



Caracterización de Películas Delgadas de Nitruro de Vanadio (VN) Depositadas por Magnetron Sputtering D.C

A. Posso¹, L. Yate¹, J.C. Caicedo¹, L. Ipaz¹, S. Romero², L. Escobar-Alarcon², E. Camps², G. Zambrano¹.

¹ Grupo de Películas Delgadas, Universidad del Valle, Cali, Colombia.

² Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, ININ, Toluca, México^o.

Recibido 22 de Oct. 2007; Aceptado 15 de Oct. 2008; Publicado en línea 5 de Ene. 2009

Resumen

Se depositaron películas delgadas de Nitruro de Vanadio (VN) por la técnica magnetron sputtering d.c. reactivo a partir de un blanco de vanadio (99.9%). Durante el crecimiento de las películas se vario la concentración de N₂ en la mezcla de gases Ar/N₂ de la descarga. Las películas fueron depositadas sobre sustratos de Silicio [100] a una temperatura del sustrato de 400°C. La caracterización estructural, composicional y mecánica se realizo usando Difracción de rayos-X (XRD), Análisis de Dispersión Elástica (EFA) y nanoindentación, respectivamente. El patrón de difracción de rayos X, muestra las orientaciones cristalográficas [111], [200] y [220] las cuales son asociadas a la fase cúbica del VN. La caracterización mediante EFA indica que cuando el porcentaje de N₂ en la mezcla Ar/N₂ varia en 10, 20 y 30 %, se encuentra en las muestras un contenido de nitrógeno entre 27 y 30 % y un alto contenido de oxígeno ($\geq 30\%$) en todas las películas. De otro lado, la dureza y el modulo de elasticidad fueron, para las tres películas de VN depositadas a las diferentes concentraciones de N₂, de alrededor de 17 y 220 GPa respectivamente.

Palabras claves: Nitruro de Vanadio, Magnetron Sputtering, Análisis de Dispersión Elástica (EFA), propiedades mecánicas.

Abstract

Vanadium Nitride (VN) thin films were grown by reactive d.c. magnetron sputtering technique, from a vanadium target (99.9%). During the films growth the N₂ concentration was varied in the Ar/N₂ gas mixture. Films were deposited onto silicon [100] substrate at 400°C. Structural, compositional and mechanical characterization were performed by X-ray Diffraction (XRD), Elastic Forward Analysis (EFA) and nanoindentation, respectively. X-ray diffraction patterns show the presence of [111], [200] and [220] crystallographic orientations associated to the VN cubic phase. EFA analysis indicates that when the N₂ content in the was varied in 10, 20 and 30%, is found that the nitrogen content in the films was between 27 y 30% and the oxygen content was higher ($\geq 30\%$) for the alls films. On the other hand, hardness and elastic modulus were around 17 y 220 GPa, respectively, for the films deposited at different N₂ concentrations.

Keywords: Vanadium Nitride, Magnetron Sputtering, Elastic Forward Analysis (EFA), mechanical proprieties.

© 2009 Revista Colombiana de Física. Todos los derechos reservados.

1. Introducción

Los nitruros basados en metales de transición, tales como el Nitruro de Vanadio (VN) presentan gran numero de propiedades interesantes entre las que se encuentran durezas ele-

vadas, alto punto de fusión, buena resistencia química, buena conductividad eléctrica y diversas aplicaciones como recubrimientos protectores, barreras de difusión en microelectrónica, películas resistentes a la corrosión y abrasión, superconductores y recubrimientos decorativos [1], [2]. En

particular el (VN) que pertenece a la familia de los recubrimientos refractarios, ha mostrado su potencial para diversas aplicaciones tales como barrera de difusión en interconexiones de Cu y Si para dispositivos microelectrónicos [3]. El problema con este nitruro radica en que sus propiedades son muy sensibles ante la variación de los parámetros del proceso en las diversas técnicas de crecimiento, donde se han obtenido películas con variaciones en la dureza, estructura cristalina y composición, siendo un reto la optimización de los parámetros de depósito para la obtención y aplicación tecnológica de estas películas [4]. El propósito de este trabajo es determinar la influencia sobre la composición y las propiedades mecánicas de las películas de VN obtenidas, al variar el porcentaje de N_2 en la mezcla de Ar/N_2 durante el proceso de deposición.

2. Experimental

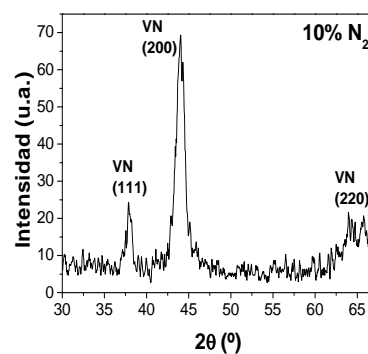
Películas delgadas de Nitruro de Vanadio se depositaron sobre sustratos de Si [100] mediante la técnica magnetron sputtering d.c a partir de un blanco de vanadio (99.9 %) de 1 pulgada de diámetro, en una mezcla de Ar/N_2 . Antes de introducirse a la cámara los sustratos, se realizó un proceso de limpieza mediante un baño de alcohol y acetona durante 20 minutos en ultrasonido. La cámara se evacuó mediante el empleo de una bomba turbomolecular hasta una presión base de 1×10^{-4} Torr y se sometió al sustrato a un voltaje bias -100V en una atmósfera de Ar con el fin de limpiarlo de contaminantes. La presión de trabajo durante el depósito se mantuvo constante en 4×10^{-3} Torr. La concentración de N_2 en la mezcla Ar/N_2 se varió en 10, 20 y 30%. La caracterización estructural fue realizada por medio de un difractor Siemens D-5000 con una radiación $Cu K\alpha$ ($\alpha=1.5406 \text{ \AA}$). La composición en las películas fue determinada mediante la técnica de EFA utilizando una fuente SNICS II, la cual hace incidir iones de 7Li con energías entre 4.0 y 4.5 MeV bajo un ángulo de 30° entre la muestra y el rayo incidente [5]. La dureza de las películas se obtuvo mediante el empleo de un nanoindentador CSM Nanohardness Tester con un indentador tipo Berkovich, con el que se realizaron 5 indentaciones en tres puntos diferentes de cada una de las películas aplicando una carga de 2mN. Durante el depósito de las películas se busco analizar el efecto de la concentración de N_2 en la mezcla de gases Ar/N_2 , sobre la estructura, la composición y las propiedades mecánicas de las películas de Nitruro de Vanadio. Los demás parámetros de crecimiento tales como la temperatura ($T=400^\circ C$), potencia de trabajo (100W), voltaje de polarización del sustrato ($V_{bias} = -50V$), se mantuvieron constantes.

3. Resultados y Análisis

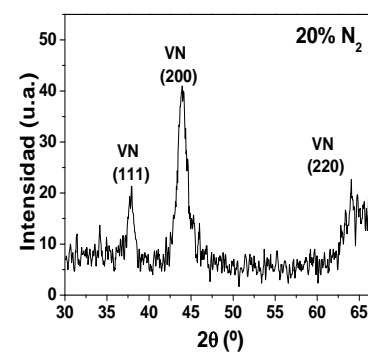
3.1. Análisis estructural (XRD)

En la Fig. 1 se muestran los patrones de difracción para las películas de Nitruro de Vanadio con concentraciones de N_2 en la mezcla de gases Ar/N_2 de 10, 20 y 30%, respectiva-

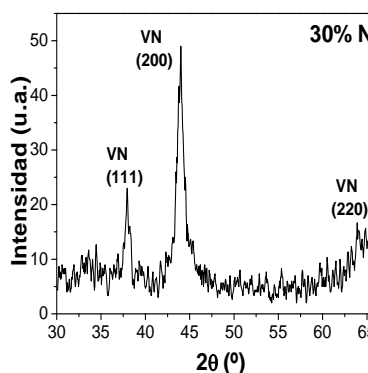
mente. En todas ellas se observan picos que corresponden a las reflexiones de los planos [111], [220] y [200], este ultimo respecto a los anteriores más intenso, centrado en $2\theta = 43.95^\circ$. Según la literatura [4], este patrón concuerda con la fase cristalina cúbica del VN. Además se puede notar que no hay mucha influencia en la estructura cristalina frente a la variación de la concentración de N_2 .



a)



b)



c)

Fig.1 Patrones de difracción de las muestras de VN depositadas con diferentes concentraciones de N_2 en la mezcla de Ar/N_2 , a) 10 %, b) 20 % y c) 30 %

3.2 Análisis composicional (EFA)

Los análisis de EFA, permitieron determinar que todas las muestras presentan un alto contenido de oxígeno de alrededor de 34%, que es un valor superior al reportado en trabajos previos [6] en donde obtuvieron una composición máxima de 15 % a bajas potencias aplicadas. Este comportamiento se debe a las impurezas por la incorporación del

oxígeno en los intersticios dejados por el N en la estructura del VN. Según la literatura esta incorporación de O, puede estar asociada a gases residuales presentes en la cámara de depósito y también a contaminación después de la deposición [7] En la Tabla No 1 se presenta la composición química de las películas de VN para diferentes concentraciones de N₂ en la mezcla de gases Ar/N₂.

Tabla No 1 Concentración atómica de elementos presentes en películas de VN, determinadas por EFA.

% de N ₂ en la mezcla	N (% at) ± 4%	V (% at) ± 4%	O (% at) ± 4%
10	27	38	35
20	31	36	33
30	27	38	34

3.3 Nanoindentación

En la Fig. 2 se muestra el comportamiento de la dureza y el modulo de elasticidad en función de la concentración de N₂ en la mezcla de gases Ar/N₂. Como podemos observar del análisis de EFA (Tabla 1) la incorporación de nitrógeno en las películas permanece prácticamente constante, lo que se refleja a su vez en el comportamiento de las propiedades mecánicas de las películas depositadas, donde la formación del VN es determinante. Este comportamiento se da debido a que existe una saturación en el contenido de N₂ en el rango trabajado, como se evidencio en el análisis de EFA.

Conclusiones

Recubrimientos de VN fueron depositados sobre sustratos de Si [100], con el fin de estudiar la influencia de la concentración de N₂ (10, 20 y 30%) en la mezcla de Ar/N₂. La caracterización mediante XRD mostró en todas las películas, orientaciones en los planos [111], [220] y [200], asociados a la fase cúbica del VN. La composición química de las películas se determino mediante EFA, y se encontraron contenidos máximos de V cercanos a 38.3 % y de N de 30.7 %. De otro lado altos contenidos de O superiores al 30% se manifestaron en todas ellas, esto asociado a efectos de incorporación de gases residuales y contaminación externa luego del depósito. La dureza y el modulo de elasticidad encontrado en todas las películas se mantuvo aproximadamente constante, alrededor de los 17 GPa y 230.4 GPa respectivamente, sugiriendo una saturación en el contenido de N en las películas, en el rango trabajado (10, 20 y 30%) y generando por lo tanto un comportamiento constante de las propiedades mecánicas obtenidas.

Agradecimientos: Este trabajo fue apoyado por el Centro de Excelencia en Nuevos Materiales, CENM bajo el contrato con COLCIENCIAS RC-043-2005.

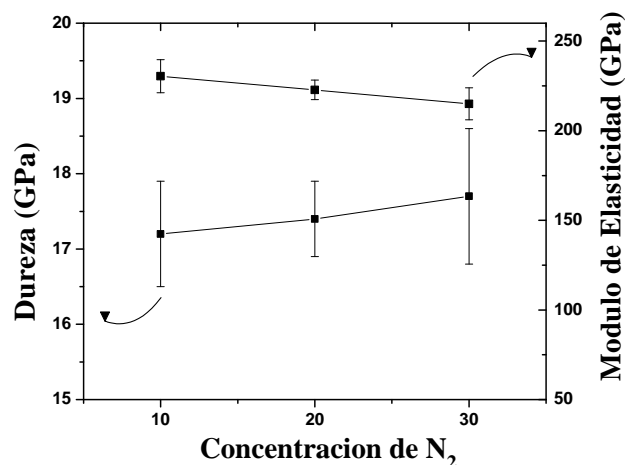


Fig.2 Dureza y modulo de elasticidad en función de la concentración de N₂ en la mezcla de gases Ar/N₂

Referencias

- [1] H. Gueddaoui, G. Schmerber, M. Abes, M. Gemas, J.C Parlebas; *Catálisis Today*, 113, 270-274, (2006).
- [2] L.Andrews, W. D. Bare, G. V. Chertihin, *J. Phys. Chem. A* 111, 8417- 8427,(1997).
- [3] X. P. Qu, M. Zou, T. Chen, Q. Xie, G.-P. Ru, B.-Z. Li *Microelectronic Engineering* 83, 236–240, (2006)
- [4] X. Chu, S. A. Barnett, M. S. Wong, W. D. Sproul, *J. Vac. Sci. Technol. A* 14(6), 3124-3129, (1996).
- [5] S. Romero, M. Fernandez, G. Murillo, H.M. Berdejo *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 194, 164–170, (2002).
- [6] M. Y. Liao, Y. Gotoh, H. Tsuji, J. Ishikawa; *J. Vac. Sci. Technol. A* 22 (1) 146-150, (2004).
- [7] M. Balaceanu, E. Grigore, F. Truica-Marasescu, D. Pantelica, F. Negoita, G. Pavelescu, F. Ionescu, *Nucl. Instr. and Meth. B* 161–163 1002, (2000).