si en el proceso de descarga, la masa del ion es menor a la masa del átomo de la superficie, la colisión entre el ion y el átomo se considera una colisión binaria (los átomos vecinos no intervienen en esta colisión). Habitualmente el ion incide en el blanco en dirección perpendicular a la superficie y así, la colisión es frontal y el ion se refleja hacia atrás mientras que el átomo de la superficie es empujado hacia atrás hacia el interior de la superficie. Si la masa del ion es mayor que la del átomo, al producirse la colisión, tanto el átomo como el ion se mueven hacia el interior de la superficie con una energía menor que la energía primaria del ion incidente pero mayor que las energías de la red superficial y entonces puede existir la probabilidad de producirse el desprendimiento de algunos átomos por colisiones secundarias. En cualquiera de los casos, los iones deben tener una energía suficientemente elevada, de tal manera que su interacción con la superficie del blanco pueda hacer que los átomos de la superficie sean arrancados para pasar a fase vapor. En el proceso de bombardeo de los iones, se produce, además de la pulverización del blanco, la emisión de electrones secundarios que son acelerados hacia el plasma. Dichos electrones tienen una energía suficiente para producir más iones mediante procesos de ionización en cascada por impacto con los átomos del gas, compensando la perdida de carga producida por colisiones; en este punto la descarga es automantenida. Comúnmente se utiliza como gas de descarga, un gas de masa elevada (por

cuestiones de costo dicho gas casi siempre es argón) con el fin de aumentar la tasa de pulverización del blanco. Las especies pulverizadas se depositan en sustratos que pueden estar ubicados en el ánodo o simplemente frente al blanco. El ánodo, en general es de acero inoxidable y por seguridad está conectado al potencial de tierra al igual que la cámara de vacío.

Cerca de la superficie, tanto del blanco como del sustrato, ocurren fenómenos simultáneos responsables de las propiedades finales de las películas tales como expulsión de átomos neutros, compuestos o especies fragmentadas; emisión de electrones secundarios (es poco probable que esto ocurra pero no se debe despreciar este fenómeno porque es responsable de calentamiento del sustrato); expulsión de iones secundarios positiva o negativamente y cuyo efecto también es el calentamiento del sustrato; incremento de la temperatura y emisión de radiación; reacciones químicas y de disociación, y, implantación, difusión en estado sólido y cambios cristalográficos . En la figura 1.2 se muestra un esquema de los elementos básicos de un sistema de deposición de sputtering.

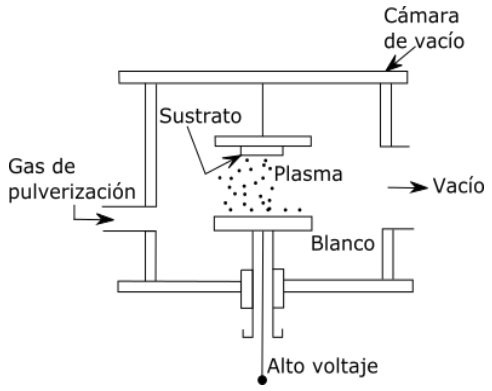


Figura 1.3 Esquema general de la técnica de sputtering [19].

Las etapas del proceso de sputtering son:

- Descarga eléctrica entre dos electrodos (donde el cátodo es el blanco)
- Aceleración de iones positivos hacia el cátodo para bombardear la superficie

- Transferencia de momento cinético
- Pulverización del blanco

A diferencia de la evaporación térmica, en los procesos de sputtering la trayectoria de las partículas no es rectilínea debido a que, a las presiones de trabajo, el recorrido libre medio es de unos pocos milímetros. Los problemas de direccionalidad y homogeneidad del espesor de la capa depositada son menores que en la evaporación térmica debido a que los átomos evaporados pueden alcanzar el sustrato desde cualquier dirección después de sufrir una serie de colisiones en la atmosfera sputtering, en la cual pierden parte de su energía inicial.

En el proceso de sputtering es posible pensar en que las partículas bombardeadas sean expulsadas en la misma dirección de las partículas incidentes, debido a la gran secuencia de colisiones que se presentan entre los átomos del blanco, que están unidos entre sí con una cierta energía de enlace. La expulsión de los átomos puede darse de dos formas; la primera ocurre por una interacción directa de baja energía en la que una partícula incidente impacta simultáneamente dos átomos de la superficie o golpea un átomo con cierta inclinación iniciando así un proceso de eyección, la segunda forma se da por una interacción de mayor energía en la que interviene un mayor número de átomos del interior en una colisión en cascada provocando la expulsión de átomos. En cualquiera de los dos escenarios se altera el estado de vibración de los átomos próximos a la superficie, produciendo disipación de energía en forma de calor (por esto es recomendable la refrigeración del cátodo). La energía de bombardeo producida por los iones del plasma es similar a la diferencia de potencial entre los electrodos y aunque parte de esta energía se pierde en colisiones en el gas de sputtering, la energía de los iones es lo suficientemente alta como para producir un daño en la superficie del blanco debido a que dicha energía es mayor que la energía de enlace de los átomos(alrededor de 5-10 eV) y que la energía necesaria para producir un desplazamiento de los átomos interiores (~25 eV). Por su parte, se ha demostrado experimentalmente que la

energía de los átomos desprendidos del blanco obedece a una distribución de tipo Maxwell centrada en un máximo de 10 eV y una alta población en la cola energías mayores que da como resultado entonces una energía media del orden de 10 – 40 eV. Aun así, la energía de las partículas desprendidas depende de su velocidad, cuyo valor medio esta entre los 3 y $5\ x10^5\ \frac{cm}{s}$ con una pequeña dependencia de la masa del ion incidente. Finalmente cabe anotar que el rendimiento del sputtering, que se define como el valor medio de partículas desprendidas del blanco por número de iones incidentes, es un parámetro difícil de calcular con precisión teóricamente, pero se sabe que depende principalmente de la energía de los iones incidentes, el ángulo de incidencia, masas relativas de iones y átomos, estructura y orientación cristalográfica del blanco y el sustrato y, naturaleza del blanco. La velocidad es otro parámetro importante de este proceso y depende fuertemente de la presión y tipo de gas, tipo de blanco y densidad de corriente [20].

Es de resaltar que la técnica de sputtering fue desarrollada como técnica alternativa a la evaporación térmica en vacío debido a que esta presenta ciertos inconvenientes. En la actualidad es una de las técnicas de producción de recubrimientos más avanzada, usada y con mejores características para realizar el depósito de un gran número de materiales en forma de capa delgada, siendo incluso, en algunos casos, la única alternativa posible, gracias a destacadas ventajas tales como:

- Deposición a temperaturas bajas (no es necesario calentar el cátodo)
- Capacidad para pulverizar materiales de diversas naturalezas (entre ellos, materiales refractarios que, debido a su alto punto de fusión son difíciles de sintetizar mediante otras técnicas).
- Al depositar mezclas o aleaciones, la composición del blanco permanece invariante.

- Buena adherencia de las películas debido a la alta energía con la que los átomos pulverizados pueden llegar al sustrato (que puede ser hasta de varias unidades de eV).
- Fácil control de velocidad de erosión del blanco y por tanto velocidad de deposición (permitiendo controlar el espesor de las películas) por medio de la variación de la potencia aplicada en el proceso.

1.4. Magnetrón sputtering DC reactivo

Por medio de esta técnica se pueden pulverizar blancos puros o aleaciones en un gas reactivo puro o mezcla de gas reactivo y gas inerte o blancos de compuestos que se descomponen químicamente durante el bombardeo con iones de gas inerte. En la pulverización de blancos puros, el gas reactivo reacciona tanto con el material a pulverizar como con la superficie de sustrato. El proceso puede ser metálico, de transición o reactivo, dependiendo de la cantidad de gas reactivo empleado en la deposición. Las condiciones ideales de trabajo para esta técnica son bajas presiones de gas reactivo y altas velocidades de bombardeo del blanco; de esta forma se garantiza que la síntesis se de en la superficie del sustrato

Esta técnica es muy usada en la actualidad en la investigación de nuevas propiedades (o el mejoramiento de las mismas) de materiales sintetizados por pulverización no reactiva, además, se ha popularizado significativamente en los últimos años gracias a factores como: capacidad de síntesis de películas delgadas de estequiometría y composición controlable a altas tasas de deposición [3], [21], [22]; es un sistema más sencillo y menos costoso que los sistemas RF (la aplicación de las técnicas de sputtering RF para pulverizar compuestos de carácter aislante o poco conductores, como por ejemplo óxidos y nitruros, plantea serias dificultades para alcanzar la estequiometría deseada), ya que generalmente los objetivos metálicos presentan buenas propiedades de conductividad eléctrica, por lo tanto se puede aplicar corriente continua ; se pueden producir películas de alta pureza, dado que los blancos elementales se purifican más fácilmente [23]; puede extenderse el

rango de potencias aplicadas sin temor a fracturar el blanco, dado que, al trabajar con blancos de metales puros y al ser estos buenos conductores térmicos, la refrigeración de estos blancos es más eficiente; la temperatura de deposición es inferior a $300°C$ [24].

Aunque a simple vista, el sputtering reactivo parezca un sistema sencillo, involucra varios parámetros independientes que lo hacen complejo. Hay fuertes interacciones del gas reactivo tanto con la superficie del blanco como con la superficie de los sustratos a recubrir (esto se conoce como envenenamiento por objetivo). Se descarta la ocurrencia de reacciones en la fase gaseosa debido a que no se puede disipar el calor de neutralización, y así conservar simultáneamente el impulso y la energía en un sistema de dos cuerpos (por esta misma razón los iones no pueden neutralizarse en la fase gaseosa), así, solo es posible que sucedan las reacciones en superficies. Es apreciable un aumento súbito en las reacciones catódicas a determinadas velocidades de gas reactivo.

En la síntesis de muestras estequiométricas por la técnica de sputtering reactivo se presentan ciertos inconvenientes inevitables debidos al fenómeno conocido como efecto de histéresis, que surge como consecuencia de una “competencia” entre los procesos de pulverización del blanco y el recubrimiento de su superficie por productos de reacción. Todo el gas reactivo es captado por el material pulverizado cuando el flujo de dicho gas es bajo; con el aumento en el flujo de gas reactivo, se presenta un aumento en la presión dentro de la cámara y una disminución de la velocidad de deposición le la película; un aumento mayor en la presión de gas reactivo produce un aumento lineal en la presión, pero la velocidad de deposición ya no varía (esto es típico para el modo reactivo); la disminución de flujo de gas viene acompañada de una disminución de la presión de gas reactivo pero se retrasa el retorno al modo metálico debido a que la presión no disminuye de inmediato sino que se mantiene alta hasta que una capa compuesta en la superficie del blanco se elimine totalmente y así el metal queda expuesto para pulverizarse de

nuevo [25]. Éste fenómeno es indeseado porque ocasiona la producción de películas de diferentes estequiometrías y por lo tanto diferentes propiedades, motivo por el cual se han dedicado grandes esfuerzos en tratar de mitigar su efecto de la mejor manera [26]−[35]. En la figura 1.4 se muestra un esquema del ciclo de histéresis producido por la pulverización DC.

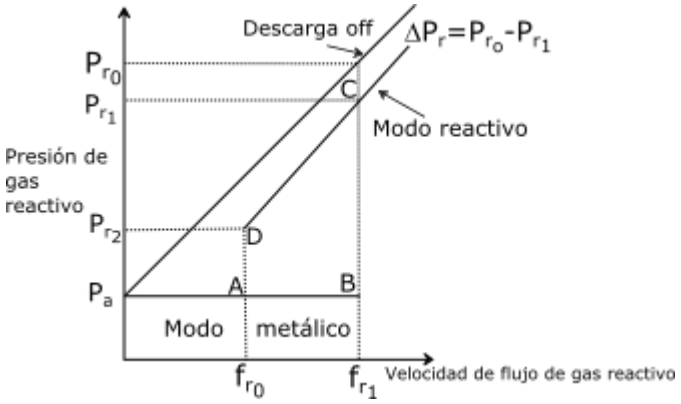


Figura 1.4 Comportamiento de histéresis de la pulverización catódica de gas reactivo [21]

1.5. Difracción de rayos-X (XRD) [36], [37]

1.5.1. Ejes cristalográficos, red reciproca y ley de Bragg

Un cristal es una repetición en tres dimensiones de alguna unidad de ´átomos o moléculas. El esquema de repetición se define por tres vectores $\overrightarrow{a_1}$, $\overrightarrow{a_2}$, $\overrightarrow{a_3}$ llamados los ejes cristalográficos. El paralelepípedo definido por los tres ejes $\overrightarrow{a_1}$, $\overrightarrow{a_2}$, $\overrightarrow{a_3}$ es el volumen más pequeño que reproduce el cristal, este volumen se define como la celda unitaria y su volumen viene dado por $V_u = \overrightarrow{a_1} \cdot (\overrightarrow{a_2} \times \overrightarrow{a_3})$. Los índices de Miller se definen como un conjunto de números enteros (hkl) que definen un juego de planos cristalográficos equidistantes, uno de los cuales pasa a través del origen, y el próximo más cercano intercepta en $\frac{\overrightarrow{a_1}}{h}$, $\frac{\overrightarrow{a_2}}{k}$, y $\frac{\overrightarrow{a_3}}{l}$ sobre los tres ejes cristalográficos.

En términos de los ejes cristalográficos $\overrightarrow{a_1}$, $\overrightarrow{a_2}$ y $\overrightarrow{a_3}$ puede definirse un juego de vectores recíprocos $\overrightarrow{b_1}$, $\overrightarrow{b_2}$ y $\overrightarrow{b_3}$, cada uno de los cuales es perpendicular al plano definido por los otros dos ejes cristalográficos con diferentes índices. También se define un conjunto de vectores a partir de los vectores recíprocos con las siguientes características: son perpendiculares a los planos atómicos definidos por los índices de Miller hkl, forman una nueva red denominada la red recíproca, y el inverso de su norma da la distancia entre planos paralelos definidos por los índices hkl.

Los átomos o moléculas dispuestos en forma periódica en un cristal deben dispersar en fase los rayos-X en direcciones especificas condicionadas por las ecuaciones de Laue. La solución a estas ecuaciones son los vectores de onda perpendiculares a los planos atómicos definidos por los índices de Miller hkl y construidos a partir de los vectores recíprocos $\overrightarrow{b_1}$, $\overrightarrow{b_2}$ y $\overrightarrow{b_3}$, de donde puede encontrarse además el ángulo en el que los planos hkl dispersarán en fase los rayos-X incidentes.

Es conveniente expresar la ley de Bragg en forma vectorial usando los vectores de onda recíprocos perpendiculares a los planos atómicos con índices hkl (ver figura 1.5),

$$\frac{\vec{s} - \overrightarrow{s_0}}{\lambda} = \overrightarrow{b_{hkl}}$$

donde $\vec{s}$ y $\overrightarrow{s_0}$ son vectores unitarios en las direcciones de los haces primario y difractado respectivamente. Al formarse ángulos iguales entre los planos de difracción y los haces primario y difractado, se tiene que

$$\left\| \frac{\vec{s} - \overrightarrow{s_0}}{\lambda} \right\| = \frac{2 sin\, \theta}{\lambda}$$

tomando en cuenta que $\|\overrightarrow{b_{hkl}}\| = \frac{1}{d_{hkl}}$,

$$\lambda = 2 d_{hkl} sin\, \theta$$

que es la forma usual de la ley de Bragg.[38]

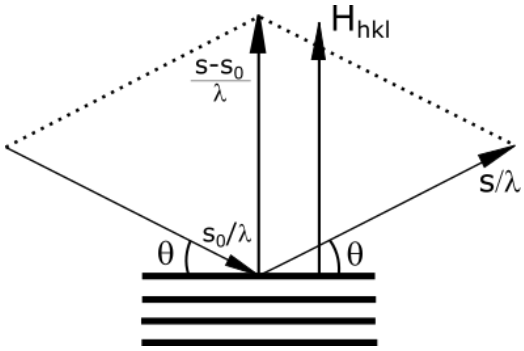


Figura 1.5 Relaciones implicadas en la representación vectorial de la ley de Bragg

1.5.2. Contribuciones de imperfecciones cristalinas en la difracción

Los tamaños de cristalito pequeños contribuyen con el ensanchamiento de las intensidades en los patrones XRD. La amplitud del pico puede expresarse en términos del tamaño de los cristalitos, por lo tanto, la medición del ancho de un pico brinda un método simple para la determinación de tamaños de cristalito en un intervalo hasta aproximadamente $100\,nm$. El primer tratamiento del ensanchamiento por tamaño de cristalito fue debido a Scherrer. Para la derivación de la ecuación de Scherrer se consideran cristales cúbicos de igual tamaño y libres de estrés, así que el ensanchamiento del pico se debe solamente al tamaño de cristalito pequeño. La ecuación viene dada por la expresión,

$$\beta(2\theta) = \frac{K\lambda}{L\cos\theta} \qquad (1.1)$$

donde $\beta(2\theta)$ es el ancho a altura media ($FWHM$) del pico en el patrón de difracción, la constante K toma valores entre 0,9 y 1. Aunque la ecuación de Scherrer se deduce para una muestra de cristales cúbicos, con frecuencia se aplica a ensanchamientos de los picos en cristales no cúbicos. No es una mala aproximación, si para cada reflexión con índices de Miller hkl, el valor de L se

interpreta como una dimensión promedio del cristal perpendicular a los planos reflectores [37], [38].

Además del ensanchamiento debido al tamaño de cristalito pequeño, siempre existen extraños ensanchamientos debidos a causas tales como el ancho de rendija, tamaño de las muestras, penetración en la muestra, enfoque imperfecto, entre otros. Todas estas fuentes externas de ensanchamiento se agrupan bajo el nombre de ensanchamiento instrumental. Para la corrección del ensanchamiento instrumental en el patrón de la muestra, es conveniente correr un patrón de referencia cuyo tamaño de cristalito sea suficientemente grande como para eliminar todo el ensanchamiento por el tamaño de cristalito. El patrón de referencia se corre bajo condiciones instrumentales idénticas a las de la muestra, de modo que el ensanchamiento de la referencia es exactamente el ensanchamiento instrumental en el patrón de la muestra [38].

Para considerar el ensanchamiento debido al estrés en los cristales, podría imaginarse un cristal compuesto de un número de pequeñas regiones en cada una de las cuales el espaciamiento entre planos es sustancialmente constante pero diferente del espaciamiento en regiones adjuntas. Esto causa la aparición en el patrón de difracción, de la suma de varias líneas definidas, ligeramente desplazadas una de la otra; así la única línea de difracción experimentalmente observable es la línea ensanchada que incluye la suma de todas las líneas definidas. Se puede encontrar una relación entre el ensanchamiento producido y la no uniformidad del estrés, mediante la expresión,

$$\beta = 4\varepsilon tan\,\theta \qquad (1.2)$$

donde β es el ensanchamiento debido al estrés, y ε es el porcentaje de microdeformaciones [39].

1.5.3. Método de Williamson-Hall

Este método se basa en la diferencia existente entre el comportamiento de los efectos que causan el ensanchamiento con el orden de difracción. Para analizar estos ensanchamientos los parámetros más usados del perfil de ajuste son el ancho a la altura media (full width at half máximum, FWHM) y el ensanchamiento integral el cual está definido como la razón entre el área debajo del pico y su altura. El método Williamson-Hall esencialmente combina la ecuación de Scherrer con una expresión que determina la deformación aparente obtenida diferenciando la ley de Bragg [40], [41]. De este modo, y como lo muestra la ecuación (1.3), el ensanchamiento total debido a la muestra está formado por dos contribuciones debido al tamaño del cristalito y a la deformación,

$$\left(\beta_{instrumental} + \beta_{muestra}\right) cos\,\theta \; = \varepsilon sin\,\theta \; + \frac{K\lambda}{L} \qquad (1.3)$$

Por lo tanto, un gráfico $\left(\beta_{instrumental} + \beta_{muestra}\right) cos\,cos\,\theta$ versus $sin\,\theta$ resulta en una línea recta, cuyo punto de intersección con la ordenada conduce a la longitud promedio de los cristalitos en la dirección perpendicular al vector de difracción. La pendiente de esta gráfica se relaciona con el valor promedio de las deformaciones locales en la red denominadas microdeformaciones; éstas constituyen un valor y proporciona una idea de qué tan fuerte es el efecto de la deformación en la red o como un límite máximo para la deformación interna.

A pesar de su facilidad de empleo, incluido su uso en reflexiones superpuestas entre ellas, la principal limitación del método Williamson-Hall se debe a que éste consiste en un análisis semi cuantitativo que presenta un promedio de las contribuciones de tamaño de cristalito y micro deformación; aquél difícilmente deviene real, ya que comúnmente estos parámetros son mejor descritos por una distribución [40]. Asimismo, este método emplea únicamente las amplitudes de los picos de difracción, lo que comprende una limitada porción de información en perfiles con modificaciones (e.g. asimetría) [42]. Por otra parte, la ecuación considera generalmente perfiles Gaussianos y/o Lorentzianos, algo que no es

estrictamente cierto, y podría afectar la precisión de los resultados obtenidos [43], [44].

1.5.4. Las 14 redes de Bravais

La red de Bravais de un cristal se refiere al esquema espacial de repetición expresado completamente por las longitudes y las direcciones de los vectores primarios de traslación $\overrightarrow{a_1}$, $\overrightarrow{a_2}$ y $\overrightarrow{a_3}$. En la red más general, las tres longitudes y los tres ángulos son completamente arbitrarios. Este tipo de red se conoce como triclínica. Es importante observar que los cristales tienden a disponer elementos de simetría tales como centros de simetría, ejes de rotación y planos de reflexión. Es evidente que en la red triclínica no pueden existir ejes de rotación y planos de reflexión. Una red triclínica puede permitir un centro de simetría, pero no más que esto [38].

Con el objetivo de que una red pueda permitir otros elementos de simetría diferentes al centro de simetría, ciertas restricciones deben imponerse a los parámetros a_1, a_2, a_3, α_{12}, α_{23} y α_{31}. Considerando uno a uno los diversos elementos de simetría y sus combinaciones que comprenden en total 32 clases de cristales, y encontrando las restricciones las cuales deben imponerse a la vez a a_1, a_2, a_3, α_{12}, α_{23} y α_{31}, son tabulados los diferentes tipos especiales de redes compatibles con las 32 clases de simetría. La tabulación guía a 14 restricciones totalmente distintos, conocidas como las 14 redes de Bravais. En la tabla 1.2 se presenta la simetría esencial para los siete sistemas cristalinos, pero, para cada sistema, diferentes arreglos de simetría son posibles. Tomando los diferentes grupos que pueden formarse combinando los diferentes grupos de simetría en las 14 redes de Bravais puede mostrarse que son posibles 230 arreglos diferentes. Cada uno de estos arreglos se denomina un grupo espacial y todos se listan y se describen en el volumen A de las Tablas Internacionales para Cristalografía [38], [45].

Los símbolos de la red dados a las redes de Bravais en la tabla 1.2 tienen los siguientes significados,

- P se refiere a la celda primitiva, donde hay un punto de red en cada esquina.
- F se refiere a la celda centrada en las caras, donde un punto de red está centrado sobre cada cara, además a las esquinas de la celda unidad.
- I es usado para la celda centrada en el cuerpo, donde un punto de red está en el centro de la celda en el interior de ésta, además de las esquinas de la celda unidad.
- A, B, y C se refieren a las celdas centradas en la base donde los puntos de red están centrados sobre caras opuestas de la celda, además a las esquinas de la celda unitaria. (La cara A es la cara definida por los ejes a_2 y a_3, la cara B está definida por los ejes a_1 y a_3, y la cara C está definida por los ejes a_1 y a_2).
- R es usado para el sistema romboedral y se refiere a una celda primitiva.

Tabla 1-2 Los siete sistemas cristalinos y las respectivas redes de Bravais

Sistema	***Relación entre los parámetros de red***	***Símbolo (Red de Bravais)***
Triclínica	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	P
Monoclínica	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90°, \beta \neq 90°$	$P\ y\ C$
Ortorrómbica	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$P, C, I\ y\ F$
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	P, I
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$	P
Trigonal	$a = b = c$ $\alpha = \beta = 90°, \gamma \neq 90°$	P
Cubica	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$P, I\ y\ F$

Por añadidura, el espaciamiento interplanar d_{hkl} para una reflexión $h = (h, k, l)$, en el caso de una red cúbica (fase sal de roca δ-TaN), está dado por la expresión

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \qquad (1.4)$$

d_{hkl}, distancia interplanar obtenida de los patrones XRD utilizando la ley de Bragg.

h, k, l, índices de Miller del plano en cuestión.

a, parámetro de red de la estructura cúbica simple.

1.5.5. Coeficiente de textura

El coeficiente de textura (TC) permite obtener información cuantitativa referente a la orientación cristalina preferencial. $TC(hkl)$ se define como,

$$TC(hkl) = \frac{\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}{\sum \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}} \qquad (1.5)$$

$I(hkl)$ es la intensidad tomada de las medidas XRD para un plano (hkl) e $I_0(hkl)$ es la intensidad de referencia del plano (hkl) tomada de los datos JCPDS [45], [46]

1.6. Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de barrido por sonda, en inglés *Scanning Probe Microscopy* (SPM) hace referencia a un grupo de técnicas utilizadas para la caracterización morfológica, mecánica y química de superficies; en términos generales consiste de dos elementos: una sonda y un sistema de barrido controlado (sensible a la interacción existente entre la Sonda y la superficie)

Formalmente la sonda puede ser un elemento de diversas características y puede interactuar físicamente con la muestra de diferentes maneras, algunas de las técnicas específicas son: microscopía de fuerza atómica de contacto, microscopía de fuerza atómica de no contacto (también conocida como microscopía de fuerza dinámica) microscopía de fuerza magnética, microscopía de modulación de fuerza, microscopia por detección de fase y microscopía de fuerza electrostática.

Existen tres subdivisiones de la técnica de microscopía de fuerza atómica, la primera llamada modo de contacto, utiliza como sonda una micropunta que

interactúa directamente (sin ninguna influencia) con la superficie y se cuantifica la respuesta en términos de la deflexión de la viga que soporta la punta. Por otro lado, en el modo de no contacto, la sonda contiene una señal oscilante de manera perpendicular a la superficie, la cual es emitida a la frecuencia de resonancia de la viga que soporta la punta, generando así un patrón periódico de interacción entre la sonda y la superficie. En el modo de no contacto, la amplitud de la señal de oscilación es baja y esto causa que el modo se mantenga en el régimen atractivo de fuerza (ver figura 1), esta es la razón del nombre del modo de “no contacto”; cuando se incrementa la amplitud de oscilación, la sonda alternará en entre los estados de fuerza cero (lo cual se corresponde con estar demasiado alejado de la superficie) pasando a través del régimen atractivo y finalmente hasta el régimen repulsivo de fuerza, a este modo de operación se le denomina de contacto intermitente.

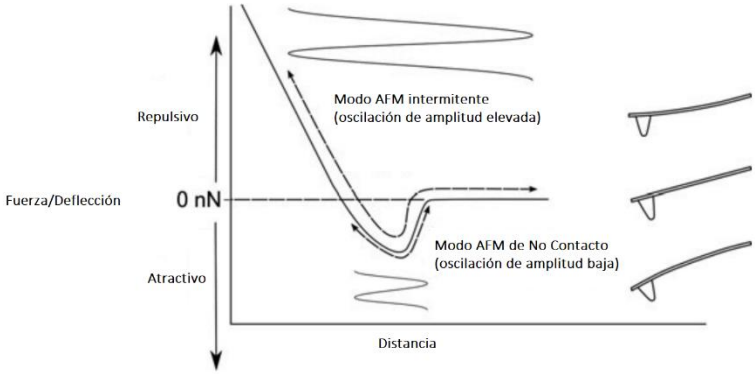


Figura 1.6 Regímenes de operación de los modos de AFM intermitente y de no contacto [47]

En estos últimos dos modos de operación se deduce que la deflexión real en la viga que soporta la punta, depende de la interacción de la superficie con la sonda, y ésta es cuantificada al comparar la señal de salida (obtenida con un sistema de detección óptico) y la señal de entrada (Ver figura 1.7).

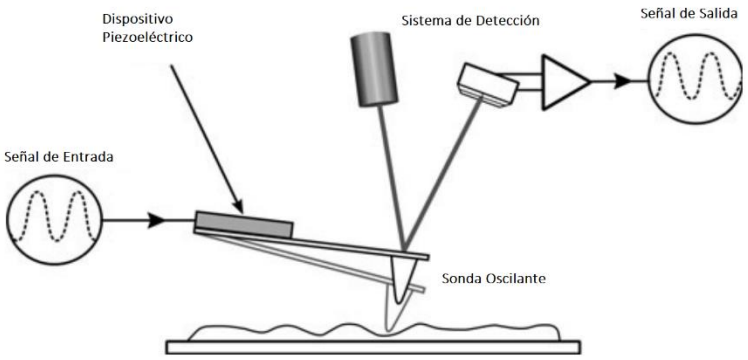


Figura 1.7 Esquema generalizado de operación de los modos de AFM de no contacto y de contacto intermitente [47]

1.7. Evaluación de la resistencia a la corrosión

1.7.1. Polarización potenciodinámica

La corriente medida durante un experimento de polarización es función del potencial aplicado, éste involucra una transferencia de carga controlada en el ánodo y en el cátodo, y está regido por la expresión

$$i = i_{corr}\left(e^{(2.303(E-E_{corr})/\beta_a)} - e^{(2.303(E-E_{corr})/\beta_c)}\right) \qquad (1.6)$$

Donde i es la corriente medida E es el potencial externo aplicado, E_{corr} es el potencial de corrosión, β_c y β_a son las pendientes Tafel catódica y anódica respectivamente. El potencial de corrosión se localiza en el punto donde las velocidades de las reacciones anódica y catódica es la misma, éste es denominado también potencial mezclado derivado de la teoría del potencial mezclado [48].

1.7.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica

A través de esta técnica se excita el sistema con un potencial sinusoidal de amplitud pequeña constante en función de un rango de frecuencias, la respuesta del sistema para cada valor de la corriente será una señal sinusoidal que está fuera de fase con el potencial aplicado, la impedancia que es función de la frecuencia establece una relación con el potencial aplicado y la corriente de respuesta de acuerdo a la relación

$$Z(w) = \frac{V(w)}{i(w)} \qquad (1.7)$$

Es posible analizar los resultados obtenidos en un sistema como se describe anteriormente, por medio de los diagramas de Bode, compuestos por las gráficas del módulo de la impedancia vs la frecuencia (donde R_p es la resistencia a la polarización, R_s es la resistencia de la solución electrolítica y C representa la capacitancia de algunos comportamientos capacitivos en la interfaz), y, el ángulo de fase entre la señal del potencial y la corriente vs la frecuencia. En la figura 1.8 se aprecian las curvas características de dichos diagramas.

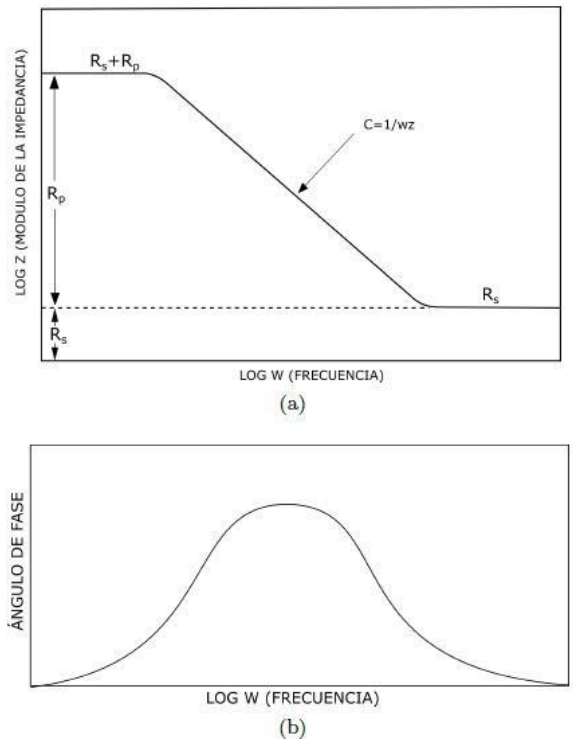


Figura 1.8 Diagramas típicos de bode (a) Módulo de la impedancia y (b) ángulo de fase [49]

1.8. Bibliografía

[1] N. A. S. I. Series and N. Base, *Multicomponent and Multilayered Thin Films for Advanced Microtechnologies: Techniques, Fundamentals and Devices*. 1993.

[2] M. Ohring, *Materials science of thin films*, Second., no. 9. 2002.

[3] J. M. Albella, “Mecanismos de nucleación y crecimiento de capas delgadas.”

[4] H. 0. Pierson, “Handbook of refractory carbides and nitrides,” 2010.

[5] L. E. Conroy and A. N. Christensen, “Preparation and Cry&i1 Structure of p-Ta2N,” *J. Solid State Chem.*, vol. 20, no. 2, pp. 205–207, 1977, doi: 10.1016/0022-4596(77)90069-X.

[6] M. Grumski, “Ab initio Study of Tantalum Nitride and Silver Adatoms,” *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 2019, doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.

[7] N. Terao, “Structure of Tantalum Nitrides,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 10, 1971.

[8] W. L. Wang *et al.*, “The influence of amorphous TaNx under-layer on the crystal growth of over-deposited Ta film,” *Thin Solid Films*, vol. 603, pp. 34–38, 2016, doi: 10.1016/j.tsf.2016.01.049.

[9] H. Kawasaki, K. D. J. Namba, and Y. Suda, “Tantalum Nitride Thin Films Synthesized by Pulsed Nd:YAG Laser Deposition Method,” *MRS Proc.*, vol. 617, p. J3.22, Feb. 2000, doi: 10.1557/PROC-617-J3.22.

[10] S. Chaudhuri, I. J. Maasilta, L. Chandernagor, M. Ging, and M. Lahtinen, “Fabrication of superconducting tantalum nitride thin films using infrared pulsed laser deposition,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 31, no. 6, p. 061502, 2013, doi: 10.1116/1.4812698.

[11] W. Ensinger, M. Kiuchi, and M. Satou, “Low-temperature formation of metastable cubic tantalum nitride by metal condensation under ion irradiation,” *J. Appl. Phys.*, vol. 77, no. 12, pp. 6630–6635, 1995, doi: 10.1063/1.359073.

[12] G. B. Rayner and S. M. George, “Nucleation and growth of tantalum nitride atomic layer deposition on Al2O3 using TBTDET and hydrogen radicals,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 27, no. 4, pp. 716–724, 2009, doi: 10.1116/1.3147215.

[13] O. Van Der Straten, Y. Zhu, K. Dunn, E. T. Eisenbraun, and A. E. Kaloyeros, “Atomic layer deposition of tantalum nitride for ultrathin liner applications in advanced copper metallization schemes,” *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 2, pp. 447–453, 2004, doi: 10.1557/jmr.2004.0053.

[14] S. Xu, P. Munroe, J. Xu, and Z. H. Xie, “The microstructure and mechanical properties of tantalum nitride coatings deposited by a plasma assisted bias sputtering deposition process,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 307, pp. 470–475, 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.09.015.

[15] D. Bernoulli, U. Müller, M. Schwarzenberger, R. Hauert, and R. Spolenak, “Magnetron sputter deposited tantalum and tantalum nitride thin films: An analysis of phase, hardness and composition,” *Thin Solid Films*, vol. 548, pp. 157–161, 2013, doi: 10.1016/j.tsf.2013.09.055.

[16] S. S. Firouzabadi, M. Naderi, K. Dehghani, and F. Mahboubi, “Effect of nitrogen flow ratio on nano-mechanical properties of tantalum nitride thin film,” *J. Alloys Compd.*, vol. 719, pp. 63–70, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.05.159.

[17] A. Al-Masha’al, A. Bunting, and R. Cheung, “Evaluation of residual stress in sputtered tantalum thin-film,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 371, pp. 571–575, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.02.236.

[18] M. Grosser, H. Seidel, and U. Schmid, “Microstructure and mechanical properties of sputter deposited tantalum nitride thin films after high temperature loading,” *Thin Solid Films*, vol. 629, pp. 69–78, 2017, doi: 10.1016/j.tsf.2017.03.030.

[19] I. K. and H. K. Kiyotaca Wasa, *handbook of sputter deposition technology*, Second edi., no. 9. 2012.

[20] E. Nieto, P. Durán, C. Moure, and J. Fernández, “Películas delgadas: fabricación y aplicaciones.,” *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, vol. 33, no. 5, pp. 245–258, 1994.

[21] I. Safi, “Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: A review,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 127, no. 2–3, pp. 203–218, 2000, doi: 10.1016/s0257-8972(00)00566-1.

[22] J. M. Albella, *Depósito Mediante Pulverización Catódica (' Sputtering ')*. .

[23] T. Solidfilms, A. Okamoto, and T. Serikawa, “REACTIVE SPUTTERING Ar-N, MIXTURE,” vol. 137, pp. 143–151, 1986, doi: 10.1016/0040-6090(86)90202-6.

[24] S. Maniv and W. D. Westwood, “Oxidation of an aluminum magnetron sputtering target in Ar/O2 mixtures,” *J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 1, pp. 718–725, 1980, doi: 10.1063/1.327332.

[25] J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, K. H. Nam, and J. G. Han, “Reactive magnetron sputtering of thin films: Present status and trends,” in *Thin Solid Films*, 2005, vol. 475, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 208–218, doi: 10.1016/j.tsf.2004.07.041.

[26] D. G. Constantin, M. Apreutesei, R. Arvinte, A. Marin, O. C. Andrei, and D. Munteanu, “Magnetron Sputtering Technique Used for Coatings Deposition ; Technologies and Applications,” *7th Int. Conf. Mater. Sci. Eng.*, vol. 12, no. February, pp. 24–26, 2011.

[27] R. P. Howson, N. Danson, and I. Safi, “High rate reactive sputtering using gas pulsing: A technique for the creation of films onto large, flat substrates,” *Thin Solid Films*, vol. 351, no. 1–2, pp. 32–36, 1999, doi: 10.1016/S0040-6090(99)00081-4.

[28] S. Kadlec, J. Musil, and H. Vyskocil, “Hysteresis effect in reactive sputtering: A problem of system stability,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 19, no. 9, 1986, doi: 10.1088/0022-3727/19/9/004.

[29] S. Kadlec, J. Musil, and J. Vyskočil, “Influence of the pumping speed on the hysteresis effect in the reactive sputtering of thin films,” *Vacuum*, vol. 37, no. 10, pp. 729–738, 1987, doi: 10.1016/0042-207X(87)90262-4.

[30] V. Kirchhoff, T. Kopte, T. Winkler, M. Schulze, and P. Wiedemuth, “Dual magnetron sputtering (DMS) system with sine-wave power supply for large-area coating,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 98, no. 1–3, pp. 828–833, 1998, doi: 10.1016/S0257-8972(97)00371-X.

[31] J. Musil, S. Kadlec, J. Vyskočil, and V. Valvoda, “New results in d.c. reactive magnetron deposition of TiNx films,” *Thin Solid Films*, vol. 167, no. 1–2, pp. 107–120, 1988, doi: 10.1016/0040-6090(88)90487-7.

[32] H. Ohsaki, Y. Tachibana, A. Mitsui, T. Kamiyama, and Y. Hayashi, “High rate deposition of TiO2 by DC sputtering of the TiO2-X target,” *Thin Solid Films*, vol. 392, no. 2, pp. 169–173, 2001, doi: 10.1016/S0040-6090(01)01023-9.

[33] N. Martin, A. R. Bally, P. Hones, R. Sanjinés, and F. Lévy, “High rate and process control of reactive sputtering by gas pulsing: The Ti-O system,” *Thin Solid Films*, vol. 377–378, pp. 550–556, 2000, doi: 10.1016/S0040-6090(00)01440-1.

[34] S. Schiller *et al.*, “R. voigt, r. fendler and g. teschner,” *Power*, vol. 96, pp. 235–240, 1982.

[35] A. G. Spencer, V. C. Group, A. Road, R. P. Howson, and A. Road, “DYNAMIC CONTROL OF REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING: A THEORETICAL ANALYSIS,” *Thin Solid Films*, vol. 186, pp. 129–136, 1990.

[36] D. Escobar, “MICROESTRUCTURA, ESFUERZOS RESIDUALES Y DUREZA EN PELÍCULAS DELGADAS DE NITRURO DE TITANIO-CIRCONIO,” *Tesis Maest.*, 2012.

[37] J. D. R. Salazar, “SÍNTESIS Y ESTUDIO OPTICO, ESTRUCTURAL Y TERMICO DE PVA DOPADAS CON TiO2,” 2014.

[38] B. E. Warren, “B. E. Warren - X-ray diffraction-Dover (1990).pdf.” NEW YORK, 1990.

[39] P. B. Hirsch, “Elements of X-Ray Diffraction,” *Phys. Bull.*, vol. 8, no. 7, pp. 237–238, 1957, doi: 10.1088/0031-9112/8/7/008.

[40] P. Scardi, M. Leoni, and R. Delhez, “Line broadening analysis using integral breadth methods: A critical review,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 37, no. 3, pp. 381–390, 2004, doi: 10.1107/S0021889804004583.

[41] L. H. Schwartz J. B. cohen, *Diffraction from materials*, vol. 53, no. 9. 2013.

[42] G. Ribárik, “Modeling of diffraction patterns based on microstructural properties,” *PhD Thesis*, 2008.

[43] L. E. A. Harold P. Klug, *X- Ray diffraction procedures_ for polyerystalline and amorphous materials-Wiley (1974).pdf*. 1974.

[44] G. K. Williamson and W. H. Hall, “X-Ray broadening from filed aluminium and tungsten,” *Acta Metall.*, vol. 1, pp. 22–31, 1953.

[45] M. M. WOOLFSON, “AN INTRODUCTION TO X-RAY CRYSTALLOGRAPHY,” 2010, doi: 10.1524/zkri.1998.213.5.308.

[46] P. Taylor and G. B. Harris, “Philosophical Magazine Series 7 X . Quantitative measurement of preferred orientation in rolled uranium bars,” *Communication*, no. March 2012, pp. 37–41, 2009.

[47] P. Eaton and P. West, “Atomic Force Microscopy,” *At. Force Microsc.*, vol. 9780199570, pp. 1–256, 2010, doi: 10.1093/acprof:oso/9780199570454.001.0001.

[48] A. International, “standard practique for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurement,” 1994.

[49] R. Baboian, *Corrosion Tests and Standards*, Second. 2005.

2. Capítulo 2: Detalle experimental

2.1. Síntesis de las películas

Las películas de TaN fueron crecidas en un sistema de magnetrón sputtering TORUS® 2” Kurt-Lesker sobre sustratos de acero AISI-SAE 304. La superficie del sustrato fue preparada mediante un pulido mecánico hasta generar un terminado tipo espejo con el fin de disminuir la rugosidad. El equipo de magnetrón sputtering es mostrado en la figura 2.1.

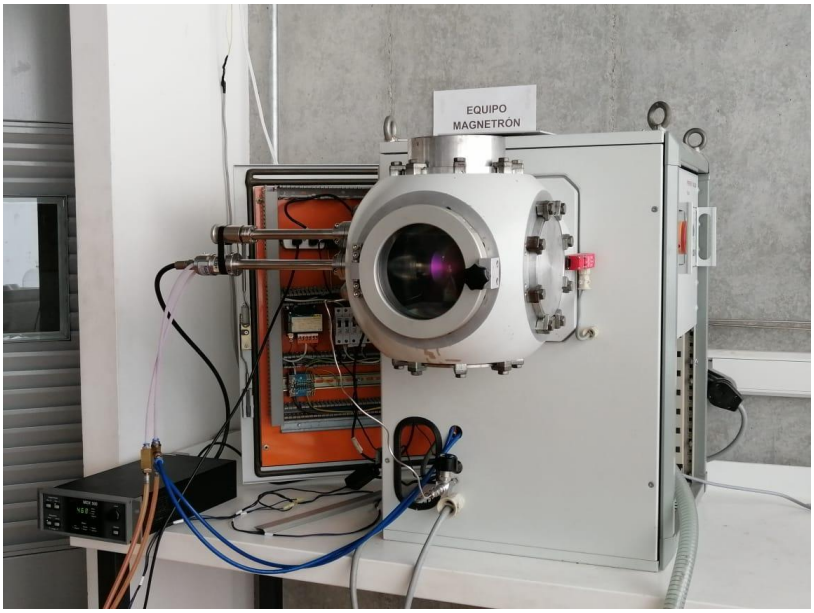


Figura 2.1 Magnetrón sputtering DC del Laboratorio de Física del Plasma.

Posteriormente los sustratos fueron llevados a un baño en cuba ultrasónica para liberarlos de material particulado y orgánico y finalmente fueron puestos en el reactor. La presión base de la cámara fue de $8.2 \times 10^{-6}\, Torr$. Al alcanzar dicha presión se ingresaron los gases, en un primer momento de solo Argón (con la finalidad de realizar un proceso de limpiado al blanco, plasma clean) y luego una mezcla de Argón y Nitrógeno para el proceso de deposición, con flujos constantes

de 22.5 y 2.5 centímetros cúbicos estándar por minuto (sccm) respectivamente a una presión de trabajo constante de 5 mTorr. El tiempo de deposición fue de 60 minutos. En el cátodo se ubicó un blanco de tantalio con una pureza del 99.99% y en el ánodo se dispusieron los sustratos. La distancia entre los electrodos fue de aproximadamente 19,2 cm. El parámetro a variar en este trabajo fue la potencia. Los valores de potencia para la deposición se muestran en la tabla 2.1.

Tabla 2-1 Variación de la potencia de síntesis de TaN.

$Muestra$	$Potencia\ de\ deposición\ (W)$
1	120
2	150
3	160
4	170
5	180
6	190
7	200
8	210
9	220

2.2. Análisis de fase y microestructura – difracción de rayos X

Las medidas de difracción fueron realizadas con un difractómetro Bruker D8 Advance (figura 2.2) equipado con una geometría de haces paralelos por medio de un espejo de Göbel a la salida del tubo. La difracción que se llevó a cabo fue asimétrica con el haz incidente a ángulo fijo y el detector movible. La radiación utilizada fue la correspondiente a 1.5406 Angstroms correspondiente a la línea k alpha 1 de un tubo de rayos X de cobre, obtenida de alimentar el tubo con 40 kV de aceleración y 40 mA de corriente en el filamento. El ángulo incidente fue de 4 grados y el rango de medición fue 30° a 80°. El paso angular se fijó a 0.02 grados y el tiempo por paso fue de 5 segundos. El equipo se calibró con la muestra de Hexaboruro de Lantano (LaB6) 660C de la National Institute of Standards and Technology (NIST).

Figura 2.2 Difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance.

2.3. Análisis morfológico: Microscopía de fuerza atómica

Para la caracterización morfológica de las muestras sintetizadas, se realizaron medidas superficiales con un microscopio de barrido por sonda (SPM), mostrado en la figura 3.3, en el modo de microscopia de fuerza dinámica (DFM) o no contacto, usando una punta de Si tipo N cuyo radio de curvatura de 6 nm, frecuencia de 300 KHz y una constante de resorte (K) de 80 N/m. Se realizaron escaneos de $5 \times 5\ \mu m$ y $1 \times 1 \mu m$, con una resolución de 512 pixeles x 512 líneas, y frecuencias recomendadas por el software del equipo. Este equipo se encuentra ubicado en el laboratorio de física del plasma de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.

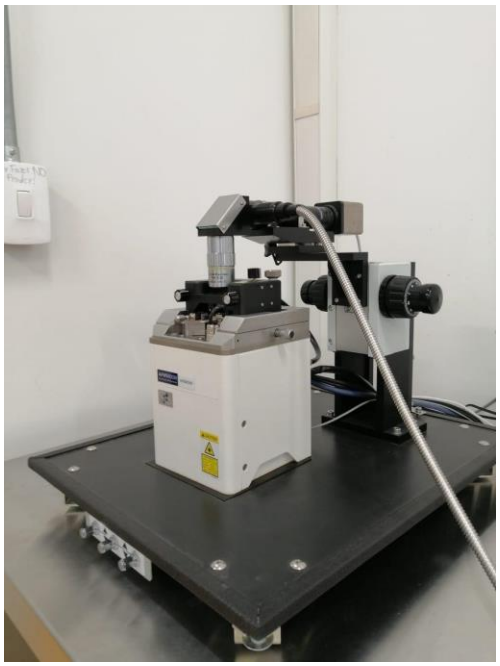


Figura 2.3 Microscopio de barrido por sonda (SPM).

2.4. Evaluación de la resistencia a la corrosión

2.4.1. Medidas electroquímicas

Se evaluó la resistencia a la corrosión de los recubrimientos y del acero desnudo a través de medidas de polarización potenciodinámica e impedancia electroquímica (EIS) por medio de un sistema convencional de tres electrodos: un electrodo de trabajo (WE) correspondiente al material de estudio (recubrimientos de TaN), un contraelectrodo (CE) de grafito y un electrodo de referencia (RE) de plata-cloruro-plata; un ambiente agresivo de H_2SO_4 y una concentración de $0.5\ M$; un área común para todos los recubrimientos de $4.9\ cm^2$; un peso equivalente de 2.792 calculado de acuerdo a la norma ASTM G-102 y una densidad de $7.870\frac{gr}{cm^3}$. Para polarización potenciodinámica se utilizó un rango de potencial desde -0.5 hasta 1.5 V, con una

velocidad de escaneo de $5.0\ \frac{mV}{s}$, y para EIS una amplitud de potencial de $10\ mV$ y un rango de frecuencia desde $1\ MHz$ hasta $1\ mHz$.

3. Capítulo 3: Análisis de resultados

3.1. Difracción de rayos-X (XRD)

3.1.1. Análisis de fases

En la figura 3.1 se presentan los patrones XRD de las películas preparadas a las diferentes potencias de crecimiento. En todas las medidas, fueron identificadas solo las reflexiones asociadas a los planos atómicos (111), (200), (220) y (311) de la fase δ-TaN (tarjeta cristalográfica JCPDS 49-1283 [1]), para valores de 2θ iguales a $35{,}7$, $41{,}6$, $60{,}3$ y $72{,}2°$ respectivamente. Si bien se empieza a notar cierta cristalinidad en las muestras a), b) y c), esta no es muy clara, de modo que no se pueden cuantificar muy bien anchos, intensidades y posición de los picos, obteniendo resultados poco concluyentes. En consecuencia, se omite el análisis para dichas muestras.

Efectos de interdifusión son despreciables y por lo tanto la influencia de la superficie del sustrato en la formación y evolución de la fase en los diferentes planos, debido a que, al ser depositadas las películas a temperatura ambiente, los sustratos solo actúan como superficies planas para la deposición [2]. En la síntesis de TaN variando la presión parcial de nitrógeno, autores como H. B. Nie et al [2] y S. Xu et al [3], coinciden en sus hallazgos, reportando que a medida que aumenta el contenido de nitrógeno en el proceso de crecimiento, ocurre una evolución que va de una fase α-Ta a una fase δ-TaN pasando por una fase hexagonal ε-TaN, mostrando que la estructura δ-TaN es una estructura estable en un amplio rango de concentración de nitrógeno. Resulta entonces llamativo en este trabajo el hecho de que, dado el bajo contenido de nitrógeno, el aumento de la potencia de crecimiento condujo a la obtención única de la estructura cúbica $\delta\text{–}TaN$. Sin embargo, V. F. Petrunin et al [4] reportan la fabricación exitosa de δ-TaN mediante síntesis de alta temperatura autopropagante (SHS) a una temperatura de $1200°C$; asimismo, Sung-II Baik y Young Woon Kim [5], por medio de medidas TEM, observaron que a medida que la potencia de crecimiento aumenta, se favorece la formación y buena definición de una estructura columnar correspondiente a la fase $\delta\text{–}TaN$, y además, que ésta se convierte en una fase dominante para altas potencias de crecimiento, incluso para distintas concentraciones de nitrógeno. Es claro entonces que existe una energía cinética mínima

para la formación de esta estructura, es decir que es una estructura caracterizada por altas energías de formación, incluso para nitruros de otros elementos como boro [6], titanio [7], molibdeno, tungsteno, renio, hafnio y circonio [8]. Por lo tanto, las altas potencias mejoran la movilidad de los iones, tanto de Ta como de N_2, estabilizando la estructura como un régimen de alta temperatura, en donde se favorece una alta adsorción y difusión, así como una baja desorción de los átomos de nitrógeno que llegan al sustrato.

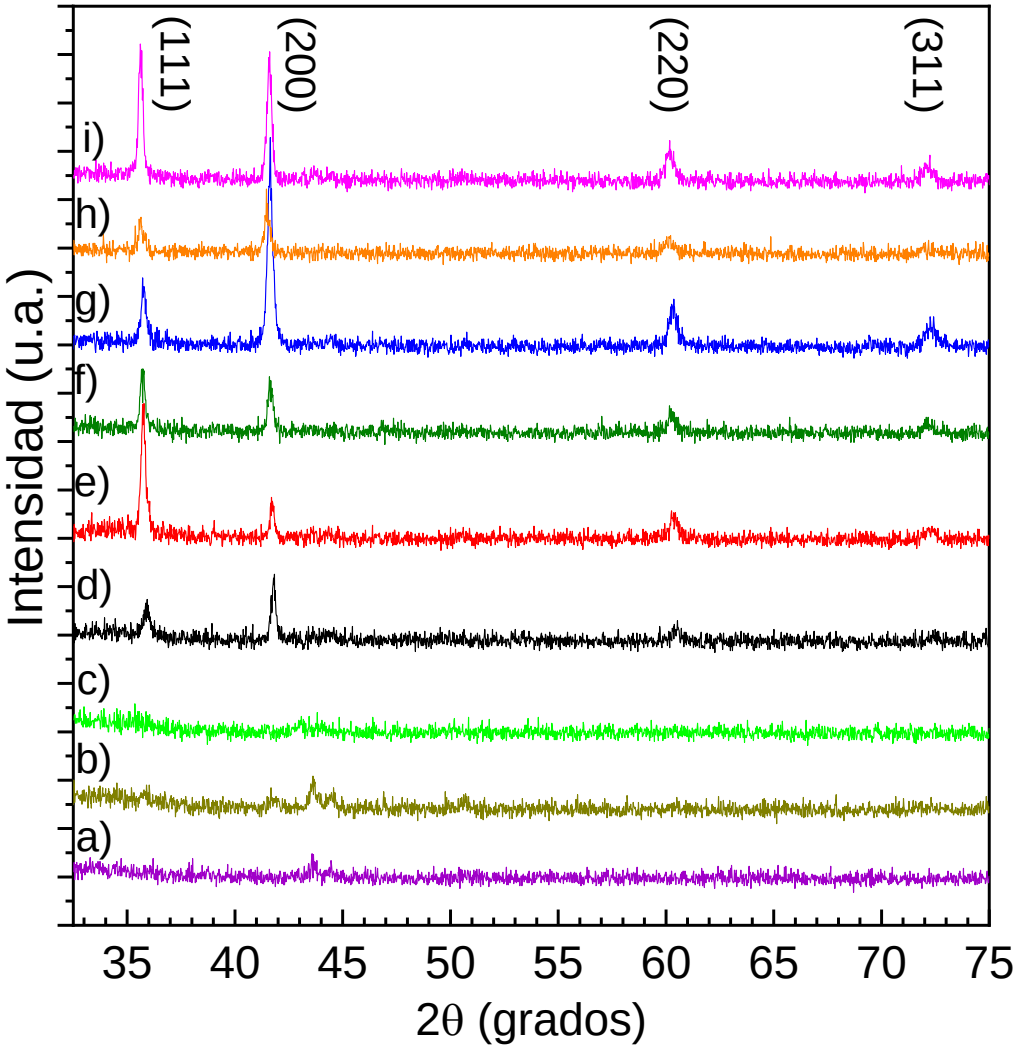


Figura 3.1 Patrones de difracción de rayos-X (XRD) de películas de TaN depositadas a diferentes potencias de crecimiento: $a)$ 120, b) 150, $c)$ 160, $d)$ 170, $e)$ 180, $f)$ 190, $g)$ 200, $h)$ 210 e $i)$ 220 W.

Las distancias interplanares d_{hkl} para las intensidades más representativas se muestran en la figura 3.2-(a). Una comparación, con los valores calculados a partir de la base de datos cristalográfica de referencia (ver apéndice A), permite observar en la mayoría de los casos, un estrés tensil para d_{111}, y un estrés compresivo para d_{200}. Sin embargo, el valor medio del parámetro de red, calculado tomando todos los picos indexados en cada patrón (ver figura 3.2 b)), evidencia estrés compresivo a 170 y $180\ W$, tensil a 210 y $220\ W$, y un incremento general en su magnitud para una potencia creciente. En efecto, se ha reportado que la potencia de crecimiento produce una variación más significativa del estrés residual en las películas para los intervalos de estrés tensil, que para los de estrés compresivo [9]. Dado que nuestros experimentos fueron realizados a una baja presión parcial de nitrógeno, los iones energéticos tienen una trayectoria libre media considerable y un gran impulso con bajas colisiones lo que provoca entonces una tensión compresiva inicialmente en las películas, donde se puede esperar una estructura fibrosa y densa (como lo reportan Takuya Yoshihara y Katsumi Suzuki [10]); a medida que la potencia de crecimiento aumenta el número de colisiones también aumenta y se va pasando a un régimen tensil con una evolución microestructural con granos de columnas pequeñas con límites de grano de baja densidad en la interfaz película / sustrato, como lo reporta L. A. Clevenrger et al [11]

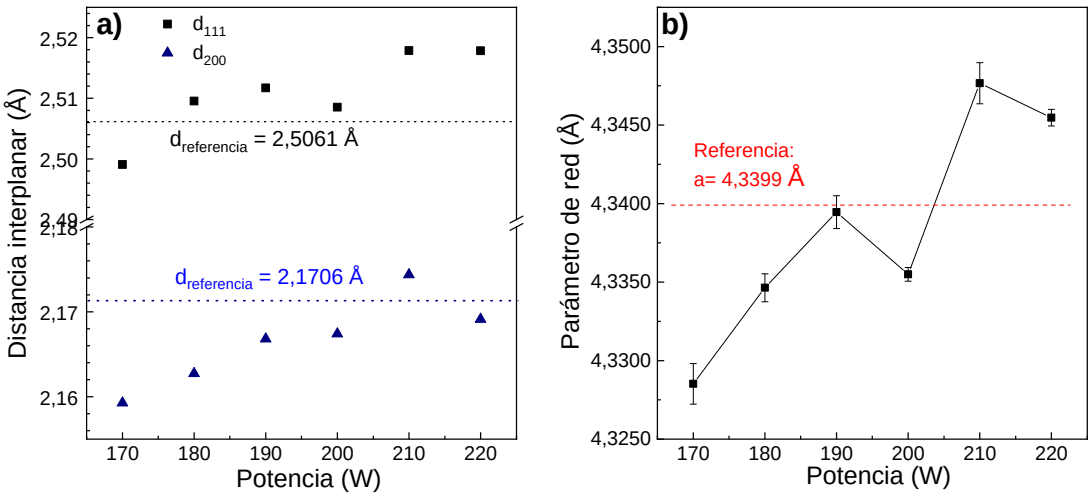


Figura 3.2 a) Distancias interplanares obtenidas a partir de la ley de Bragg, y calculadas para las reflexiones (111) (en círculos), y (200) (en triángulos). b) Parámetros de red obtenidos de los diagramas XRD.

3.1.2. Análisis microestructural y de textura

Para el análisis microestructural, se utilizó el método Williamson-Hall, descrito anteriormente, usando un patrón de calibración proveniente de un espécimen de hexaboruro de lantano (LaB_6). En la figura 3.3 se muestran los resultados obtenidos tanto para el tamaño de cristalito (cuadrados negros) como para la microdeformación (círculos rojos). Es posible observar un amplio rango de valores para el tamaño del dominio cristalino, el cual varía entre 60 y $125\,nm$. A media que aumenta la potencia, se evidencia una leve disminución de dicho parámetro hasta el valor mínimo $(55{,}46\,nm)$ correspondiente a la muestra de $200\,W$; para valores superiores de potencia, el tamaño de cristalito aumenta hasta los valores máximos $(\sim 124\,nm)$. Podemos identificar tres comportamientos principalmente para el parámetro en cuestión, los cuales evidentemente son el incremento para los rangos 170-180 W y 200-210 W, disminución para el rango $190 - 200\,W$ e invariabilidad para potencias de $180 - 190\,W$ y $210 - 220\,W$.

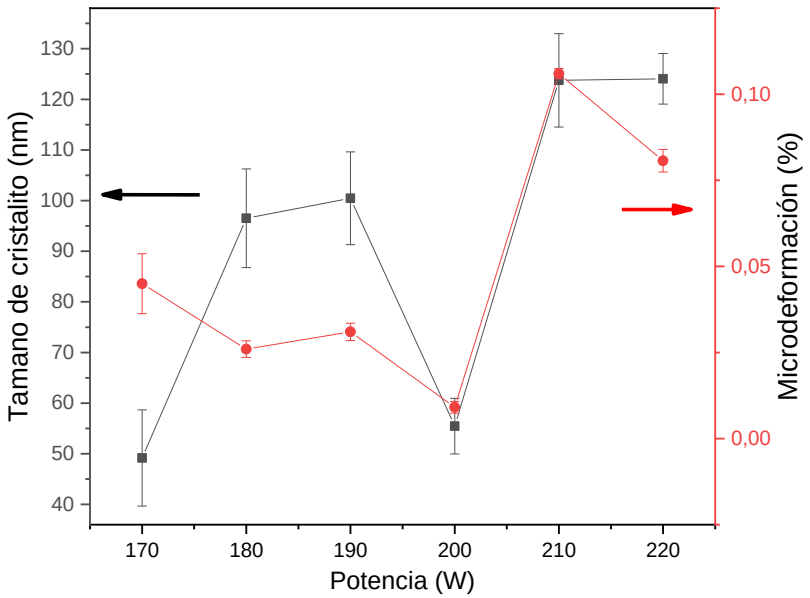


Figura 3.3 Tamaño de cristalito y microdeformaciones calculados a partir del método de Williamson-Hall [12].

La potencia aplicada al blanco generalmente está directamente asociada a la energía con la que las especies llegan al sustrato, dado que átomos de Argón altamente energéticos proveen energía cinética traslacional a los adátomos [13], [14], [15]. Es por esto entonces, que a medida que aumenta la potencia en procesos de deposición de sputtering, se espera

que se promuevan los procesos de difusión y por ende el crecimiento del tamaño de cristalito y la cristalinidad [16]. Este comportamiento corresponde, entonces, a dos regiones de la figura 3.3 donde el aumento de la potencia conlleva a dicho cambio. El crecimiento del cristalito relacionado con las potencias menores (170, 180 y $190\ W$) está acompañado de una disminución de la microdeformación, que, aunque leve, está asociada a la desaparición de fronteras de dominio dado el favorecimiento en la cristalización del material.

La disminución de tamaño de dominio cristalino que se observa entre las potencias de 190 y 200 W, no constituye un comportamiento normal a los niveles de microdeformación mostrados en la figura. Esto implica que existe un mecanismo adicional a la difusión, que genera un refinamiento en el cristalito con baja microdeformación. H. N. Shah et al [17] ha manifestado que el aumento en la potencia, se asocia con el aumento en la densidad de flujo de las especies, y por lo tanto en el incremento en la frecuencia de colisión. Esto último resultaría en mayor pérdida de energía en los adatomos y por ende en una reducción en los procesos de cristalización de los cuales depende el tamaño de cristalito, sin comprometer variaciones en la microdeformación, considerando que el cambio de este último parámetro no es muy representativo, respecto a las potencias menores a 200 W. Finalmente, para los valores mayores de potencia, se evidencia un aumento tanto en la microdeformación como en el tamaño de cristalito. Para este último parámetro, dicho aumento puede estar asociado a que la potencia aplicada alcanza niveles donde se genera un flujo de alta densidad y energía de las especies, lo cual “reactivaría” el mecanismo de difusión y por lo tanto se alcanzan los tamaños de dominio cristalino más altos. Para el aumento de la microdeformación, otro mecanismo característico de los procesos de sputtering con alta energía de especies, debe ser acoplado al anteriormente descrito. Dicho proceso corresponde al bombardeo de especies reactivas y neutras contra el recubrimiento en crecimiento. Este proceso genera un desplazamiento por colisión de átomos en sus posiciones atómicas ideales creando defectos locales en el material [18], [19].

Por otra parte, en la figura 3.4 se muestran los resultados del cálculo de coeficiente de textura por medio del método de Harris descrito anteriormente. Las líneas punteadas representan los valores de coeficientes de textura para una muestra en polvo (de la base de datos) la cual no posee contribución por orientación preferencial desarrollada en el proceso de cristalización y por lo que actuará como referencia. En contraste con los

resultados obtenidos de la microestructura, de los mencionados resultados, no se evidencian las tres regiones caracterizadas por potencias “bajas”, “medias” y “altas”. En este caso para la potencia de 170 W, se puede observar una disminución en la textura para la dirección <111>, favoreciendo una orientación a lo largo de <220>, mientras que el crecimiento en la dirección <200> no se ve alterada respecto a la referencia.

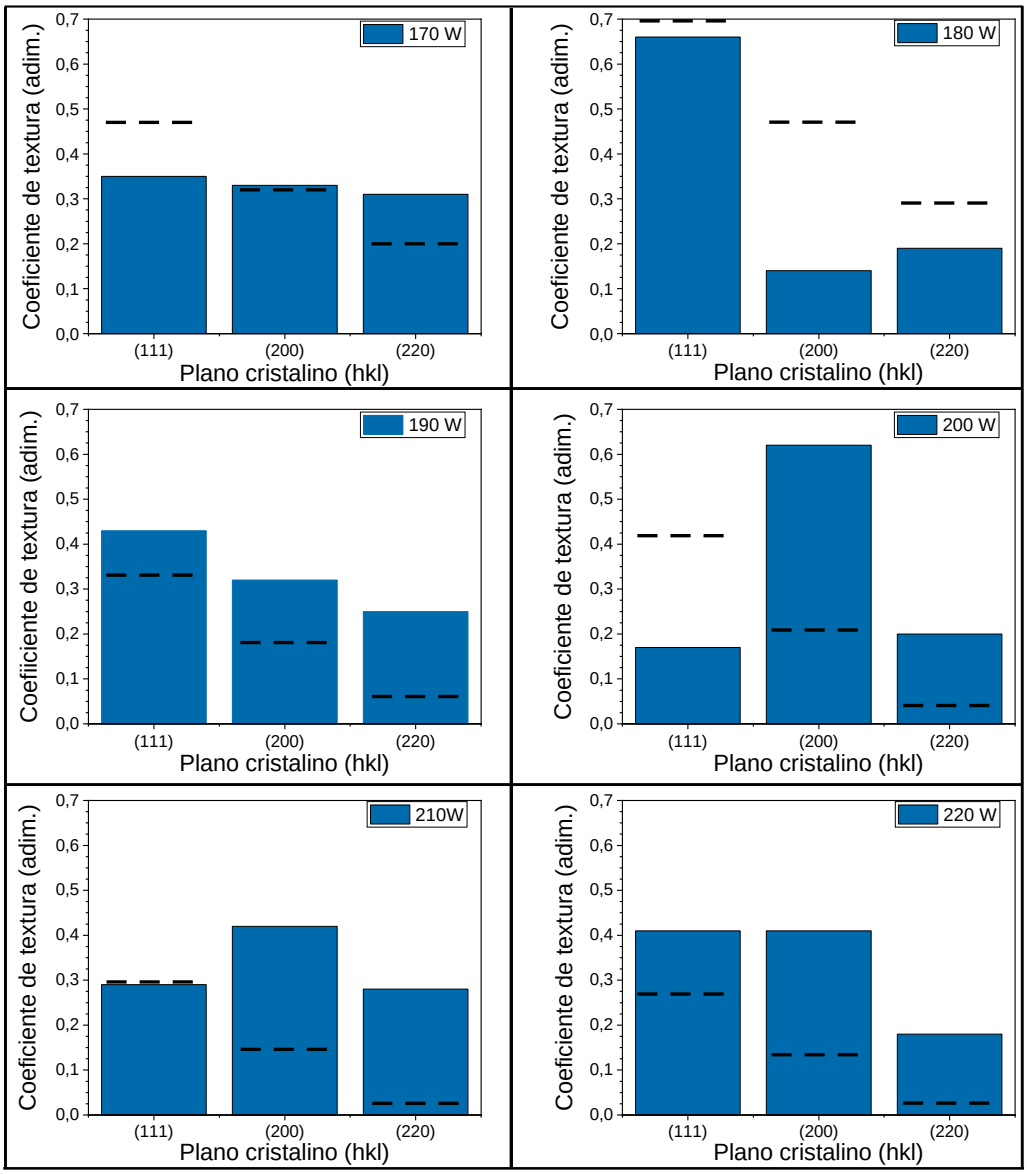


Figura 3.4 Coeficientes de textura calculados de las intensidades de los picos para las diferentes muestras.

Un aumento en la potencia genera un cambio considerable en la orientación respecto a las direcciones <111> y <200>, ya que, si bien no existe un favorecimiento en el crecimiento respecto a <220>, sí existe una fuerte orientación preferencial a lo largo de <111> resultando en la disminución representativa de la <200>. Para la potencia de 190 W, los coeficientes de textura se ajustan de forma muy aproximada a los correspondientes del patrón teórico. El aumento de la potencia a un valor de 200 W, genera un cambio abrupto en la orientación preferencial totalmente opuesto a la muestra de 180 W, ya que sin alteraciones representativas para la dirección <220> respecto al patrón, para esta muestra la orientación preferencial está dada para crecimientos direccionados a lo largo de la orientación <200> sacrificándose el crecimiento en la dirección <111>. Para las potencias de mayor valor, en el caso de aquella sintetizada a 210 W, existe una similitud respecto a la muestra de 200 W, pero no tan representativa, ya que existe, una disminución de la orientación a lo largo de <200> y un aumento tanto para <111> como para <220>. Finalmente, la muestra de 220 W, exhibe un crecimiento preferencial leve a lo largo de la dirección <200> con una correspondencia en la misma escala para <111>.

Como se ha informado en otros reportes, la evolución de la textura está relacionada con una cristalización caracterizada por una baja energía de depósito y, por lo tanto, la evolución de la orientación preferencial se debe a recristalización de los granos que tienen la más baja energía de nucleación [20]. Es evidente entonces, al observar la figura 3.4 que hay una competencia en la conformación de las texturas que varía sin seguir un patrón definido con el aumento de la potencia, donde se rescata solo una tendencia a una buena definición de los picos correspondientes a las orientaciones (111) y (200) para altas potencias, debida a la tendencia hacia una conformación estructural de menor energía superficial [21], [22]. Dicha competencia en nuestro caso es debida a la energía de los iones incidentes y en menor medida a la relación de flujo de iones a metal (pudiendo variar por envenenamiento del cátodo), que ocasionan fuertes anisotropías en energías potenciales y difusión de especies móviles de superficie [23], donde posiblemente, hay una competencia entre la energía superficial y la energía superficial elástica.

De esta forma, se identifica una buena difusión ligada a las altas energías de crecimiento que conllevan a una alta movilidad de las especies que se alojan en el blanco. Esto promueve una nucleación homogénea que conlleva a una buena cristalización de la

fase (donde se imponen en general las reflexiones para los ángulos menores asociadas a los planos (111) y (200)) a medida que aumenta la potencia de crecimiento y que se hace evidente con el aumento del tamaño de cristalito. No se evidencia en nuestros resultados una posible reevaporación del material depositado ni efectos de posibles agentes contaminantes.

3.2. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Fue realizado un análisis de espesor, rugosidad y tamaño de grano empleando la técnica de microscopía de barrido por sonda (SPM) en modo de microscopía de fuerza dinámica (DFM) o modo no contacto [24]. Para ejemplificar, en la figura 3.5 se presenta una imagen 3D correspondiente al espesor de la muestra crecida a una potencia de 210 W; los valores de espesor para todas las muestras se expresan en la tabla 3.1. Si bien, en general el aumento de la potencia de crecimiento y las bajas presiones influyen en un aumento de la tasa de deposición, y por lo tanto el espesor de las películas [25], [26], los resultados obtenidos en este trabajo no muestran una tendencia clara en la evolución del espesor; esto muy posiblemente se deba a que la pulverización catódica es un proceso complejo y no lineal que implica muchos parámetros interdependientes; particularmente, la inestabilidad del proceso puede producir un efecto de histéresis (descrito anteriormente) debido al envenenamiento del cátodo que puede afectar la tasa de deposición [27].

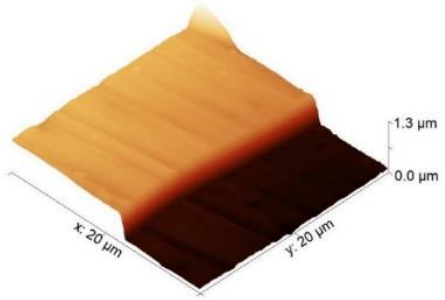
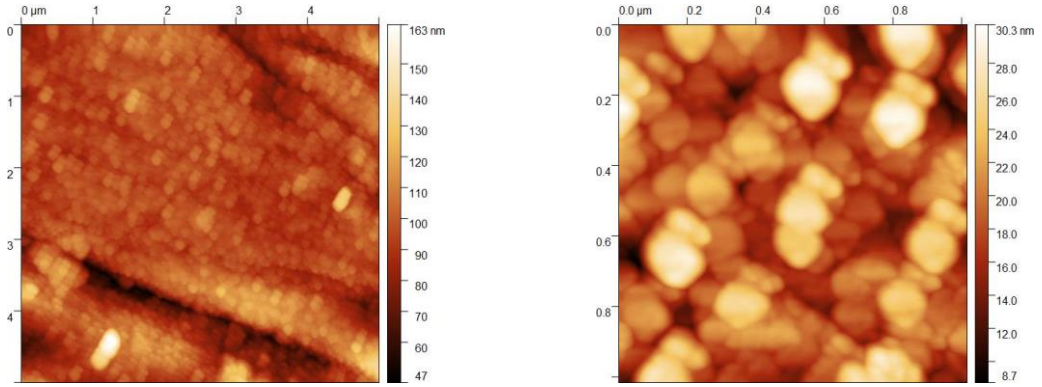


Figura 3.5 Imagen AFM en proyección isométrica del perfil de espesor de la muestra sinterizada a $210\ W$.

Tabla 3-1 Espesores de las películas de TaN sintetizadas a diferentes potencias

$\boldsymbol{Muestra\ (W)}$	$\boldsymbol{Espesor\ (nm)}$	$\boldsymbol{Desviación\ estandar\ (nm)}$
120	467	± 4
150	424	± 2
160	698	± 4
170	579	± 2
180	303	± 4
190	560	± 4
200	524	± 7
210	588	± 2
220	646	± 4

Con la finalidad de recolectar información de la morfología de las películas de TaN en términos de la rugosidad superficial Rq (Rms) y el tamaño de grano, se analizaron micrografías de $5\mu m \times 5\mu m$ y $1\mu m \times 1\mu m$. A modo de ejemplo en la figura 3.6 encontramos las micrografías para áreas de $5\mu m \times 5\mu m$ y $1\mu m \times 1\mu m$ de las películas sintetizadas a 210W.



a) b)

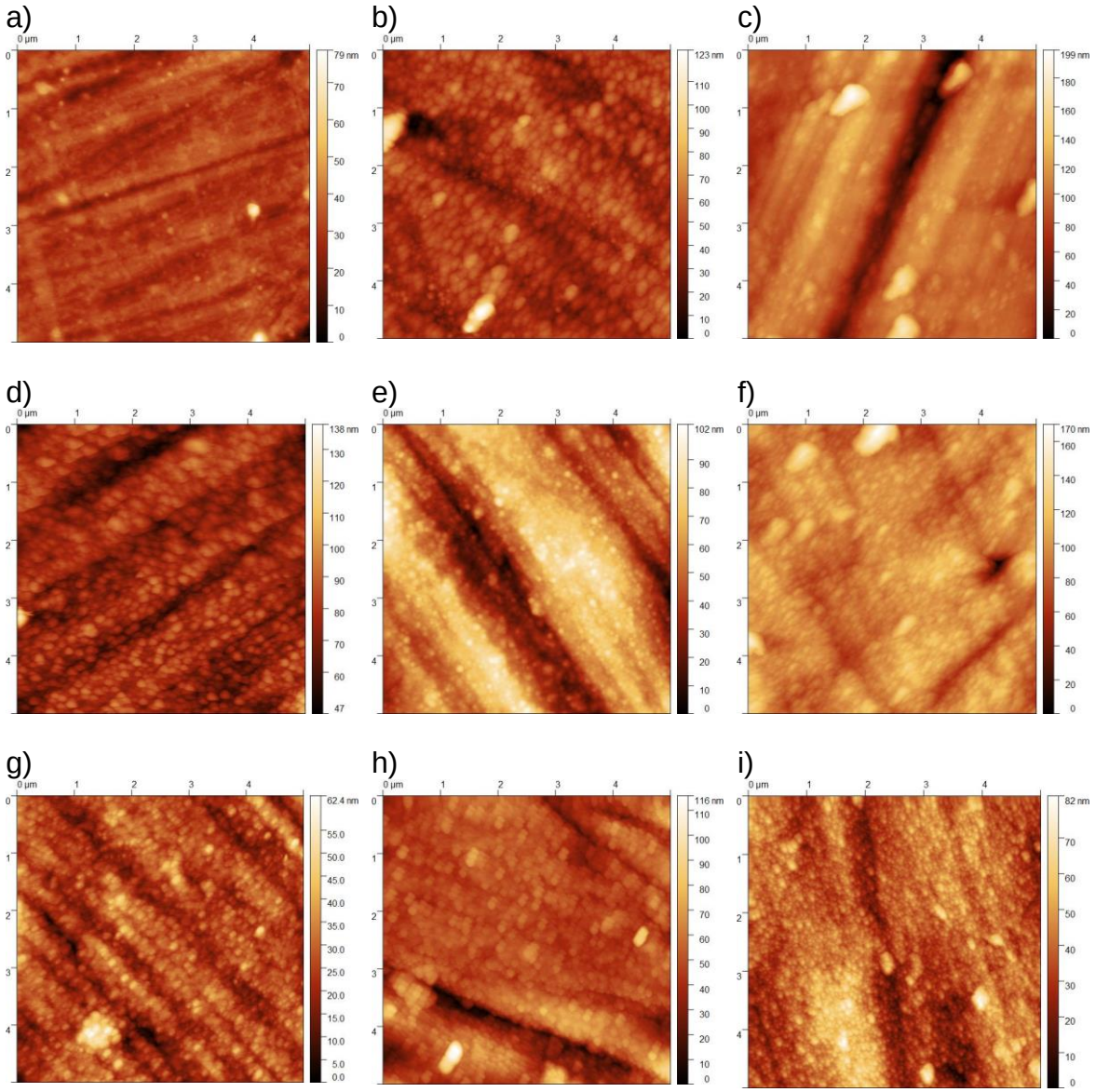
Figura 3.6 a). Micrografía de $5 \times 5\mu m$ utilizada para obtener los valores de la rugosidad Rq (Rms) y b). Micrografía de $1 \times 1\mu m$ utilizada para obtener los valores de los tamaños de granos

Se observan superficies homogéneas, en donde se evidencia una rugosidad baja, de aproximadamente 11,19 ± 2,87 nm y un tamaño de grano uniforme con un tamaño promedio de 74,58 ± 1,33 nm para las películas crecidas a 210W. Los valores obtenidos de la rugosidad se encuentran en la tabla 3.2.

Tabla 3-2 Rugosidad Rq (Rms) de las películas de TaN sintetizadas por medio de la técnica magnetrón sputtering.

$\boldsymbol{Muestra}$	$\boldsymbol{Rugosidad\ Rq\ (Rms)\ (nm)}$	$\boldsymbol{Desviación\ estandar\ (nm)}$
120	4,623	$\pm$ 1,399
150	10,69	$\pm$ 3,775
160	22,56	$\pm$ 9,89
170	7,961	$\pm$ 1,346
180	17,92	$\pm$ 3,7
190	13,51	$\pm$ 3,093
200	6,692	$\pm$ 1,572
210	11,19	$\pm$ 2,877
220	8,248	$\pm$2,7

No se presenta una variación significativa en la rugosidad de las muestras, obteniéndose bajos valores para la misma, debido a que las partículas pulverizadas tienen energía suficiente para una distribución uniforme de crecimiento de grano y por lo tanto superficies relativamente lisas con el aumento en la potencia de pulverización, como lo reportan Amalraj Peter Amalathas y Maan M. Alkaisi [28]. en las micrografías es apreciable en algunas zonas, los surcos que deja el pulido mecánico de los sustratos de acero ASIS-SAE 304, como se aprecia en la figura 3.7, en donde se encuentran las micrografías de $5 \times 5\mu m$ y 3D de las micrografías de $1 \times 1\mu m$ de todas las muestras. De igual manera es posible observar cómo va desapareciendo una superficie amorfa a medida que se aumenta la potencia [29].


a)
b)
c)
d)
e)
f)
g)
h)
i)

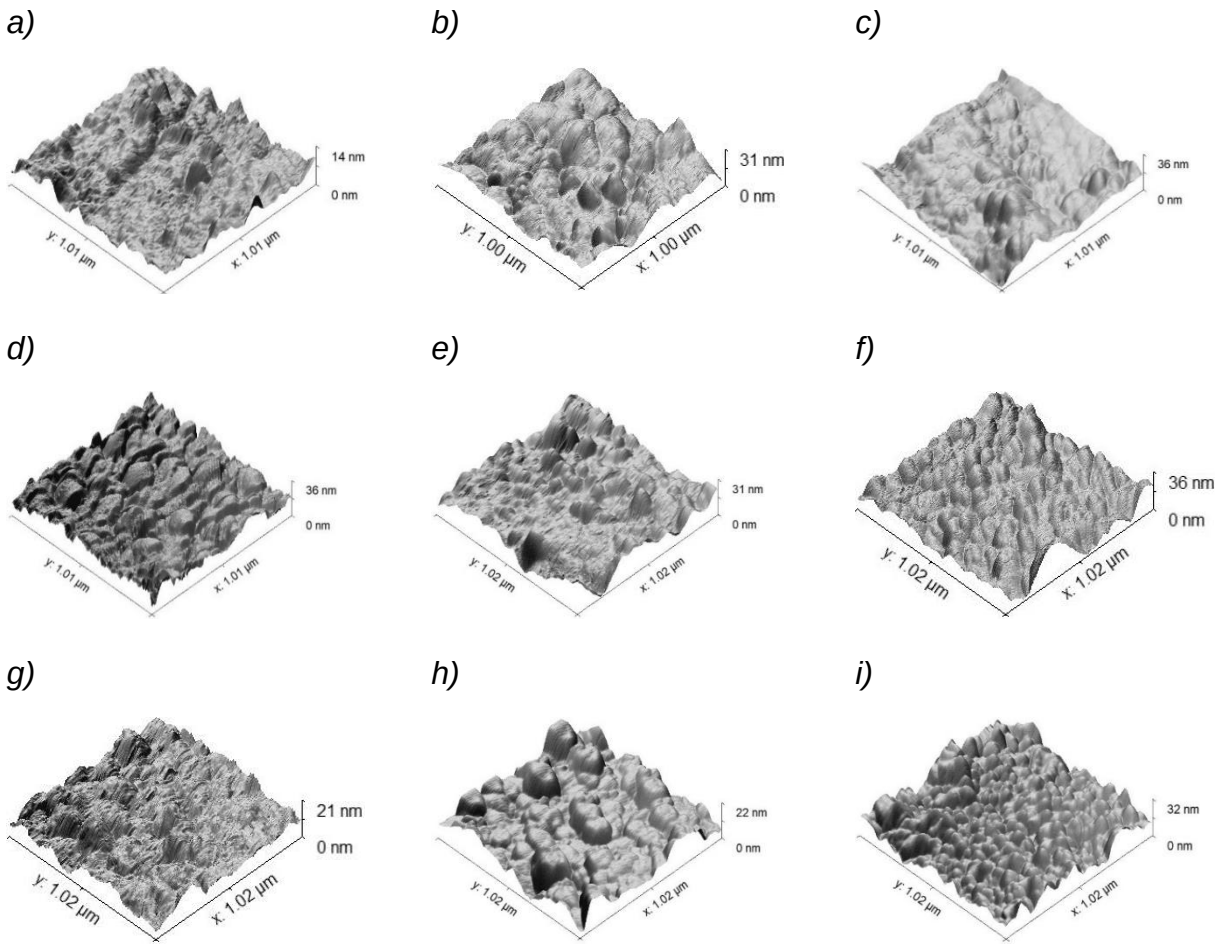


Figura 3.7 Micrografías 2D de $5 \times 5\mu m$ y 3D de las micrografías de $1 \times 1\mu m$ de la superficie de las películas crecidas a diferentes potencias a) 120W, b) 150W, c) 160W, d) 170W, e) 180W, f) 190W, g) 200W, h) 210W e i) 220W.

Igualmente, las medidas tomadas de AFM permiten extraer información de la morfología de las películas en términos del tamaño de grano como se muestra en la figura 3.8. Los valores descritos en la tabla 3.3 fueron obtenidos de esta misma ilustración y hacen pensar, dada su similitud con los datos suministrados en la gráfica 3.7, en un camino libre medio corto para los adátomos, el cual conduce a una movilidad restringida, y a la consecuente generación de centros de nucleación con una orientación cristalográfica preferencial [30], [31].

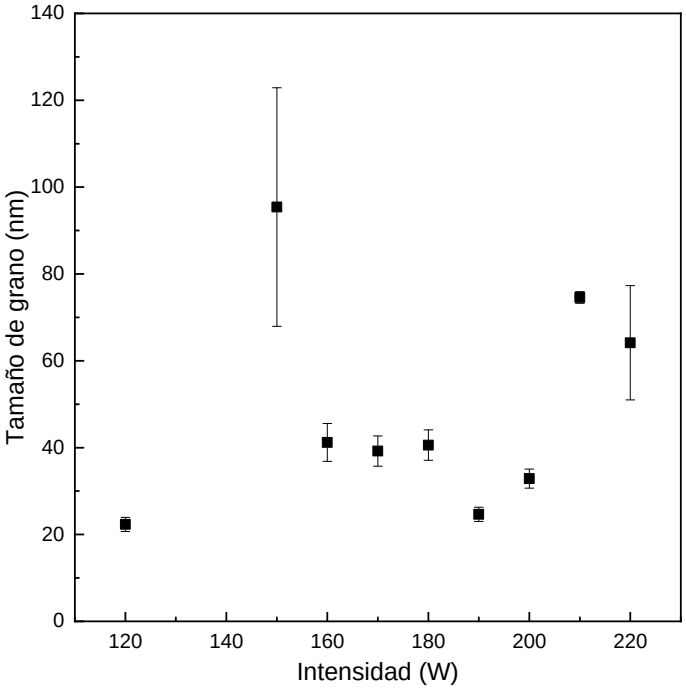


Figura 3.8 Tamaño de grano para diferentes potencias de síntesis.

Tabla 3-3 Tamaños de grano de las muestras de TaN crecidas a diferentes potencias.

$\boldsymbol{Muestra}$ $(\boldsymbol{W})$	$\boldsymbol{Tamaño\ de\ grano}$ $(\boldsymbol{nm})$	$\boldsymbol{Desviación\ estandar}$ $(\boldsymbol{nm})$
120	22,33143	1,63384
150	95,41714	27,46681
160	41,21	4,36732
170	39,20743	3,48236
180	40,58857	3,49823
190	24,65186	1,64214
200	32,865	2,19175
210	74,58429	1,33643
220	64,15818	13,16426

En las micrografías tomadas a $1 \times 1\mu m$ se observa que la superficie y los tamaños de grano para cada muestra son homogéneos, sin embargo, se evidencia un aumento del tamaño de grano con el aumento de la potencia, además, de que este tamaño de grano es considerablemente menor al tamaño de cristalito.

También se puede agregar que, el tamaño de grano grande puede ser mono o policristalino y en ambos casos el tamaño de cristalito debería ser menor al tamaño de grano. Además, para tamaños de grano pequeños el efecto de deformaciones por rompimiento de simetría de en las interfaces destruyen la homogeneidad de los cristalitos. Sin embargo, el tamaño de grano se midió con ventanas de un micrómetro cuadrado y esta ventana alberga pocos granos para la estadística de los mismos y a su vez es una medida local. Mientras que XRD es una medida con una ventana espacial de observación más grande y por tanto tiene más peso estadístico.

3.3. Análisis de corrosión

3.3.1. Polarización potenciodinámica

Las curvas de polarización potenciodinámica de la zona Tafel para los diferentes recubrimientos crecidos a diferentes potencias son mostradas en la figura 3.9, algunas muestras tuvieron un desplazamiento hacia potenciales más nobles mientras que otras tuvieron desplazamientos opuestos causando un aumento en la reacción catódica debido a la acumulación de más oxígeno disuelto en las fronteras de éste. Todas las muestras presentaron una tendencia a la disminución de la corriente de corrosión con el aumento de la potencia de crecimiento, a excepción de las muestras crecidas a 170 y 210 W, presentando así las velocidades de corrosión más elevadas de todo el set. La tabla 3.4 muestra los valores calculados de la corriente de corrosión (Icorr), el potencial de corrosión (Ecorr), la resistencia a la polarización (Rp) y la velocidad de corrosión. Los resultados muestran un incremento en la resistencia de la polarización a través del aumento de la potencia de síntesis, exhibiendo valores del orden de los kΩ·cm^2, dando a los recubrimientos una buena eficiencia protectiva. La alta resistencia a la polarización puede ser atribuida a una delgada capa pasiva inerte de Ta_2O_5 que se forma en este tipo de nitruros [32]. Esta capa es altamente resistente a la degradación en H_2SO_4 y se forma sobre los nitruros de Ta de acuerdo con la ecuación

$$2Ta + 5H_2O \rightarrow Ta_2O_5 + 10H^+ + 10e^- \qquad (3)$$

En investigaciones previas se ha reportado constantemente que los recubrimientos PVD sufren de diferentes tipos de defectos como agujeros, grietas e impurezas etc., debido a su

composición química, estructura y parámetros de deposición. En ambientes agresivos estos defectos pueden ser caminos directos hacia el sustrato, causando así corrosión localizada y una disminución en la eficiencia protectiva [33]. La energía con la que se golpea el material durante su deposición puede también influir en la densidad de estos defectos a través de la variación de la energía con la que los iones arriban a la superficie del sustrato, lo cual podría influir en la distribución atómica superficial y además generar cambios en el comportamiento corrosivo de los recubrimientos.

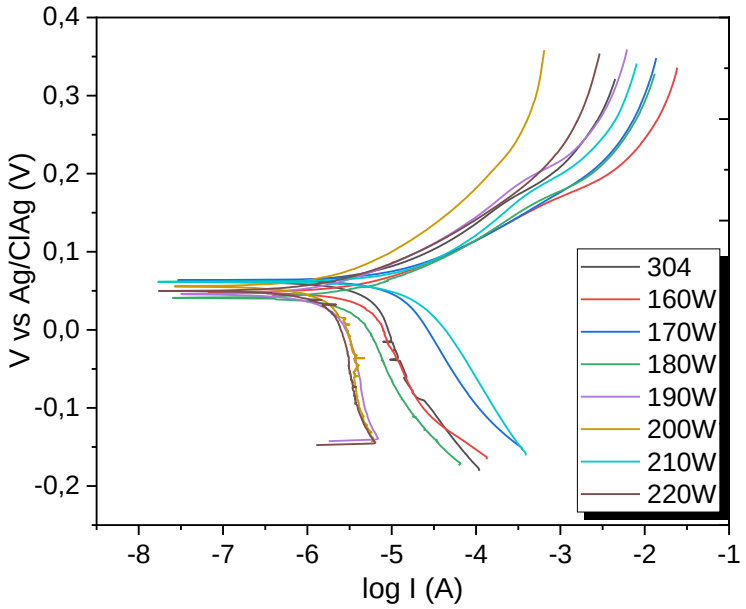


Figura 3.9 Polarización potenciodinámica para todas las muestras.

Se evaluó la eficiencia protectiva de los recubrimientos a través de la $ecuación\ (4)$, valores de esta se encuentran listados en la tabla 4.6.

$$P(\%) = 100\left(1 - \frac{i_{corr}}{i_{corr}^{0}}\right) \qquad (4)$$

Tabla 3-4 Variables obtenidas de un experimento de polarización.

$\boldsymbol{Muestra}$	$\boldsymbol{Icorr}\ [\boldsymbol{u.A}]$	$\boldsymbol{Ecorr}\ [\boldsymbol{mV}]$	$\boldsymbol{Rp}\ [\boldsymbol{k\Omega \cdot cm2}]$	$\boldsymbol{Velocidad\ de\ corrosión}\ [\boldsymbol{mmpy}]$	$\boldsymbol{P}\ (\%)$
304	6.55	44.69	3,24	1.55×10^{-3}	
160	4.88	45.78	3,40	1.15×10^{-3}	25.49
170	12.49	57.56	1,40	2.95×10^{-3}	0
180	4.29	26.17	4,41	1.01×10^{-3}	34.50
190	2.71	34.25	7,83	6.41×10^{-4}	58.62
200	2.44	40.07	7,97	5.72×10^{-4}	62.74
210	21.12	59.77	1,16	5.00×10^{-3}	0
220	2.35	33.92	8,27	5.51×10^{-4}	64.12

3.3.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

El comportamiento de las señales de corriente y voltaje en función de la frecuencia se muestran en la figura 3.10. El diagrama de Bode correspondiente al ángulo de fase en la figura 2b) muestra claramente dos constantes de tiempo para las muestras 160 y 210, el pico a altas frecuencias está relacionado al comportamiento capacitivo del recubrimiento y el pico a bajas frecuencias al comportamiento capacitivo del sustrato en los poros [34]. La pérdida del desfase para algunas de las muestras a bajas frecuencias representa la pérdida de las propiedades dieléctricas del sustrato en los poros, lo cual hace apenas distinguible la acumulación de carga entre las dos interfaces (recubrimiento-electrolito y sustrato-electrolito). El intento de formar un desfase significativo a bajas frecuencias mostrado por las muestras 170, 180, 190, 200 y 220 W puede representar una pérdida súbita de la capa pasiva de oxido formada en los poros, lo que indica que el electrolito alcanzó el sustrato mucho más invasivamente que en las demás muestras. La difusión de algunos agentes reactantes como el oxígeno a través del sistema depende en gran medida del tipo de fronteras de grano presentes en los poros del recubrimiento, por tal motivo la microestructura de los recubrimientos está relacionada con el comportamiento difusivo [35], lo que podría darnos indicios de una posible estructura columnar en las muestras 170, 180, 190, 200 y 220, y una estructura equiaxial o vítrea amorfa en las muestras 160 y 210 que mostraron un desfase significativo. Además, el sustrato de acero 304 mostró un comportamiento altamente capacitivo sólo a altas frecuencias, lo cual da indicios de la baja porosidad de éste [36]. Dicha porosidad está representada por una baja resistencia a la polarización, la cual es posible evidenciar en la figura 310 a), ya que la pérdida de un

desfase a bajas frecuencias representa disminución en la porosidad del recubrimiento, a excepción de la muestra crecida a una potencia de 210 W, ya que muestra un comportamiento capacitivo a bajas frecuencias y una alta resistencia a la polarización, esto puede deberse al tipo de estructura cristalina del recubrimiento como se mencionó anteriormente [35].

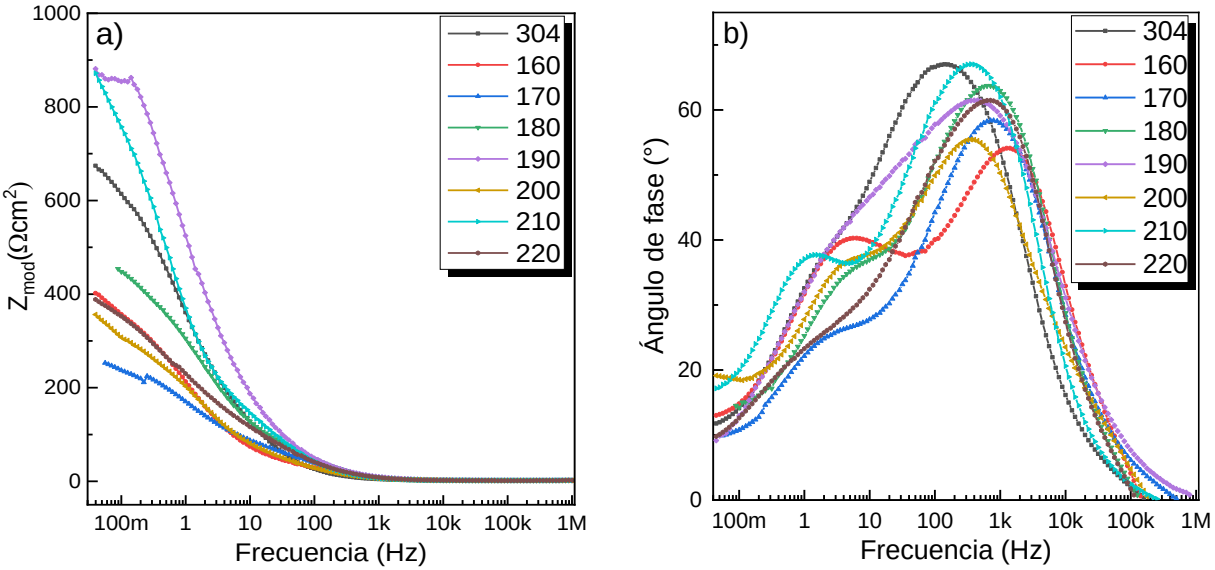


Figura 3-10 a) Módulo de fase en función de la frecuencia, (b) Ángulo de fase en función de la frecuencia.

3.4. **Conclusiones**

- Se logró sintetizar de forma exitosa nitruro de tantalio por la técnica de magnetrón sputtering DC reactivo.
- Con los parámetros de síntesis se logró aislar la estructura cristalina δ–TaN, para un nitruro que se caracteriza por su gran riqueza y coexistencia de fases.
- Se logró determinar que la excelente difusión y nucleación homogénea son los mecanismos de crecimiento particulares que favorecen la formación de la fase δ-TaN, dichos mecanismos sobresalen gracias a la alta energía de proceso dada por la potencia de crecimiento.
- Mediante el análisis de textura, se encontró que la conformación estructural no presenta una tendencia particular en función de la potencia, de hecho, fluctúa alrededor de un promedio, además se observó que las reflexiones asociadas los planos (111) y (200), que se detectan para bajos ángulos, dominan sobre las demás en todo el rango de potencias de crecimiento.

3.5. **Trabajos futuros**

Para dar continuidad a este trabajo se recomienda:

- Fabricar recubrimientos de nitruro de tantalio dentro de otros rangos de potencia de crecimiento para comprender mejor la evolución de la fase cúbica del material.
- Modificar otros parámetros de síntesis para relacionar la posible aparición de nuevas fases con los mecanismos de crecimiento.
- Apoyarse de otras técnicas de caracterización estructural, como microscopía electrónica de transmisión (TEM) y método de figura de polo de rayos X, para

así tener mayores herramientas que ayuden a comprender los mecanismos de crecimiento del material y sus diferentes fases.

3.6. Bibliografía

[1] Y. Mashimo, T., Tashiro, S., Toya, T., Nishida, M., Yamazaki, H., Yamaya, S., Oh-ishi, K., Syono, "JCPDS 49-1283," in *J. Mater. Sci*, 1993, vol. 28, p. 3439.

[2] H. B. Nie *et al.*, "Structural and electrical properties of tantalum nitride thin films fabricated by using reactive radio-frequency magnetron sputtering," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 73, no. 2, pp. 229–236, Aug. 2001, doi: 10.1007/s003390000691.

[3] S. Xu, P. Munroe, J. Xu, and Z. H. Xie, "The microstructure and mechanical properties of tantalum nitride coatings deposited by a plasma assisted bias sputtering deposition process," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 307, pp. 470–475, 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.09.015.

[4] I. P. B. and A. N. P. V. F. Petrunin, N. I. Sorokin, "STABILITY OF CUBIC TANTALUM NITRIDES DURING HEAT TREATMENT," vol. 3, no. 3, pp. 1–22, 1980.

[5] S. Baik and Y. Kim, "Microstructural evolution of tantalum nitride thin films synthesized by inductively coupled plasma sputtering," *Appl. Microsc.*, vol. 50, no. 1, p. 7, Dec. 2020, doi: 10.1186/s42649-020-00026-7.

[6] G. Bejarano Gaitán, J. Roque Caicedo, P. Prieto Pulido, G. Zambrano, and E. Baca Miranda, "Influence of ionic bombardment on cubic boron nitride (c-BN) thin film deposition by r. f. magnetron sputtering," *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, no. 37, pp. 188–199, 2006.

[7] J. J. Olaya, D. M. Marulanda, and S. Rodil, "Preferential orientation in metal nitride deposited by the UBM system," *Ing. e Investig.*, vol. 30, no. 1, pp. 125–129, 2010.

[8] K. L. Chopra, M. R. Randlett, and R. H. Duff, "Face-centred cubic modification in sputtered films of tantalum, molybdenum, tungsten, rhenium, hafnium and zirconium," *Philos. Mag.*, vol. 16, no. 140, pp. 261–273, 1967, doi: 10.1080/14786436708229739.

[9] A. Al-Masha'al, A. Bunting, and R. Cheung, "Evaluation of residual stress in sputtered tantalum thin-film," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 371, pp. 571–575, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.02.236.

[10] Takuya Yoshihara and Katsumi Suzuki, "Variation of internal stresses in sputtered Ta films," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 11, no. 2, p. 301, 1993, doi: 10.1116/1.586674.

[11] L. A. Clevenger, A. Mutscheller, J. M. E. Harper, C. Cabral, and K. Barmak, "The relationship between deposition conditions, the beta to alpha phase transformation,

and stress relaxation in tantalum thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 72, no. 10, pp. 4918–4924, 1992, doi: 10.1063/1.352059.

[12] G. K. Williamson and W. H. Hall, "X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram," *Acta Metall.*, vol. 1, no. 1, pp. 22–31, 1953, doi: 10.1016/0001-6160(53)90006-6.

[13] K. Y. Chan and B. S. Teo, "Investigation into the influence of direct current (DC) power in the magnetron sputtering process on the copper crystallite size," *Microelectronics J.*, vol. 38, no. 1, pp. 60–62, 2007, doi: 10.1016/j.mejo.2006.09.011.

[14] S. D. Ekpe and S. K. Dew, "Stability of Cubic FAPbI3 from X-ray Diffraction, Anelastic, and Dielectric Measurements," pp. 229–254, 2008, doi: 10.1007/978-3-540-76664-3_7.

[15] M. T. Le, Y. U. Sohn, J. W. Lim, and G. S. Choi, "Effect of sputtering power on the nucleation and growth of Cu films deposited by magnetron sputtering," *Mater. Trans.*, vol. 51, no. 1, pp. 116–120, 2010, doi: 10.2320/matertrans.M2009183.

[16] D. A. Cogswell and M. Z. Bazant, "Coherency strain and the kinetics of phase separation in LiFePO 4 nanoparticles," *ACS Nano*, vol. 6, no. 3, pp. 2215–2225, 2012, doi: 10.1021/nn204177u.

[17] H. N. Shah, R. Jayaganthan, and D. Kaur, "Effect of sputtering pressure and temperature on DC magnetron sputtered CrN films," *Surf. Eng.*, vol. 26, no. 8, pp. 629–637, 2010, doi: 10.1179/174329409X389326. [18] M. K. S. Bin Rafiq *et al.*, "WS2: A New Window Layer Material for Solar Cell Application," *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–11, 2020, doi: 10.1038/s41598-020-57596-5.

[19] J. Jaiswal, S. Chauhan, and R. Chandra, "Influence of Sputtering Parameters on Structural, Optical and Thermal Properties of Copper Nanoparticles Synthesized By Dc Magnetron Sputtering," *Int. J. Sci. Technol. Manag.*, no. 0401, pp. 2394–1529, 2015.

[20] D. HESSE, N. ZAKHAROV, A. PIGNOLET, A. JAMES, and S. SENZ, "TEM cross-section investigations of epitaxial Ba," *Cryst. Res. Technol.*, vol. 35, pp. 641–651, 2000.

[21] T. Elangovan *et al.*, "Synthesis and high temperature XRD studies of tantalum nitride thin films prepared by reactive pulsed dc magnetron sputtering," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 22, pp. 6400–6407, 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.03.067.

[22] C. H. Ma, J. H. Huang, and H. Chen, "Texture evolution of transition-metal nitride thin films by ion beam assisted deposition," *Thin Solid Films*, vol. 446, no. 2, pp. 184–193,

2004, doi: 10.1016/j.tsf.2003.09.063.

[23] C.-S. Shin, D. Gall, Y.-W. Kim, N. Hellgren, I. Petrov, and J. E. Greene, “Development of preferred orientation in polycrystalline NaCl-structure δ-TaN layers grown by reactive magnetron sputtering: Role of low-energy ion surface interactions,” *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 9, pp. 5084–5093, Nov. 2002, doi: 10.1063/1.1510558.

[24] F. Ritchie, *A practical guide to SPM*, vol. 86, no. 2. 2005.

[25] K. Y. Chan and B. S. Teo, “Atomic force microscopy (AFM) and X-ray diffraction (XRD) investigations of copper thin films prepared by dc magnetron sputtering technique,” *Microelectronics J.*, vol. 37, no. 10, pp. 1064–1071, 2006, doi: 10.1016/j.mejo.2006.04.008.

[26] V. Chawla, R. Jayaganthan, A. K. Chawla, and R. Chandra, “Microstructural characterizations of magnetron sputtered Ti films on glass substrate,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, no. 7, pp. 3444–3451, 2009, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2008.08.004.

[27] I. Safi, “Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: A review,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 127, no. 2–3, pp. 203–218, 2000, doi: 10.1016/s0257-8972(00)00566-1.

[28] A. P. Amalathas and M. M. Alkaisi, “Effects of film thickness and sputtering power on properties of ITO thin films deposited by RF magnetron sputtering without oxygen,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 10, pp. 11064–11071, 2016, doi: 10.1007/s10854-016-5223-9.

[29] Y. Jin *et al.*, “Effect of sputtering power on surface topography of dc magnetron sputtered Ti thin films observed by AFM,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 8, pp. 4673–4679, 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.12.029.

[30] D. Escobar, “MICROESTRUCTURA, ESFUERZOS RESIDUALES Y DUREZA EN PELÍCULAS DELGADAS DE NITRURO DE TITANIO-CIRCONIO,” *Tesis Maest.*, 2012.

[31] S. S. Firouzabadi, M. Naderi, K. Dehghani, and F. Mahboubi, “Effect of nitrogen flow ratio on nano-mechanical properties of tantalum nitride thin film,” *J. Alloys Compd.*, vol. 719, pp. 63–70, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.05.159.

[32] U. Gramberg, M. Renner, and H. Diekmann, “Tantalum as a material of construction for the chemical processing industry – A critical survey,” *Mater. Corros.*, vol. 46, no. 12, pp. 689–700, 1995, doi: 10.1002/maco.19950461206.

[33] S. B. Lyon, “Shreir’s Corrosion Volume 3: Comprehensive Corrosion,” *Shreir’s Corros.*, 2009.

[34] J. P. N. Espinosa, “Evaluación de la resistencia a la corrosión a través de técnicas electroquímicas en películas delgadas de TiZrN,” 2019.

[35] C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, and A. Matthews, “An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behavior of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part II. EIS interpretation of corrossion behaviour,” *Corros. Sci.*, vol. 45, no. 6, pp. 1257–1273, 2003, doi: 10.1016/S0010-938X(02)00214-7.

[36] Y. M. Lu, R. J. Weng, W. S. Hwang, and Y. S. Yang, “Study of phase transition and electrical resistivity of tantalum nitride films prepared by DC magnetron sputtering with OES detection system,” *Thin Solid Films*, vol. 398, no. 399, pp. 356–360, 2001, doi: 10.1016/S0040-6090(01)01342-6.

A. Anexo: APÉNDICE:

CÁLCULO DE LAS DISTANCIAS INTERPLANARES A PARTIR DE LAS BASES DE DATOS (d_{hkl} CALCULADO) PARA LA FASE δ-TaN

Patrón JCPDS 49-1283 (fase δ-TaN)

Longitud de onda de los rayos-X: $1{,}5418$ Å.

2θ (grados)	θ (grados)	hkl	d_{hkl} (calculado)
35,831	17,9151	111	2,5061
41,606	20,8030	200	2,1706
60,258	30,1290	220	1,5358
72,125	36,0625	311	1,3096
75,880	37,9400	222	1,2538