

EFFECTO DEL FLUJO DE NITRÓGENO EN LA ESTRUCTURA, ORIENTACIÓN PREFERENCIAL Y ANÁLISIS DFT DE ZrN DEPOSITADO POR PULVERIZACIÓN MAGNETRÓNICA REACTIVA

A. Ruden^{1}, J. S. Restrepo¹, M. Muñoz¹, J. M. González¹, A. Neira², F. Sequeda¹*

- ✓ Este artículo forma parte del “Volumen Suplemento” **S1** de la *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM)*. Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso “*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*” celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las “Instrucciones para Autores” establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

EFFECTO DEL FLUJO DE NITRÓGENO EN LA ESTRUCTURA, ORIENTACIÓN PREFERENCIAL Y ANÁLISIS DFT DE ZrN DEPOSITADO POR PULVERIZACIÓN MAGNETRÓNICA REACTIVA

A. Ruden^{1*}, J. S. Restrepo¹, M. Muñoz¹, J. M. González¹, A. Neira², F. Sequeda¹

¹Universidad del Valle, Cali, Colombia

²University of North Texas, Denton

*E-mai: arudenm@gmail.com

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008

Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009

Disponibile en: www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html

Resumen

El nitruro de circonio (ZrN) fue depositado por pulverización catódica (Magnetron Sputtering) reactiva a diferentes presiones parciales de N₂, haciendo estudios sobre la estructura cristalina, tamaño de grano y microstress de la película delgada. El recubrimiento se depositó sobre un sustrato de silicio en orientación (111), cuando el flujo de nitrógeno aumentó la estructura se determinó como δ-ZrN, fase cúbica con estructura tipo NaCl en orientación preferencial (111), también se observa la orientación (200), pero la intensidad de esta orientación disminuye al aumentar la intensidad de flujo de nitrógeno; además existe un corrimiento de la orientación, debida a la naturaleza intersticial del nitrógeno generado un estrés compresivo [1,2,3] aumentando el parámetro de red de 4,57 a 4,60 Å. El tamaño de grano y el microstress, fue predicho por el método Willian-Hall y el FWHM de cada uno de los picos del patrón de difracción, el aumento de flujo que produce que el tamaño de grano aumente, fenómeno producido por el aumento de la movilidad de los átomos sobre la superficie [4]. El análisis DFT, se muestra una relación directa entre la reactividad de circonio y el nitrógeno, indicando la alta estabilidad que presenta la fase δ-ZrN.

Palabras claves: ZrN, DFT, Sputtering Reactivo

Abstract

Zirconium nitride (ZrN) was deposited by reactive magnetron sputtering at different N₂ partial pressures to exam the crystalline structure, size grain and microstress of ZrN deposited as thin film. The coating have been deposited on silicon orientation (111) substrate, when nitrogen flow increased the coating shown a δ-ZrN phase with a cubic structure type NaCl with a preferential orientation (111), also it's observed the orientation (200), but this orientation decrease them intensity when increase the nitrogen flow meantime that first orientation (111) increase intensity. Beside produce that all peaks are moved to left this is due to lattice dilation suffer in the structure for the nitrogen on interstitials position generated compression residual stress [1,2,3] to increase the lattice parameter from 4.57 Å to 4.60 Å. Size grain and microstress were measured whit Willian-Hall Metod, XRD patterns and the FWHM of each peaks. The flow increased produce that the size grain increases too; it is produced for the increase the atoms mobility time on the surface, may is relating with a less mobility the atoms in the surface [4]. The DFT analysis, shown a direct reactivity between zirconium and nitrogen, shown the high stability that presents the δ-phase.

Keywords: ZrN, DFT, Reactive Sputtering.

1. INTRODUCTION

El nitruro de circonio (ZrN) cristaliza en una red cúbica centrada en las caras; la base consiste en un átomo de circonio Zr y uno de nitrógeno N, separados por la mitad de la diagonal principal del cubo, como se puede observar en la figura 1. En

cada celda unitaria hay cuatro unidades de ZrN, ilustrando así, las posiciones de cada componente para el compuesto, para el Zr las posiciones están dadas por las triplas: (0,0,0) (1/2,1/2,0), (1/2,0,1/2) (0,1/2,1/2) y para el N: (1/2,1/2,1/2) (0,0,1/2) (0,1/2,0) (1/2,0,0). En cuanto a su cristalografía, la mayor texturización se encuentra dispuesta en la

orientación (111) aunque A. Sue y colaboradores [5] muestran que la orientación puede cambiar a la (200) dependiendo de los parámetros del proceso de producción de la película delgada (voltaje Bias, presión, distancia interelectrónica). El compuesto ZrN se forma a través de enlaces covalentes con momento dipolar eléctrico permanente entre los elementos, cuyas electronegatividades son 1.3 y 3.0 para el Zr y N respectivamente. Gracias a este tipo de enlace, la movilidad de la nube electrónica está más cerca al nitrógeno debido a su estado altamente electronegativo. El ZrN, es estable químicamente, lo que lo hace un buen candidato para recubrimientos para aplicaciones de corte a alta velocidad, posee un alto punto de fusión el cual alcanza temperaturas hasta del orden de 2980°C; mecánicamente posee durezas más o menos de la misma magnitud a la del TiN, investigadores como M. Larajani han determinado que para dicho cerámico, la dureza de la película delgada se encuentra entre 15.7 y 28.4 GPa [6]. Este trabajo consistió en la producción y caracterización estructural del ZrN por pulverización catódica reactiva en presencia de campos magnéticos, dando observaciones de la estructural, respecto a la al incremento del flujo Ar/N₂.

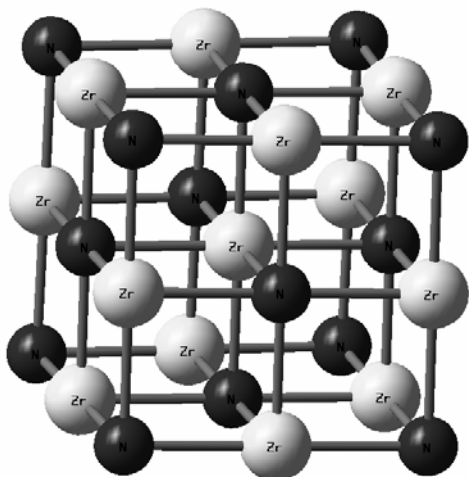


Figura 1. Cristalización del ZrN (estructura F.C.C)

2. DETALLES EXPERIMENTALES

La película de ZrN fue crecida sobre sustratos de silicio en orientación (111), utilizando un sistema de Magnetron Sputtering AJA INTERNACIONAL ATC 1500. Este sistema está compuesto por tres fuentes de Potencia ADVANCED ENERGY con valores máximos de 400W, tres magnetrones circulares de 2" de diámetro, sistema de Voltaje Bias con un máximo de 1KW, flujómetros con un

rango de 0.1 a 100 s.c.c.m. para la producción de las películas, se utilizó un blanco de geometría circular de Zr de 99,999% de pureza, con dimensiones: 5 cm. de diámetro y 0.63 cm de espesor; en una atmósfera de Argón/Nitrógeno y temperatura y distancia interelectrónica constante de 200°C y 10 cm, respectivamente. En la tabla 1 se muestran las condiciones de trabajo para el experimento; la variación del flujo de nitrógeno para la deposición del ZrN. Para el análisis estructural de los recubrimientos se hizo XRD a temperatura ambiente, usando un equipo D8 Advance (Broker AXS) con una radiación de $K\alpha$ -Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), en ángulo de barrido entre $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$, con pasos de 0.020° y tiempos de exposición de 2.0 s/paso; para el análisis computacional de la molécula de ZrN bajo estructura f.c.c del ZrN se llevó a cabo en un equipo DELL Server Poweredge 1850 procesador Intel Xeon 3.6 Ghz. Se utilizó el software Gaussian 98 [7], se realizaron tres simulaciones, distribución electrónica y densidad electrónica, el tiempo de cómputo del sistema fue de 1 hora y 29 segundos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Efecto del flujo de nitrógeno en la estructura cristalina del ZrN (XRD)

Los patrones XRD del ZrN por el método de ángulo rasante son mostrados en la figura 2; se puede observar la influencia que tiene el flujo de nitrógeno sobre las fases presentes en los recubrimientos y en especial en las orientaciones preferenciales.

Tabla 1. Variación del flujo de Ar/N₂ en la deposición de los recubrimientos de ZrN

Voltaje Bias(V)	Flujo Ar/N ₂ (s.c.c.m)
-100	5,0/0,10
-100	5,0/0,12
-100	5,0/0,15
-100	5,0/0,25

Independientemente del flujo de nitrógeno, el patrón muestra una estructura tipo δ -ZrN cubica tipo NaCl (FCC) orientada preferencialmente en la dirección (111), esta orientación es típica para estos recubrimientos depositados por la técnica pulverización catódica en presencia de campos magnéticos; se puede observar que el incremento del flujo de nitrógeno, además de aumentar la intensidad en la orientación (111), también produce

un corrimiento hacia ángulos menores, comportamiento producido por la dilatación de la celda cristalina gracias a la incorporación de átomos de nitrógeno sobre-estequiométrico en posiciones intersticiales, produciendo así esfuerzos residuales de compresión [8, 9], que amplían el parámetro de red de la estructura de 4.57 °Å a 4.60 °Å, al aumentar el flujo de nitrógeno de 0.10sccm a 0.25sccm, haciendo que la celda se distorsione. El aumento en el flujo de nitrógeno mas allá de 0.25sccm puede producir una formación progresiva de otra fase como es Zr_3N_4 . Algunos autores ya han indicado que la desviación del pico de la orientación (111) de la fase NaCl hacia ángulos mas pequeños, son característicos de películas con una composición correspondiente a la fase con propiedades aislantes del nitruro de circonio (Zr_3N_4) [1]. Los patrones también indican que existen otras orientaciones del ZrN cubico presentes en la película como son: (200), (220), (311), (222) y (400).

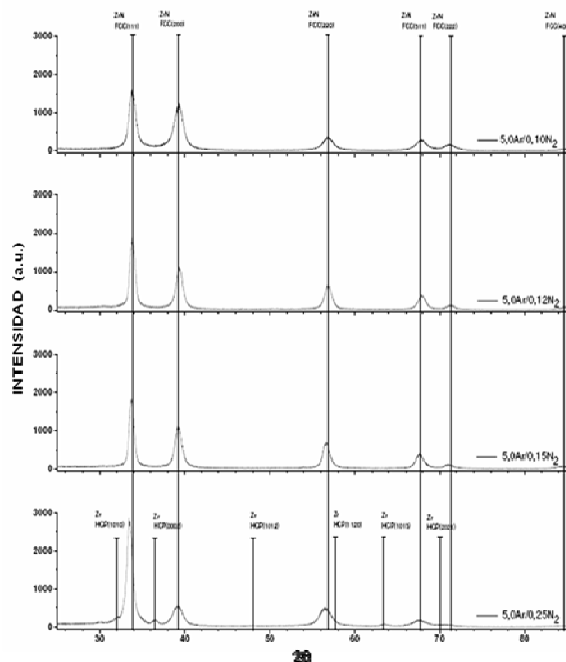


Figura 2. Patrón de difracción del ZrN en función del cambio de flujo de nitrógeno

La orientación (200), al contrario que la (111), disminuye su intensidad con el incremento del flujo de nitrógeno. Esta orientación también es una de las mas comunes en películas de nitruro de circonio y teóricamente, es la superficie con menor energía para las películas de nitruros de metales con estructura tipo NaCl [10].

El comportamiento de las orientaciones (111) y (200) puede atribuirse a la característica reducción en la tasa de deposición al incrementar el flujo de N_2 , lo que permite que los átomos en la superficie tengan mayor tiempo para acomodarse en la dirección preferencial (111) del ZrN. En el XRD de la película crecida con relación de gases de 5sccm Ar/0.25sccm N_2 , muestran picos de una estructura HCP en diversas orientaciones perteneciente a la fase α -Zr [11], esto se debe a Zr que no ha sido reactivo con el nitrógeno, además de la capa semilla usada en el proceso de deposición (mejorar adherencia).

3.2 Efecto del flujo de nitrógeno en la texturización, tamaño de grano y microdeformaciones del ZrN

La superioridad de la orientación se puede cuantificar mediante el coeficiente de textura este factor se calcula utilizando las intensidades de los picos presentes en el espectro de XRD. En la figura 3 se puede observar el cambio en el coeficiente de textura de (111) y (200) dependiendo del flujo de nitrógeno. El tamaño de grano y la microdeformaciones se calcularon a partir pueden medir utilizando el método de William son-Hall, de los XRD y los *FWHM* de cada pico presente (figura 4). El aumento del flujo produce un incremento en el tamaño de grano, este comportamiento se atribuye a un mayor tiempo de movilidad de los átomos al arribar a la superficie y esta relacionado a una menor velocidad de deposición. La microdeformaciones no uniforme lleva un desplazamiento sistemático de los átomos de sus posiciones ideales y el ensanchamiento del pico en el espectro de XRD. Este tipo de deformación se debe a: defectos puntuales, deformación plástica y baja cristalinidad.

3.3 Análisis DFT de la estructura del δ -ZrN (distribución de carga, densidad total electrónica)

Distribución de carga. Se muestra formación de enlaces en forma de nitruro y enlaces de carácter metálico, lo que indica la inestabilidad del sistema, mostrando otro tipo de fases como hexagonal o triclínica, o una combinación de fases (formas estequiométricas de la forma Zr_N o ZrN_x) lo que indica, que la forma de enlace presente a bajos flujos de nitrógeno, es la fase tipo NaCl del ZrN que

en consecuencia con los resultados experimentales es la más estable; a altas concentraciones de nitrógeno, se presentaría inestabilidad del sistema, presentando enlaces metálicos tipo Zr-Zr (figura 5); Por otro lado, gracias a la inestabilidad que generan los enlaces Zr-Zr en la estructura del ZrN, el átomo central detecta una deficiencia de carga, por tanto la probabilidad de que exista oxidación es alta, ya que entrega la mayoría de sus electrones.

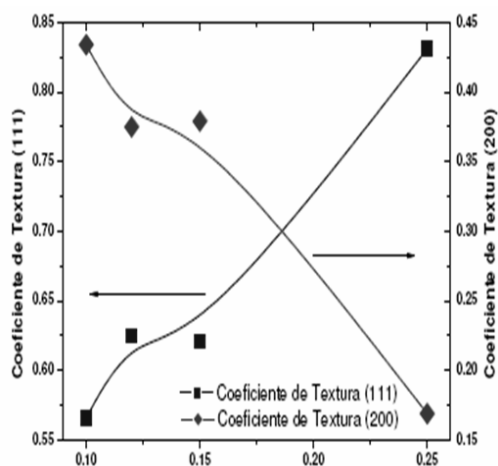


Figura 3. Coeficientes de textura de los picos (111) y (200) respecto al flujo de nitrógeno

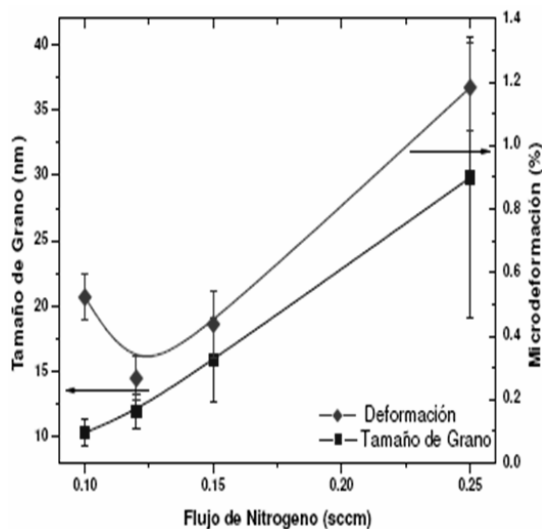


Figura 4. Tamaño de grano y microdeformaciones, respecto al flujo de nitrógeno

Densidad total electrónica. En la figura 6 se muestra la densidad total electrónica; esta densidad muestra una superficie de respuesta continua, presentando alta polarización en las caras de la celda, debido a la alta interacción y al tipo de enlace que posee la estructura, además existen

regiones en las cuales la probabilidad de encontrar electrones es máxima, pero en conjunto es una celda cristalina eléctricamente neutra.

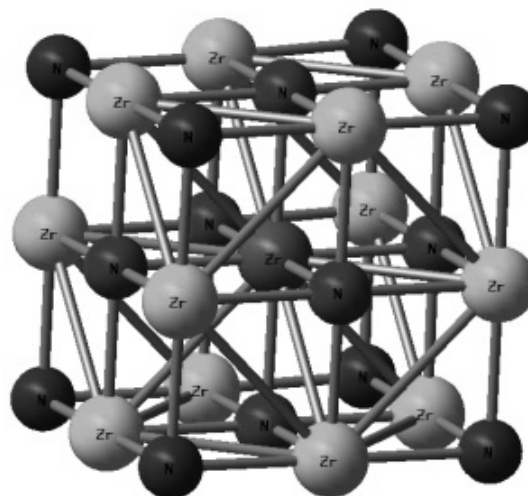


Figura 5. DFT. Distribución de carga del ZrN

4. CONCLUSIONES

Se determinaron los efectos que conlleva el aumentar el flujo de nitrógeno. Los patrones XRD muestran la existencia de nuevas fases al aumentar el flujo del gas reactivo, o por lo menos la existencia de enlaces de carácter metálico de la forma Zr-Zr, hecho corroborado a partir de simulaciones computacionales que muestran la alta probabilidad de existencia de otras estequiometrías. El tamaño de grano y las microdeformaciones, juegan un papel de vital importancia en el análisis, mostrando incrementos en la cristalinidad del material, en la disminución del flujo de nitrógeno.

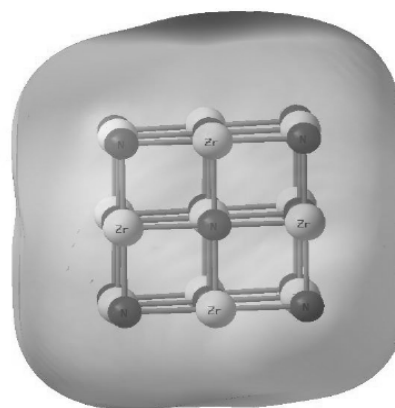


Figura 6. DFT. Densidad total electrónica para el ZrN

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] H.M. Benia, A. Guemmaz, G. Schmerber, A. Mosser, and J. Parlebas. *Applied Surface Science*, 200:231–238, 2002.
- [2] D. Pilloud, A. Dehlinger, J.F. Pierson, A. Roman, and L. Pichon. *Surface & Coatings Technology*, 174-175:338–344, 2003.
- [3] R. Manaila, D. Biro, A. Devenyi, D. Fratiloui, R. Popescu, and J. Totolici. *Applied Surface Science*, 134:1–10, 1998.
- [4] D.R. McGregor. PhD thesis, North Carolina State University, 2002
- [5] J. A. Sue, H.H. Troue, *Surface Coating Technology*, Vol 40 421-434 1989
- [6] M. M. Larajani. *Vacuum* 81 (2006) 550-555
- [7] Gaussian 98, Revision A.11.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, et al, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001.
- [8] D. Pilloud, A. Dehlinger, J.F. Pierson, A. Roman, and L. Pichon. *Surface & Coatings Technology*, 174-175:338–344, 2003
- [9] R. Manaila, D. Biro, A. Devenyi, D. Fratiloui, R. Popescu, and J. Totolici. *Applied Surface Science*, 134:1–10, 1998.
- [10] J-H. Huang, C-Y Hsu, S-S Chen, and G-P Yu. *Materials Chemistry and Physics*, 77:14–21, 2002.
- [11] C. H. Ma, J. H. Huang and Haydy Chen. *Surface and Coatings Technology*. 133-134: 289-297, 2000.