

MICROESTRUCTRA DE RECUBRIMIENTOS DE NITRUROS METALICOS DE TRANSICIÓN PRODUCIDOS CON LA TÉCNICA DE SPUTTERING ASISTIDO CON CAMPOS MAGNETICOS VARIABLES

J. J. Olaya¹

¹Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Universidad Nacional de Colombia.

Resumen

La microestructura de un recubrimiento de nitruros metálicos de transición (NMT) esta determinada por un gran número de parámetros de depósito, que incluyen la temperatura del sustrato, presión de trabajo, la presión parcial del nitrógeno, la potencia de la descarga, la polarización negativa en el sustrato y la razón de flujos iones/átomos incidentes en el sustrato. Todos estos parámetros controlan la movilidad de los átomos depositados y con ello la microestructura y la composición química del recubrimiento. Un entendimiento detallado de la interacción de la microestructura con las propiedades es importante, ya que el tipo de morfología y la orientación preferencial del recubrimiento influyen en las propiedades mecánicas, químicas, ópticas y eléctricas de las películas. En este artículo se describen las principales teorías que resumen el fenómeno de la orientación preferencial en los recubrimientos de nitruros metálicos de transición producidos con un sistema de sputtering asistido con campos magnéticos.

Palabras claves: magnetron desbalanceado, nitruros metálicos de transición, microestructura, orientación preferencial

Abstract

The microstructure of transition metallic nitride coatings is determined by the deposit parameters, which include the substrate temperature, work pressure, partial pressure of nitrogen, discharge power, substrate polarization and the ion to atom flux ratio. All these parameters can control the mobility of atoms, which change the microstructure and the chemical composition of the films. On the other side, the preferential orientation of the coating influences also the mechanical, chemical, optical and electrical properties of the films. In this article the main theories on the phenomenon of the preferential orientation of transition nitride metallic films produced by unbalanced magnetron system are summarized.

Keywords: unbalanced magnetron, transition metallic nitride, microstructure, preferential growth.

1. Microestructura de los nitruros metálicos de transición

La microestructura de una película delgada se puede relacionar muy bien con la movilidad de los átomos adsorbidos durante su crecimiento. Las fuentes de energía de los átomos adsorbidos son los siguientes: (1) Térmica (2) Bombardeo iónico (flujo y energía de iones) y (3) La movilidad inducida químicamente (crecimiento de compuestos). La tercera contribución esta determinada por la naturaleza de las especies en los vapores. La microestructura de un recubrimiento puede ser representada por el Modelo de Zonas (SZM), el cual prevé la morfología y la microestructura de la película en función de la movilidad de los átomos adsorbidos e independientemente del tipo de material. Diferentes estudios sobre la influencia de las variables del proceso (temperatura, presión, polarización, etc) han dado un modelo de zonas general para describir la estructura del recubrimiento [1-6]. En el trabajo de Movchan y Demchishin [2] se observó que la morfología de los recubrimientos evaporados de Ti , Ni y W , ZrO_2 y Al_2O_3 se relacionaba muy bien con la temperatura homóloga o normalizada T_s/T_m (donde T_s es la temperatura de la película durante la deposición y T_m es

su temperatura de fusión, ambos en grados Kelvin). Estos autores encontraron tres zonas claramente definidas, ver Figura 1a. En la zona 1 ($T_s/T_m < 0,3$, en películas metálicas) hay una limitada difusión de los átomos adsorbidos, que genera una estructura con una estructura columnar de granos pequeños y alargados, con un alto grado de imperfecciones en la red, porosa y con límites entre granos débilmente unidos. La estructura es producida por un proceso de nucleación continua de grano y un crecimiento de columnas que esta combinada con efectos de sombra atómica en la dirección del flujo del recubrimiento. El fenómeno de sombra atómico se produce cuando hay restricciones geométricas impuestas por la rugosidad de la superficie de crecimiento, cuando la velocidad de crecimiento entre columnas es diferente, por el ángulo de incidencia de los átomos que llegan a la superficie y por la baja movilidad de los átomos adsorbidos.

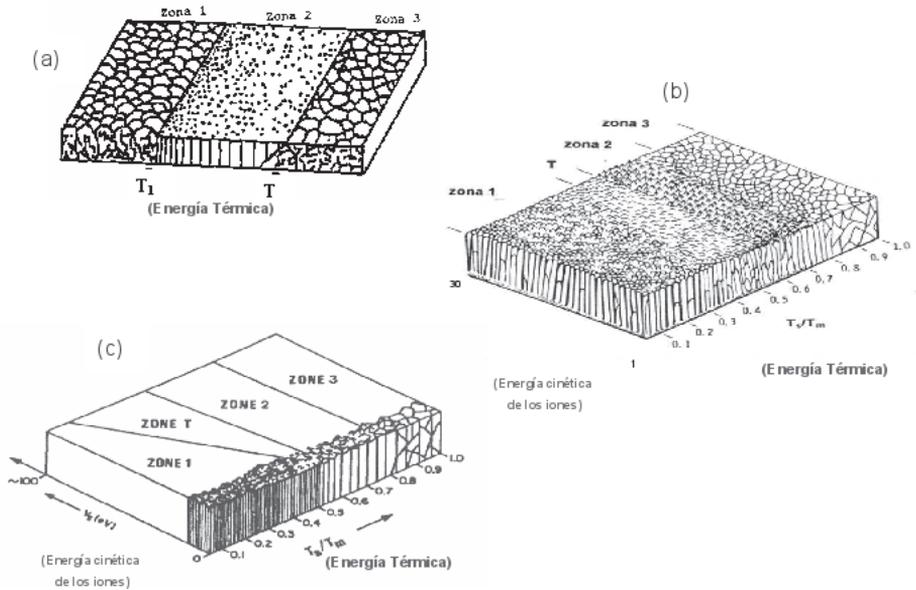


FIGURA 1. Modelos de microestructura de un recubrimiento representada por el modelo de zonas (SZM). (a) En función de la temperatura homogénea, (b) Influencia de la temperatura homogénea y la presión de depósito y (c) Influencia de la polarización y la temperatura homogénea.

En la zona 2 ($0,3 \leq T_s/T_m \leq 0,45$, en películas metálicas) la

temperatura homogénea es mayor, favorece los efectos de difusión de los átomos absorbidos, de esta forma se produce una estructura densa con mayor grado de unión entre columnas y las fronteras entre columnas se vuelven límites de grano. En esta zona, el tamaño de grano incrementa y los granos pueden extenderse de forma equiaxial desde la interfase hasta la superficie de la película. En la zona 3 ($T_s/T_m > 0,45$ en películas metálicas) la difusión volumétrica tiene una gran influencia en la morfología del recubrimiento. Al aumentarse la difusión dentro de los granos en forma de columnas se obtiene una estructura más perfecta que se caracteriza por recristalización, crecimiento de grano y la formación de granos equiaxiales. Thornton y sus colaboradores [3] extendieron esta clasificación de zonas introduciendo el efecto de la presión de trabajo, parámetro que modifica la energía cinética de los iones incidentes. Con la disminución de la presión de trabajo aumenta el camino libre de las partículas, lo cual permite aumentar el bombardeo iónico en la superficie de crecimiento. De esta manera se incrementa la movilidad de los átomos adsorbidos y se mejora la densidad del recubrimiento. En este modelo se adicionó la zona T como una zona de transición entre las zonas 1 y 2. Consiste en un arreglo de granos definidos por límites con baja porosidad. Las películas de la zona T son más densas y menos rugosas que la de las dos zonas que están a su alrededor, ver Figura 1b. Posteriormente Messier y sus colaboradores [4], encontraron un límite entre la zona 1 y la T en el depósito del TiB_2 , BN y SiC , el cual no era lineal y que variaba con la polarización del sustrato. La polarización en el sustrato aumenta la energía de los iones y la movilidad de los átomos absorbidos, de igual forma como sucede cuando se aumenta la temperatura homogénea. La Figura 1c muestra el SZM propuesto por Messier [4], que incluye el efecto de ambos parámetros: térmicos y la movilidad influenciada por efectos de bombardeo. Con el incremento de la energía de los iones, se aumenta la movilidad de los átomos adsorbidos y con esto se observó que la amplitud de la zona T, aumenta a expensas de la zona 1. De esta forma, se concluyó que la estructura de la zona T es generalmente una estructura interna de la estructura de la zona 1. Este conjunto de resultados dejan ver la importancia de la energía de los iones en la microestructura del recubrimiento. Estudios

sobre TiN y $TiAlN$ mostraron que con el incremento de la energía se lograba [5]: (1) La disminución de los poros en los límites entre columnas, (2) la incorporación de defectos y (3) el incremento de la tasa de renucleación, debido al aumento de defectos.

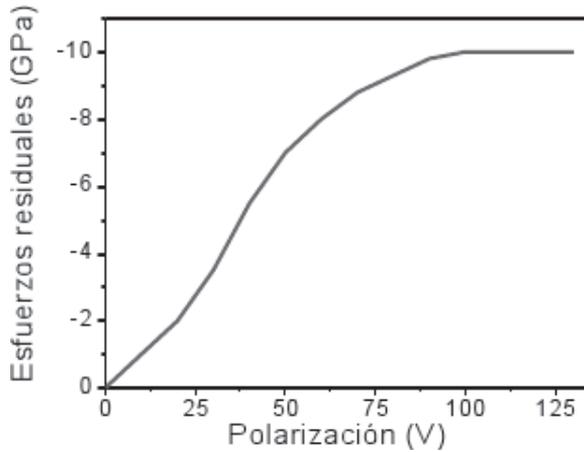


FIGURA 2. Esfuerzos internos en las películas de TiN en función de la polarización durante un depósito con el sistema de de sputtering con magnetrón convencional. La muestra fue crecida sobre un sustrato de acero inoxidable.

La cantidad de energía iónica determinada para estas etapas es función de las especies iónicas, densidad de corrientes iónicas, la presión y la temperatura de depósito. Sin embargo, la energía de los iones no puede aumentarse continuamente ya que un incremento excesivo en la energía de los iones, por ejemplo con la aplicación de una polarización negativa ($> -100V$) en el sustrato, incrementa considerablemente la deformación en la red y en consecuencia los niveles de esfuerzos residuales de compresión. Aunque esta tendencia se satura para una cierta polarización del sustrato, los altos valores alcanzados deterioran la adherencia del recubrimiento. Por ejemplo, para las películas de TiN se ha reportado una saturación de los esfuerzos residuales a $-10GPa$ con polarizaciones superiores de $100V$ [5]. Una variación típica en el nivel de esfuerzos residuales en TiN , con el incremento de la polarización es mostrada en la Figura 2. Se puede observar que ocurre un rápido incremento de los esfuerzos para polarizaciones superiores de $-50V$ y cuando el potencial alcanza un valor mayor de $-100V$, la saturación de

esfuerzos residuales en la película es alcanzada. Con este nivel de saturación, en la película se genera un flujo plástico y se inician microgrietas, que han sido observadas con microscopía electrónica de transmisión como grietas finas en los límites de grano y a lo largo de los planos (200) y (220). La movilidad superficial de los átomos adsorbidos también está influenciada por el flujo de iones que impactan sobre la superficie de crecimiento. Con un valor de flujo de iones adecuado se ha logrado obtener la zona 3 en películas metálicas con temperaturas homogéneas bajas. La Figura 3 compara en términos de temperatura homóloga las fronteras de zonas SZMs para los modelos de Thornton y Messier aplicando la técnica de sputtering con magnetrón convencional, con las fronteras obtenidas por Kelly y Arnell [6-7] aplicando la técnica de sputtering con dos magnetrones desbalanceados. Es claro observar que el empleo de los magnetrones desbalanceados disminuye la temperatura necesaria para obtener películas densas y con un crecimiento equiaxial paralelo y perpendicular al sustrato (zona 3). El desbalanceo del juego de imanes permitió aumentar considerablemente la densidad de corriente iónica. De igual forma, se ha producido un novedoso modelo SZM tridimensional que representa la influencia de la temperatura homóloga, la energía de los iones (polarización) y la razón de iones incidentes sobre los átomos depositados, J_i/J_a , ver Figura 4. Estos resultados sugieren que se puede obtener la zona 3 de alta densidad con una combinación de alta densidad de corriente iónica a temperaturas homólogas no muy elevadas y con valores bajos de polarización [6-7]. Lo anterior demuestra que el uso del magnetrón desbalanceado es una excelente herramienta para producir recubrimientos de la forma NMT de buena calidad depositados con densidades de corriente iónica adecuadas y temperaturas homólogas no muy altas (T_s/T_m está alrededor de 0,3 para los TMN a una T_s sobre los 400°C). Ahora bien, los parámetros de depósito en un proceso de sputtering pueden modificar la microestructura de una forma controlada. Por ejemplo, en películas de TiN , AlN y TaN , se han observado cambios drásticos en la orientación preferencial cuando se varía sistemáticamente algún parámetro de depósito (potencia de descarga, temperatura de depósito, flujo de nitrógeno, etc.). Por ejemplo, en el caso de los recubrimientos de TiN y que

crecen con una estructura FCC típica del *NaCl*, se observan variaciones en su orientación preferencial en las direcciones [111] y [200] y en menor escala en la orientación [110]. Los recubrimientos de *AlN* tienen una estructura HCP típica de la wuarzita, y frecuentemente se observan orientaciones del eje a en los planos (100) o (110), mientras que el eje c se orienta en la dirección [101], y las cuales quedan determinadas por los parámetros de depósito [8-20].

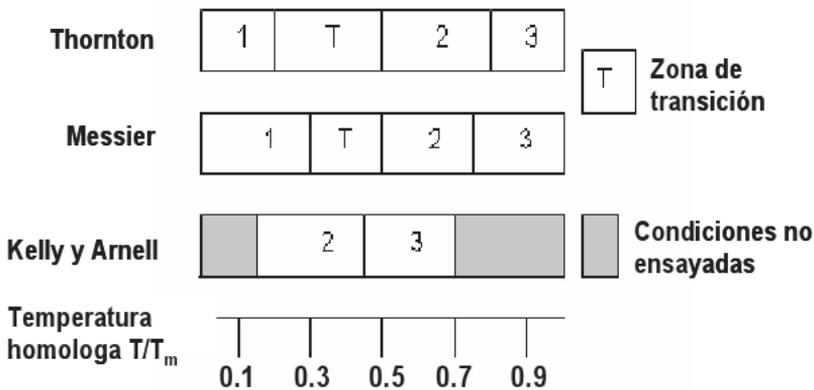


FIGURA 3. Comparación en términos de temperatura homóloga, las posiciones de los límites entre las zonas 1, 2 y 3 publicadas para los sistemas de espurreo con magnetrón balanceado y el sistema de espurreo empleando dos magnetrones desbalanceados.

Predecir la orientación preferencial en un depósito de nitruro metálico es una tarea compleja, ya que dependerá de cada recubrimiento, del sistema de producción y la optimización en las condiciones de la descarga, tal como se puede apreciar en la Tabla 1. Observe en la Tabla 1 que se varía completamente la orientación preferencial cuando se cambian los parámetros de depósito.

Se han establecido varios modelos intentando explicar el comportamiento complejo de la orientación preferencial en los nitruros metálicos. Básicamente existen tres modelos: uno termodinámico, uno cinético y otro cinético-químico. El modelo termodinámico fue propuesto en 1991 por Pelleg y colaboradores [21]. Ellos explicaron que el fenómeno de orientación es el resultado del equilibrio termodinámico, el cual se alcanza cuando la energía total del sistema

CUADRO 1. Relación entre los parámetros de depósito y la orientación preferencial.

Material	Parámetro	Cambio orient. preferencial	Ref.
TiN	J_i/J_a	(111) \rightarrow (200)	[8]
	N_2/Ar	(111) \rightarrow (200)	[9]
	t_h	<i>Mixto</i> \rightarrow (200) \rightarrow (111)	[10]
	V_b	(200) \rightarrow (111) \rightarrow (220)	[11]
	W	(200) \rightarrow (111)	[12]
	T	(111) \rightarrow (200)	[13]
AlN	P	<i>eje c</i> \rightarrow <i>eje a</i>	[14]
	d_{s-t}	<i>eje c</i> \rightarrow <i>eje a</i>	[15]
	λ/d_{s-t}	<i>eje a</i> \rightarrow <i>eje c</i>	[16]
	N_2/Ar	<i>eje a</i> \rightarrow <i>eje c</i>	[17]
	V_b	<i>eje a</i> \rightarrow <i>eje c</i> \rightarrow <i>eje a</i>	[18]
TaN	W	<i>eje a</i> \rightarrow <i>eje c</i>	[19]
	N_2/Ar	(111) \rightarrow (200) \rightarrow (111)	[20]
	V_b	(111) \rightarrow (200)	[21]
	J_i/J_a	(111) \rightarrow (200)	[22]

J_i/J_a : razón átomos-iones, N_2/Ar : razón de flujos, t_h : espesor, V_b : polarización en el sustrato, W : potencia de la descarga, T_s : temperatura del sustrato, P : presión de descarga, d_{s-t} : distancia blanco sustrato y λ : camino libre medio.

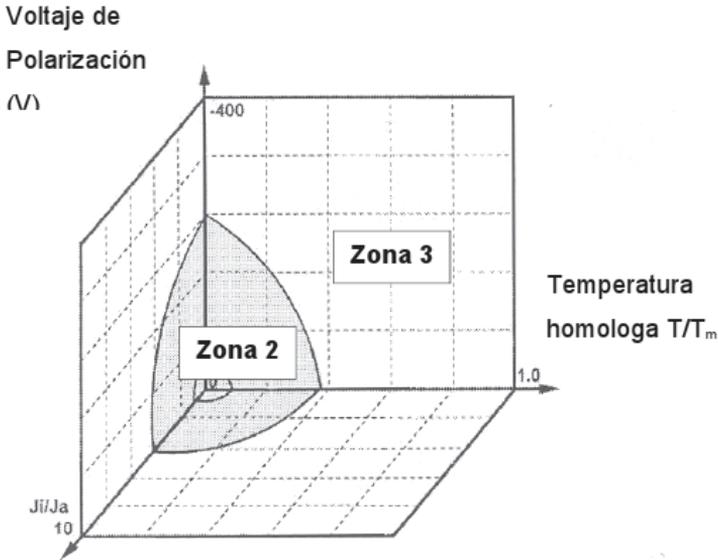


FIGURA 4. Modelo de estructuras de zona que relaciona un sistema doble de magnetrón desbalanceado.

W_{hkl} es mínima. Ellos consideraron que la energía total esta conformada por dos fuentes; la energía de superficie S_{hkl} y de deformación U_{hkl} [21]:

$$W_{hkl} = S_{hkl} + U_{hkl} \tag{1}$$

La energía de superficie es consecuencia de los enlaces no saturados que tienen los átomos en la superficie, ya que no tienen vecinos en un extremo. Pelleg y sus colaboradores [21] establecieron que la energía de superficie puede calcularse considerando el valor de la energía de sublimación, ΔH_s , y el número de ligaduras no completadas, de acuerdo a la siguiente ecuación:

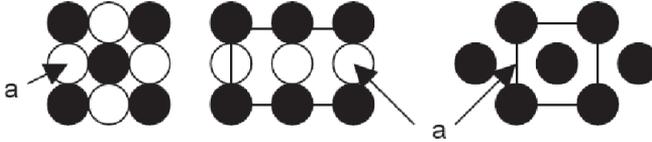
$$S_{hkl} = \frac{\Delta H_s N_{hkl}}{Z} [J/m^2] \tag{2}$$

Donde Z es el número de coordinación de los vecinos más cercanos de los átomos del metal de transición y el nitrógeno (6 para la estructura FCC) y N_{hkl} es el número de uniones sin saturar por átomo en el plano cristalino (hkl), siendo éste último el único factor que influye en el incremento de la energía superficial. Esta relación

supone que la fuerza de los enlaces es la misma para las películas y para el material en bulto y que no existen impurezas. En la Tabla 2 se presenta la estructura atómica en términos del modelo esferas duras, con el cálculo del N_{hkl} , el área, A_{hkl} , de los planos (200), (220) y (111) de la estructura FCC y la energía de superficie para el TiN y el ZrN . Note que las razones de energía de superficie en los principales planos para el TiN son $S_{200} : S_{220} : S_{111} = 1 : 1,41 : 1,73$ y para el ZrN son $1 : 1,47 : 1,76$. Los planos (111) tienen la mayor energía de superficie para una estructura tipo $NaCl$, mientras que los planos (200) tienen la menor energía de superficie.

CUADRO 2. Representación de las uniones rotas y la energía de superficie S_{hkl} de los planos de un NMT con estructura tipo $NaCl$.

	(200)	(220)	(111)
A_{hkl}	$a^2/4$	$1,41 a^2/4$	$1,73 a^2/4$
N_{hkl}	1	2	3
$S_{hkl} - TiN (J/m^2)$	4.9	6.7	8.5
$S_{hkl} - ZrN (J/m^2)$	1.7	2.5	3



Representación atómica del plano hkl para (200),(220) y (111) respectivamente.

Por otro lado, la energía de deformación está relacionada con los esfuerzos internos que existen en las películas. Los esfuerzos internos, como se mencionó anteriormente, están compuestos por esfuerzos intrínsecos y esfuerzos térmicos [22-24]. Los esfuerzos intrínsecos son generados durante el crecimiento de la película e influyen en la orientación preferencial, mientras que los esfuerzos térmicos se generan en el proceso de enfriamiento del recubrimiento y por esta razón no están involucrados con la orientación de la película. Los esfuerzos intrínsecos pueden inducir cantidades considerables de energía de deformación en los recubrimientos. El término de la energía de deformación para el caso de dos dimensiones con los esfuerzos principales iguales puede ser expresada como:

$$U_{hkl} = \varepsilon_{hkl}^2 \cdot E_{hkl} \cdot (1 - \nu) \quad (3)$$

donde ε_{hkl} es la deformación del plano de la red (hkl) de la película, E_{hkl} es el módulo elástico en los planos (hkl) y ν es la razón de Poisson. Algunos investigadores han encontrado en películas de TiN que los valores de deformación no son isotrópicos en los diferentes planos [25-26]. Como lo demuestran las mediciones de deformación determinadas por Valvoda y Musil [27] donde $\varepsilon_{111} = 7,24$, $\varepsilon_{200} = 12,76$ y $\varepsilon_{220} = 9,77$. La variación de la energía de deformación en diferentes planos también es consecuencia de la anisotropía del modulo elástico. Actualmente se tiene poca información de mediciones del módulo elástico en los principales planos (hkl) para películas de NMT. Sin embargo, se ha determinado que en las estructuras tipo $NaCl$ la anisotropía del modulo elástico lleva una relación de $E_{200}:E_{220}:E_{111} = 1:0,75:0,66$ [28]. Además, ha sido congruente con otros materiales como el TiC que son isoestructurales con las estructura FCC del $NaCl$. El TiC tiene una anisotropía del modulo elástico así: $E_{200}:E_{220}:E_{111} = 1:0,92:0,90$ [21]. Sobre la base de similaridad se puede deducir que el modulo elástico en los planos (111) siempre es el más pequeño. Ahora bien, considerando esta información y los valores de la deformación para cada plano cristalográfico se puede deducir de la Ecuación 3 que los planos (111) tienen la energía de deformación más pequeña, mientras que los planos (200) presentan la mayor energía de deformación, aunque la energía de superficie es mínima. De modo que se puede obtener una relación de orden entre las energías de deformación y superficial que define una alta direccionalidad en los NMT: $S_{111} > S_{220} > S_{200}$ y $U_{200} > U_{220} > U_{111}$. La orientación preferencial está determinada por aquella de mínima energía total y es el resultado de una competencia entre los planos (111) de mínima energía de deformación y los planos (200) de mínima energía de superficie. En el trabajo de Pelleg [21] se investigó la variación de la energía total W_{hkl} en los planos (111), (220) y (200) en función del espesor de un recubrimiento de TiN depositado a $100^\circ C$ con la técnica de espurreo r.f., ver Figura 5. Estos resultados muestran que la energía de superficie no cambia con el espesor mientras que la energía de deformación aumenta proporcionalmente con el espesor y la pendiente de la rec-

ta representa la energía de deformación por unidad de volumen. La tasa de incremento en la energía de deformación con el espesor de la película es dependiente de los índices de Miller para cada plano cristalino (hkl) y dependerá principalmente de la anisotropía del modulo elástico. Debido a que la orientación [200] presenta la menor energía de superficie, las primeras monocapas crecerán con dicha orientación hasta un valor crítico del espesor, t_c , a partir del cual la energía de deformación de los planos (200) supera a la de los planos (111). A partir de este espesor crítico se observa un cambio de orientación preferencial de [200] a [111].

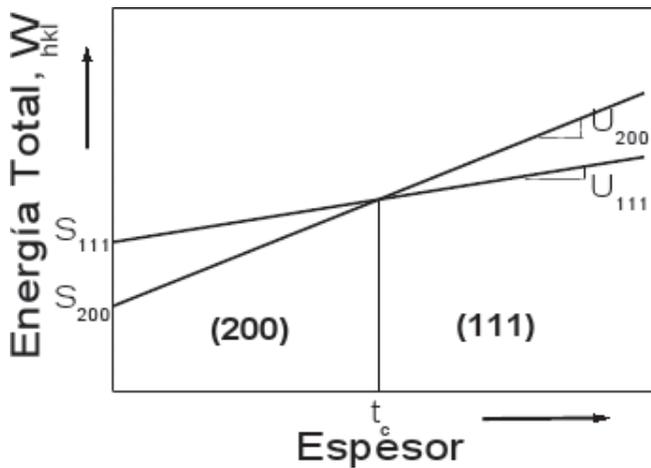


FIGURA 5. Variación de la energía total en un recubrimiento de TiN en función del espesor.

El modelo cinético fue propuesto por J. Greene y colaboradores [29] proponen que en la determinación de la textura también están involucrados procesos cinéticos, que involucran la movilidad superficial de las especies incidentes, siendo el flujo y la energía de los iones N_2^+ uno de los parámetros fundamentales. Una película crece con la textura [111] debido a una movilidad limitada de los átomos adsorbidos, es decir cuando se deposita a bajas temperaturas y flujo de iones. Al aumentar la movilidad, ya sea por un aumento en T_s o en el $J_i/J_a > 5$, se favorece la textura [200]. La mayor movilidad de los átomos adsorbidos permite acomodar a los átomos en las posiciones de la superficie de menor energía, la cual

es la (200). Finalmente, Petrov y sus colaboradores [20] proponen un tercer modelo que relaciona un proceso atomista con la evolución de la textura para una película de NMT. Ellos consideran que en condiciones de alta temperatura de depósito las variables termodinámicas controlan la textura, lo que favorece una orientación preferencial en los planos de mínima energía, (es decir en los planos (200)). Sin embargo, en muchas aplicaciones industriales la temperatura de depósito es baja, $< 450^{\circ}\text{C}$, de manera que los efectos termodinámicos ya no son importantes y la textura estará controlada por mecanismos cinéticos. Su teoría esta fundamentada en la anisotropía de la difusión superficial y la energía potencial de los átomos adsorbidos, es decir, el tiempo de residencia promedio de los átomos adsorbidos es mayor en los sitios de la red con menor difusividad (baja energía potencial) en relación a las superficies de mayor difusividad (alta energía potencial). Esto pudo explicarse directamente de la geometría de la estructura FCC del NaCl , la cual tiene sobre la superficie (111) la menor difusividad debido a que el catión tiene tres ligaduras, mientras que la superficie (200) presenta la mayor difusividad debido a que el catión tiene solo una ligadura, tal como se puede apreciar en la Figura 6. Esto fue demostrado con simulaciones teóricas sobre la formación de películas de TiN producidas con un magnetron convencional y con altas presiones de nitrógeno gaseoso, N_2 . En estas condiciones de depósito el potencial químico del MT en los planos (111), $\mu_{\text{Ti}111}$, es menor por $3eV$ que el potencial químico del MT en los planos (200), $\mu_{\text{Ti}200}$, ver en la Tabla 3. También determinaron que la longitud de difusión del Ti en una superficie (200) es de 1000\AA , la cual es mucho mayor que el valor del tamaño de grano de una película de TiN , que oscila entre $5 - 500\text{\AA}$. Esto significa que hay una evolución de la textura [111] debido a la alta difusión de los átomos adsorbidos de Ti en las superficies (200) y que se confirma debido a la diferencias del potencial químico: $\mu_{\text{Ti}111} < \mu_{\text{Ti}200}$.

El flujo de N atómico puede modificarse como consecuencia de una mayor eficiencia del plasma en el proceso de disociación de las moléculas N_2 o iones N_2^+ o bien debido a la disociación por colisión de iones de N_2^+ con energías ligeramente mayores a los $20eV$. Dada la alta reactividad del N atómico, éste captura rápida y efectiva-

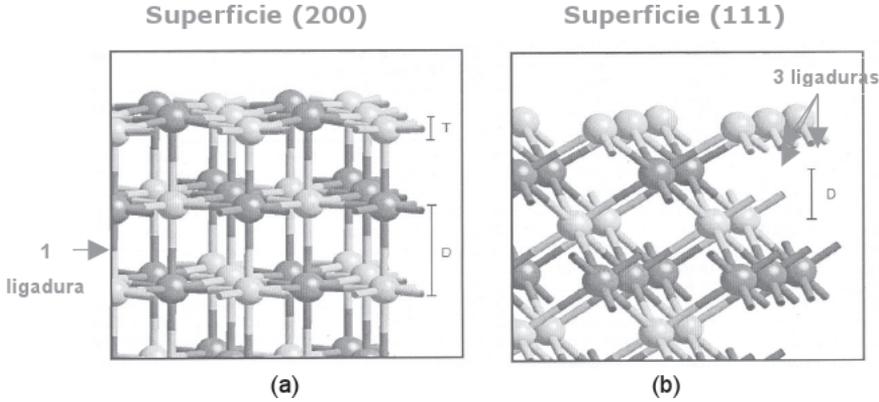


FIGURA 6. Superficies crecidas en los planos (a) (200) y (b) (111). El crecimiento sobre los planos (200) tiene una ligadura mientras que el crecimiento en los planos (111) tiene tres ligaduras.

CUADRO 3. Resumen de los cálculos teóricos para películas de TiN .

Sist.depósito	Text.	μ_{111}^{Ti} (eV)	μ_{200}^{Ti} (eV)	L_{111}^{Ti} (Å)	L_{200}^{Ti} (Å)
BM	(111)	-7.48	-4.42	130	1000
MAC	(200)	-7.48	-8.87	130	30

Las simulaciones se realizaron a una presión de 10 *mtorr*, una tasa de depósito de una monocapa por segundo, y una temperatura de 600 K. El sistema MAC es simulado para una razón $J_i/J_a > 10$, una energía de $E_i = 20$ eV y con una composición del flujo incidente sobre el sustrato de 93% Ar^+ , 3% Ar^{2+} , 2,8% N_2^+ y 1,1% N^+ . BM es un sistema de magnetrón desbalanceado y MAC es un sistema con magnetrón desbalanceado, $\mu_{Ti,111}$ y $\mu_{Ti,200}$ son los potenciales químicos del Ti en los planos (111) y (200), respectivamente. $L_{Ti,111}$ y $L_{Ti,200}$ son las longitudes de difusión del Ti en los planos (111) y (200), respectivamente.

mente a los átomos de Ti sobre la superficie (200) impidiendo su difusión hacia los planos (111). Los cálculos teóricos demuestran que en la superficie (200), la longitud de difusión de Ti disminuye entre 1 y 2 ordenes de magnitud y el potencial químico del Ti disminuye en un factor 4,5. Por lo tanto, al aumentar el N atómico se observa que los átomos adsorbidos de Ti son más estables sobre la superficie (200), debido que se revierte el flujo atómico, ya que ahora $\mu_{Ti,111} > \mu_{Ti,200}$ (ver Tabla 3).

En conclusión, se puede decir que los parámetros de depósito en

CUADRO 4. Resumen de los modelos de orientación preferencial.

	Termodinámico	Cinético	Cinét.-Químico
Orient.	⁽¹¹¹⁾ $U_{111} < U_{200}$	⁽¹¹¹⁾ $T, J_i/J_a \downarrow$	⁽¹¹¹⁾ N_2
	⁽²⁰⁰⁾ $S_{111} > S_{200}$	⁽²⁰⁰⁾ $T, J_i/J_a \uparrow$	⁽²⁰⁰⁾ N_2^+, N

un proceso de sputtering con magnetrón pueden modificar la orientación preferencia de los nitruro metálico de transición de forma controlada. El cambio de la orientación preferencial se puede explicar con tres modelos que se resumen en la Tabla 4. Estos modelos no son excluyentes entre sí, sino todo lo contrario se relacionan unos a otros. De manera que la textura final de un NMT será el resultado de una competencia entre factores termodinámicos, cinéticos y químicos, los cuales son afectados por las condiciones de depósito de una manera más compleja.

Agradecimientos: El autor agradece el soporte económico de Colciencias en el proyecto CT-206-2006.

Referencias

- [1] Y. M. Chen, G.P. Yu, J.H. Huang, Vacuum 66 (2002) 19.
- [2] B. A Movchan, A.V. Demchishim, Phys. Metals. Metallog, 28 (1969) 83.
- [3] Thornton, J. Vac. Sci. Technol, (1974) 11(4) 666.
- [4] R. Messier, A. Giri, J. Vac. Sci. Technol. A2 1984 (2) 500-3.
- [5] L.Hultman, J. E. Sundgren, Handbook of Hard Coatings: Structure/Property Relationship for Hard coatings. Ed. R. F. Bhushan. William Andrew Publishing/Noyes 2001.
- [6] P.J. Kelly, R.D. Arnell, Vacuum, 56 (2000) 159.

-
- [7] P.J. Kelly, R.D. Arnell, *Surf. Coat. Technol.* 108-109 (1998) 317.
- [8] J. E. Greene, J.-E. Sundgren, L. Hulman, I. Petrov, D.B. Bergstrom, *Appl. Phys. Lett.* 67(1995) 2928.
- [9] T.Q.Li, S. Noda, T. Tsuji, T. Ohsawa, H. Komiyama, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 20, (2002) 583.
- [10] J. Pelleg, L. Z. Zevin, S. Lungo, *Thin Solid Film* 197 (1991) 117.
- [11] M. Kobayashi, Y. Doy, *Thin Solid Films*, 157, (1984) 259.
- [12] J. H. Je, D. Y. Noh, H.K. Kim, K.S.Liang, *J. Appl. Phys.* 81, (1997) 6126.
- [13] Y.H. Cheng, B.K. Tay, S.P. Lan, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 20 (2002) 1270.
- [14] H. -C. Lee, J. -Y. Lee, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 5, (1994) 221.
- [15] M. Ishihara, S. J. Li, H. Yumoto, K. Akashi, Y. Ide, *Thin Solid Films*, 316 (1998) 152.
- [16] B. Wang, Y.N. Zhao, Z. He, *Vacuum* 48 (1997) 427.
- [17] H. B. Nie, S. Y. Xu, S. J. wang, L. P. You, C. K. Png, J. Li, T. Y. F. Liew, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. process* 73 (2001) 229.
- [18] J. C. Lin, C. Lee, *J. Electrochem. Soc.* 147, (200) 713.
- [19] C.-S. Shin, D. Gall, Y. -W. Kim, N. Hellgren, I. Petrov, J.E. Greene, *J. Appl. Phys.* 92, (2002) 5084.
- [20] I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, J.E. Greene, *J. Vac. Sci. Technol. A.*21-5 (2003) 117.
- [21] J. Pelleg, L. Z. Zevin, S. Lungo, *Thin Solid Film* 197 (1991) 117.

- [22] H. Oettel, R. Wiedemann, Surf. Coat. Technol. 76-77 (1995) 265.
- [23] V. Teixeira, Thin Solid Films, 392 (2001) 276.
- [24] H. Oettel, R. Wiedemann, S. Preibler, Surf. Coat. Technol 74-75 (1995) 273.
- [25] B. Rauschenbach, J.W. Gerlach, Cryst. Res. Technol. 35 (6-7) (2000) 675.
- [26] C.-H. Ma, J.-H. Huang, Haydn Chen, Thin Solid Films, 446 (2004) 184.
- [27] V. Valvoda, J. Musil, Thin Solid Films 149 (1987) 49.
- [28] R.W. Hertzberg, Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials, Weley, New York, 1976.
- [29] J. E. Greene, J.-E. Sundgren, L. Hulman, I. Petrov, D.B. Bergstrom, Appl. Phys. Lett. 67(1995) 2928.
- [30] D. Gall, S. Kodambaka, M.A. Wall, I. Petrov, J.E. Greene, J. Appl. Phys. 93, 11 (2003) 9086.