

# Estudio de Películas Delgadas Cristalinas de TiN Crecidas Mediante Sputtering por Magnetron en Modo Reactivo

García J.\*; Gómez B.\*\*

\*School of Physics, Yachay Tech, Yachay City of Knowledge Urcuquí 100119, Ecuador  
e-mail: jgarcia@yachaytech.edu.ec

\*\* Instituto de Física Rosario (Conicet-UNR), Bv. 27 de Febrero 210 bis Rosario S2000EZP, Argentina  
e-mail: bgomez@ifir-conicet.gov.ar

---

**Resumen:** El nitruro de titanio (TiN) es un compuesto de gran aplicabilidad. Abarca campos tales como los circuitos integrados y los implantes ortopédicos. Por tanto, es vital conocer la cinética de crecimiento del TiN y la influencia del sustrato. En este artículo se depositó una película delgada de TiN bajo parámetros experimentales fijos para conocer las propiedades de dicha película, estudiadas mediante GIXRD, SEM, AFM, EDS y aniquilación de positrones para ver los defectos en la estructura. Los estudios determinaron que la película de TiN tuvo una textura (200) y era lisa. El óxido nativo SiO<sub>2</sub> hizo desarrollar la película en tres estratos: uno interno de Ti-SiO<sub>2</sub>, otro de TiN policristalino y otro grueso en la superficie muy texturado, también de TiN.

**Palabras clave:** TiN, magnetron por sputtering, positrones, defectos, textura, interfase.

**Abstract:** Titanium nitride (TiN) is a compound with many applications in industry, e.g., integrated circuits and orthopedic implants. Because of this, it is very important to know the kinetic growth of thin TiN films and the influence of the substrate. In this paper a thin TiN film was deposited under selected experimental parameters in order to know the film properties. GIXRD, SEM, AFM and EDS techniques were carried on. Furthermore, with positron annihilation structural defects can be revealed. Analyses showed that the TiN film is polycrystalline with (200) texture and smooth. The substrate influence (mainly the native SiO<sub>2</sub>) develops three layers: an inner one formed by Ti bonded with SiO<sub>2</sub>, an interlayer with polycrystalline TiN and a thick surface layer with textured TiN.

**Keywords:** TiN, sputtering magnetron, positrons, defects, texture, interface.

---

## 1. INTRODUCCIÓN

El nitruro de titanio (TiN) es un compuesto binario que ha encontrado un alto rango de aplicación en la industria actual. Normalmente se utiliza como capa protectora o como barrera difusora en la tecnología de circuitos integrados [1]. También ha encontrado aplicación como capa intermedia para la adhesión de otras capas al sustrato [2]. Este rango de aplicaciones ha sido posible gracias a sus buenas propiedades, tales como su alta estabilidad térmica y su baja resistividad eléctrica [3]. Es más, debido a su buena resistencia a la corrosión, su excelente razón fortaleza-peso y la ausencia de efectos perjudiciales para la vida, se ha estado estudiando su uso como material para implantes ortopédicos [4]. Además, esta excelente propiedad anticorrosiva del TiN podría emplearse para proteger elementos metálicos situados en ambientes, tales como grandes urbes, en los que se aprecia un cierto grado de contaminación [5].

La técnica de sputtering mediante magnetron en un ambiente reactivo es un buen recurso a la hora de ajustar las propiedades de las películas depositadas en función de la

combinación de parámetros experimentales [6]. Esto es un punto muy importante, debido a que es necesario mejorar la dureza del TiN y las tensiones residuales que se originan en las películas delgadas [1].

Además, es de vital importancia analizar la interfase [7] entre sustrato y película debido a que los procesos de crecimiento están estrechamente vinculados a la configuración y composición de la superficie del sustrato [8].

Una técnica que está gozando de gran atención es Positron Annihilation Spectroscopy (PAS, Espectroscopia de Aniquilación de Positrones) [9], mediante la cual se puede determinar la cantidad de defectos de una capa en función de la profundidad. Esto se consigue a partir de la tasa de destrucción de positrones energéticos que entran en dicha estructura [10].

En el presente artículo se deposita una capa de TiN sobre un sustrato de Si (111) con óxido nativo bajo unas condiciones experimentales concretas y próximas a las demandas de la industria actual. Se analiza así cómo es el proceso de

crecimiento de dicha película ante tales parámetros experimentales. Si bien los parámetros de deposición seleccionados ya han sido analizados en profundidad en varios artículos científicos, aún no se conoce mucho sobre el efecto que presenta la capa nativa de óxido, localizada sobre el sustrato, en el proceso de crecimiento de las láminas delgadas de TiN y el desarrollo de defectos durante el crecimiento. Este trabajo investiga estos aspectos enfocándose en los efectos de textura y densificación de la capa de TiN ante un sustrato definido y unas condiciones experimentales fijas. Los estudios positrónicos y de composición elemental ayudan a entender cómo evoluciona la capa de nitruro de titanio durante los primeros instantes de deposición, momentos trascendentales que en última instancia impondrán la morfología global de dicha lámina delgada de TiN, así como las propiedades adhesivas de la capa en el sustrato.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Proceso de deposición

La fabricación de películas delgadas se llevó a cabo en un reactor de 94 L utilizando un magnetrón (US Inc. Mak 1.3'') refrigerado por agua con un blanco de Ti (8 cm<sup>2</sup> de superficie, 99.995 % de pureza) y energizado con una fuente de tensión continua.

La distancia blanco-sustrato fue de 5.2 cm y el vacío base impuesto fue 3.0·10<sup>-6</sup> Torr. Antes de la deposición se limpió el blanco de Ti mediante descarga de Ar-H<sub>2</sub> durante 10 minutos y un pre-sputtering de 20 minutos con Ar-N<sub>2</sub> para alcanzar el régimen estacionario. Se utilizó un obturador para evitar la contaminación de la muestra.

El sustrato utilizado fue Si (111) limpiado con acetona y alcohol en baño ultrasónico y no se le sometió a polarización ni a calentamiento externo. La atmósfera reactiva estuvo compuesta por un 80 % de argón y un 20 % de nitrógeno molecular (gases de alta pureza). La presión de trabajo se fijó a 3.0 mTorr. El tiempo de deposición fue 30 minutos, con una tensión de 400 V y corriente de 147 mA, lo que generó una densidad superficial de potencia de 7.35 W/cm<sup>2</sup>.

### 2.2 Técnicas de caracterización

La estructura cristalina de la muestra se analizó mediante Grazing Incidence X-Ray Diffraction (GIXRD, Difracción de Rayos X en Incidencia Rasante) con  $\alpha = 1^\circ$  y  $2\theta$  variando entre 30° y 75° a pasos de 0.025° cada 1.08 s. El haz fue generado mediante sincrotrón en la rama D12A/XRD1 en las instalaciones del *Laboratório Nacional de Luz Síncrotron* de Campinas (Brasil) con una energía de 8 keV ( $\lambda = 1.54980536$  Å). La ranura Soller de entrada fue de 1×1 mm<sup>2</sup>.

La estructura transversal de la película delgada de TiN se obtuvo mediante un análisis con Scanning Electron Microscopy (SEM, Microscopía de Barrido de Electrones) FEI Quanta 200F EDAX con una tensión de extracción de 12

kV (magnificación ×8000), corriente de filamento de 238  $\mu$ A y presión de 1.49·10<sup>-5</sup> Torr.

El estudio de la morfología superficial fue determinado mediante Atomic Force Microscopy (AFM, Microscopía de Fuerza Atómica) utilizando un dispositivo NanoTec Electrónica SPM en modo no contacto (*tapping*) y recurriendo a una punta de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. El área de barrido fue de 500×500 nm<sup>2</sup>. El sistema de control *Dulcinea* permitió que el *cantilever* vibrase a una frecuencia definida. La presencia de irregularidades (estudiadas bajo el software *WSxM*) en la superficie comportó un cambio de amplitud de la vibración, traducida inmediatamente a altura de la mencionada irregularidad [11].

El análisis de la composición elemental se obtuvo con Energy Dispersive Spectroscopy (EDS, Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X) acoplada en el dispositivo SEM. Se utilizó una tensión de 10 kV y corriente de 0.606 nA durante 30 s.

Por último, para determinar la cantidad de defectos de la capa delgada de TiN se recurrió a la técnica de Positron Annihilation Spectroscopy (PAS) mediante un dispositivo 1d-DB de ensanchamiento Doppler (software CANBERRA) en el *Instituto de Física de Materiales* de Tandil (Argentina). Dicha técnica usa positrones que generan un rayo  $\gamma$  de 511 keV de energía.

El detector usado fue de HPGe. La aniquilación positrónica analiza el tiempo de vida del positrón en los defectos de la capa mediante los parámetros  $S$  (fracción de positrones aniquilados con electrones de bajo momento lineal) y  $W$  (fracción de positrones aniquilados con electrones de alto momento lineal) [9].

$$\langle z \rangle = \frac{40}{\rho} E^{1.6} \quad (1)$$

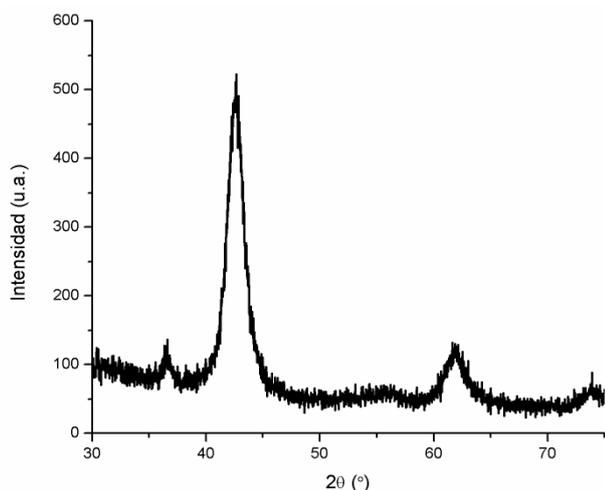
La ecuación (1) determina la profundidad media de frenado del positrón, medida en nanómetros. La energía  $E$  está medida en keV y la densidad  $\rho$  del material ha de ir expresada en g/cm<sup>3</sup> [12, 13].

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Estructura cristalina del TiN

Los estudios llevados a cabo mediante GIXRD indican que la capa de TiN posee estructura cristalina.

En la Fig. 1 se observan diferentes picos de difracción en unas posiciones angulares definidas, por lo que es posible confirmar que el TiN se ordenó en su típica estructura fcc [14]. La Tabla 1 indica los planos fcc del TiN observados en el difractograma y sus respectivas posiciones angulares.



**Figura 1.** Diffractograma obtenido mediante GIXRD con incidencia de  $1^\circ$  mostrando la estructura cristalina de la película delgada de TiN.

Utilizando los valores de difracción es posible determinar a partir de la Ley de Bragg un parámetro de red para cada caso. Realizando un promedio con el método de Nelson-Riley [15] se determina un valor más exacto. Para el presente caso  $a = 4.2696 \text{ \AA}$ .

Debido a la presencia de varios planos de difracción se puede determinar que la capa de TiN fue policristalina. Dicho ordenamiento pudo estar desarrollado por las condiciones de deposición utilizadas [7, 16]. Las partículas que lleguen al sustrato con poca energía cinética [6], debido a la distribución de energías con las que salen del blanco, no podrán desarrollar una capa de estructura monocristalina [17].

**Tabla 1.** Planos difractados del TiN, posiciones angulares detectadas e intensidad relativa medida respecto al pico más intenso.

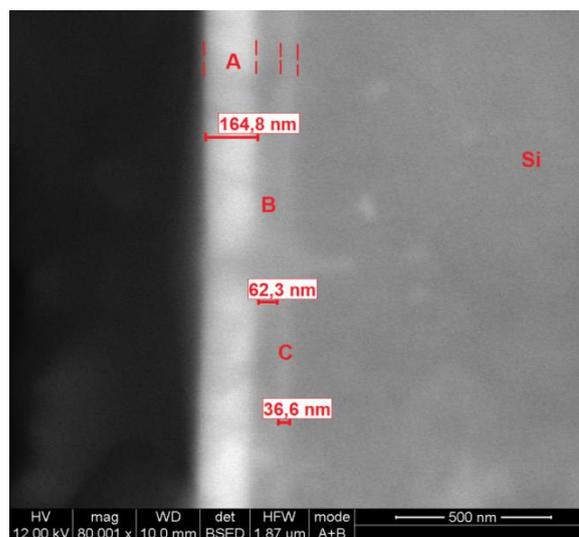
Plano de TiN	Ángulo de difracción $2\theta$ ( $^\circ$ )	Intensidad relativa (%)
(111)	36.5656	2.41
(200)	42.5646	100
(220)	61.8792	21.36
(311)	73.8250	8.79

Sin embargo, sí que es posible identificar que hay un cierto grado de texturación en el plano (200), puesto que su intensidad (medida a partir del área tras un ajuste con funciones gaussianas) es casi 4.5 veces mayor que la del resto de picos. En el presente caso, el segundo pico más intenso corresponde al del plano (220), como se puede comprobar en la Tabla 1. Esto contrasta con el difractograma de polvo de la muestra patrón de TiN policristalina, consignado en la base de datos PCPDFWIN y correspondiente a la ficha número #381420. Para este caso el pico más intenso corresponde también al plano (200), sin embargo, el segundo pico más intenso es el asociado al plano (111), poseyendo una intensidad relativa de 72 %. Considerando los datos experimentales y comparando con el espectro de difracción patrón se puede indicar que la mayoría de granos de la película de TiN se han orientado en el plano (200) en detrimento del resto de planos. Dicho plano es el de menor energía superficial [18, 19], indicando que la energía con la

que una gran cantidad de partículas se eyectaron del blanco fue suficiente para promover cierta textura y densificación estructural, aunque no se llegó a un nivel de energía que permitiera obtener una estructura completamente monocristalina. Hay que mencionar que esta tendencia a la texturación es típica de los procesos de deposición mediante magnetron [20].

### 3.2 Estructura de la capa delgada

Mediante SEM es posible analizar la estructura transversal de la película de TiN. Para ello, es necesario realizar un corte que fracture la película [8]. Es posible identificar en la Fig. 2 que la película de TiN estuvo conformada por tres estratos bien definidos.



**Figura 2.** Imagen SEM transversal a 80001X que muestra la estructura en capas de la lámina de TiN. Se estimaron los espesores de cada estrato. Se identifica un estrato A a la izquierda de la imagen, seguido de un estrato B de brillo más oscuro. Finalmente, se detecta un estrato C previo al sustrato de silicio que, si bien es más tenue, tiene un brillo más claro que el estrato previo y la probeta de Si. Las líneas punteadas son una guía para el ojo que intentan identificar la separación de un estrato del otro.

A la izquierda de la Fig. 2 se aprecia un grueso estrato de TiN con un espesor de 164.8 nm (estrato A). Seguidamente, existe otro estrato interfásico cuyo espesor es de 62.3 nm (estrato B) y le sigue otro estrato fino de 36.6 nm (estrato C). Debido a que la imagen obtenida está algo desenfocada, efecto causado por una pobre metalización previa de la muestra a observar, es necesario indicar que todas las mediciones de espesor están afectadas por un error absoluto de  $\pm 5.5 \text{ nm}$ .

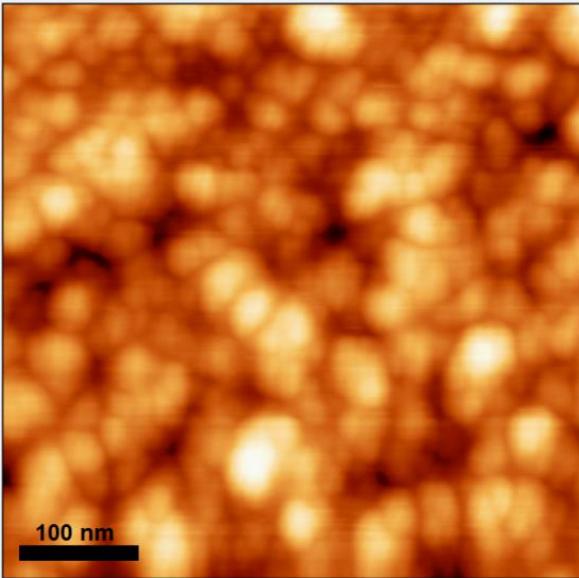
### 3.3 Morfología superficial

Mediante AFM en modo *tapping* fue posible determinar la rugosidad superficial de la película delgada de TiN [11, 21]. Cinco zonas fueron analizadas para determinar la homogeneidad de la superficie. En la Fig. 3 se muestra una captura de la superficie analizada.

Se puede ver con claridad en la Fig. 3 la morfología granular de la superficie de la película de TiN. Dicha estructura es típica de las deposiciones llevadas a cabo mediante

magnetron sin polarización de la muestra [22]. Esta disposición se debe a que los granos de TiN que han nucleado crecieron de tal manera que ocuparon el espacio libre hasta que tocan con otro grano, generándose entonces una frontera definida entre ambos [23].

La raíz cuadrática media de la rugosidad nos da un indicativo de cuán lisa o accidentada es la superficie de la película de TiN [11]. El valor calculado por el software es de 6.02158 nm, el cual no es muy elevado, lo que sugiere que las condiciones experimentales permiten desarrollar películas con un acabado de interés para la industria tecnológica.



**Figura 3.** Imagen AFM (obtenida en modo de no contacto) de la superficie de la película delgada de TiN. El área de barrido fue de 500×500 nm<sup>2</sup>.

### 3.4 Composición elemental

Determinar la composición elemental es algo importante para comprender la división en estratos observados con SEM [24]. En primer lugar se lleva a cabo un análisis EDS en función de la profundidad para así determinar los perfiles de concentración en cada punto [9]. La Fig. 4 muestra los porcentajes de varios elementos (N, O, Si y Ti) en función de la profundidad. Para un mejor estudio se identifican los tres estratos analizados en la película de TiN. Debido a la configuración del análisis EDS utilizada es necesario considerar los resultados desde un punto de vista cualitativo.

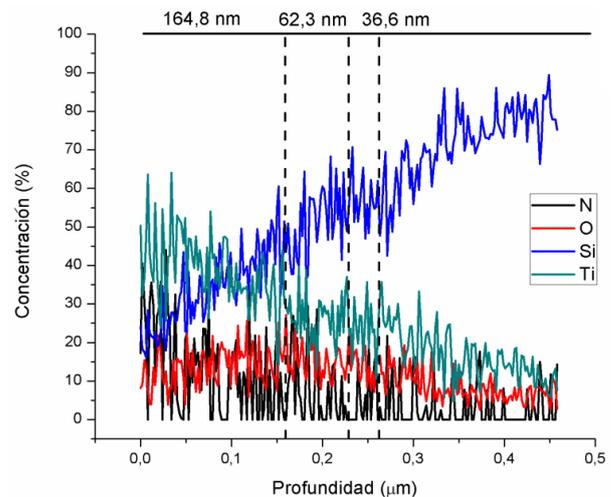
Dicha configuración está basada en la emisión de electrones energéticos (10 keV) en la sección transversal de la muestra, mientras esta es desplazada lentamente de derecha a izquierda (o sea, desde el estrato A hasta el sustrato de Si). A estas energías la región sondeada por los electrones, es decir, la zona donde se obtiene la información de la composición, es una esfera con un diámetro de varias decenas de nanómetros. Esto provoca que los valores de composición elemental para cada estrato se vean hasta cierto punto entremezclados con los datos provenientes de los estratos contiguos.

Analizando la presencia de N (trazo negro) se observa que en el primer estrato hay  $\approx 25\%$  en la parte más superficial y que decae rápidamente hasta alcanzar un  $\approx 5\%$  en la interfase con el estrato B. Tanto en los estratos B y C desaparece la señal de N.

En cuanto al O (trazo rojo) se presenta siempre en un nivel constante de  $\approx 15\%$  en todo el espesor, excepto en el delgado estrato C, contiguo al sustrato, debido a la presencia de óxidos naturales (SiO<sub>2</sub>). La presencia de O se puede adjudicar a posibles fugas de vacío durante la deposición de la capa y al efecto de captación del Ti [25].

Finalmente, el Ti (trazo verde) representa un  $\approx 45\%$  en la superficie y su valor cae en la frontera entre los estratos B y C hasta  $\approx 20\%$ . Este estrato más interno puede entonces estar originado por óxidos de titanio conformados por el Ti que llega en primera instancia al sustrato y la posible reacción química con el oxígeno del SiO<sub>2</sub> nativo [25].

Adicionalmente se incluyó la detección de Si (trazo azul) para verificar cuándo terminaba la capa de TiN y comenzaba el sustrato de Si (111), determinado por el ascenso de la concentración de Si y la disminución casi total del resto de elementos.



**Figura 4.** Concentración elemental en función de la profundidad mediante EDS. Nitrógeno: trazo negro; Oxígeno: trazo rojo; Silicio: trazo azul; Titanio: trazo verde. Por comodidad se indica el espesor de cada estrato.

Si en vez de analizar la composición elemental con la profundidad se realiza una medición en la superficie obtendremos valores porcentuales promediados. Según esto, la cantidad de Ti y N en el *bulk* será, respectivamente, 46,4 % y 53,6 %, indicando que la película de TiN no será estequiométrica, sino que contendrá un exceso de N localizado en posiciones intersticiales de la celda unidad, efecto típico de estructuras fcc expandidas [26].

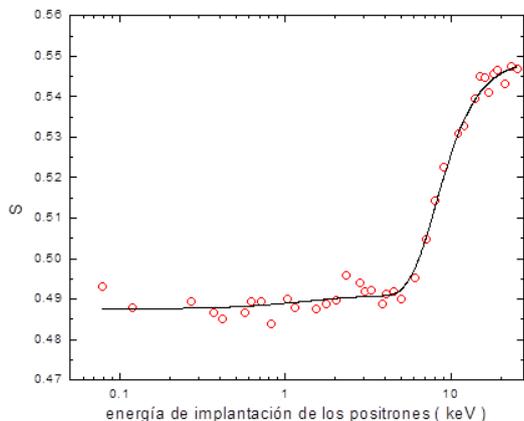
### 3.5 Análisis positrónico

Para iniciar el estudio positrónico se recurre a la división teórica de la película de TiN en tres capas para así aplicar el modelo mediante VEPFIT: I representa los estratos A y B, II

engloba el estrato C y III indica el interior de la muestra, es decir, el sustrato. Esta separación se ha hecho en función de los datos previamente obtenidos mediante EDS, ya que parece ser que el estrato C está formado en parte por SiO<sub>2</sub> procedente de la contaminación natural del sustrato.

Para realizar un ajuste del perfil de profundidad positrónico se han de determinar las densidades de cada capa, según (1). Para las capas I y II se postuló una densidad común del TiN, es decir,  $\rho_{I,II} = 5.43 \text{ g/cm}^3$ . Para la capa III, como es el interior, se elige el valor teórico de la densidad del silicio:  $\rho_{III} = 2.33 \text{ g/cm}^3$ .

La longitud de difusión,  $L_+$ , es un indicador del atrapamiento de los positrones durante su movimiento difusivo y puede ser obtenido a partir del análisis de la Fig. 5 mediante el programa VEPFIT [27]. Cuanto mayor sea el número de fallas de apilamiento en la estructura, menor será el valor de  $L_+$ . Para la capa I se observa que el valor de  $L_+$  está entre 10 – 20 nm, mientras que para la capa II dichas longitudes de difusión son un orden menor: 1 – 2 nm. Esto indica que en la capa II existen más defectos en la estructura, promoviendo así la aniquilación de los positrones cuando llevan recorridos pocos nanómetros en dicha capa [9, 27]. De esta manera, en la capa I existirán defectos, pero en menor medida que en la capa II. Por consiguiente, una alta longitud de difusión indica una estructura cristalina compacta, dando lugar a la afirmación de que las condiciones experimentales promovieron un buen apilamiento de los granos de TiN.



**Figura 5.** Valor del parámetro  $S$  en función de la energía de implantación de los positrones, es decir, de la profundidad sondeada de la muestra.

Los ajustes consignados en la Fig. 5 (línea negra continua) también nos permiten analizar los valores del parámetro  $S$  para cada capa. Es necesario indicar que mientras más alto sea el valor del parámetro  $S$  mayor será la densidad de defectos [9]. Además, en la Tabla 2 se indican los valores obtenidos de parámetro  $S$  y espesor para cada capa (más la superficie de la muestra), junto con el buen ajuste de los datos observados. Para la superficie y la capa I, que es la región de la muestra donde creció ordenadamente el TiN, se tienen unos valores  $S$  de 0.4874 y 0.4909, respectivamente.

Dichos valores son menores que en la capa II y la III (el interior), donde los valores  $S$  fueron 0.5448 y 0.5496, respectivamente. En la propia Fig. 5 se puede observar que

hay un aumento abrupto del valor  $S$  cuando la energía del positron fue mayor que 6 keV, estabilizándose a partir de 11 keV. Es más, entre 0.7 y 6 keV se nota una leve recta ascendente, por lo que se puede indicar que si bien la cantidad de defectos en la superficie y capa I es baja, van aumentando progresivamente en número a mayores profundidades. Esto indica una influencia de las capas subyacentes en el proceso de nucleación y crecimiento del TiN [8].

**Tabla 2.** Parámetro  $S$  de la superficie, de las capas I y II y del interior de la película de TiN, así como los valores de espesor estimados para cada capa. Se muestra el ajuste de la curva.

Superficie	Capa I ( $\rho=5.43 \text{ g/cm}^3$ )		Capa II ( $\rho=5.43 \text{ g/cm}^3$ )		Interior ( $\rho=2.33 \text{ g/cm}^3$ )	Ajuste
	$S$	$t$ (nm)	$S$	$t$ (nm)		
0.4874	0.4909	229	0.5448	46	0.5496	117

Es necesario mencionar que los defectos presentes en la superficie y la capa I son originados por fallas de apilamiento de granos de TiN [27], mientras que en las otras capas influyen los elementos contaminantes [10], aumentando por tanto el valor del parámetro  $S$  para las capas más internas. El oxígeno sustitucional unido con las vacancias de titanio son los responsables de la mejora del atrapamiento de los positrones y su consecuente aniquilación [28]. Estos complejos son más efectivos para la aniquilación positrónica que el O contaminante aislado [29].

Observando la Tabla 2 se pueden determinar los espesores estimados mediante el ajuste con el software VEPFIT. La capa I posee un espesor de 229 nm y la capa II mide 46 nm.

Esto muestra un buen acuerdo con los espesores medidos mediante SEM. Si consideramos los espesores medidos de los estratos A y B se obtiene un espesor de 227.1 nm, valor muy parecido a 229 nm, por lo que se puede suponer que ambas capas poseían una densidad de defectos similar y una densidad muy parecida. Si el estrato B es adjudicado a TiN policristalino crecido sobre una capa amorfa se puede entender la diferencia de valor  $S$  entre la superficie y la capa I, así como la recta ascendente observada en la Fig. 5: en los primeros instantes de crecimiento del TiN se da que cada grano crece con una orientación diferente debido a que no hay imposición de la capa inferior y cuando se superan los 62.3 nm ya comienza a adquirir una textura con el plano (200) como orientación preferencial, densificando la estructura y eliminando los defectos que pudieron desarrollarse en regiones más profundas.

En cambio, el espesor de la capa II (46 nm) está magnificado con respecto a lo medido mediante SEM para el estrato C (36.6 nm). Observando la Fig. 2 se puede considerar que el error de medición mediante SEM puede ser algo importante, por lo que la discrepancia es mínima. Esta capa puede ser adjudicada al SiO<sub>2</sub> natural que se crea en las muestras de Si, con trazas de Ti procedente del proceso de sputtering. El mayor valor del parámetro  $S$  puede confirmar esto, ya que

estas capas contaminantes suelen ser amorfas y con una alta densidad de defectos.

#### 4. CONCLUSIONES

El presente trabajo ha consistido en depositar una película delgada de TiN mediante la técnica de sputtering por magnetrón en modo reactivo. Mediante XRD, SEM, AFM, EDS y PAS se han determinado los cambios estructurales dados en la capa de TiN durante el crecimiento.

Se demostró que la estructura cristalina de la capa de TiN fue la típica fcc con una textura que favorecía la predominancia de los cristales con orientación (200). Los análisis de la morfología transversal de la capa nos indicaron que se desarrollaron tres estratos: uno más externo (A) de gran espesor y otros dos (B y C) de menor espesor que fueron desarrollados debido a la influencia del sustrato en las primeras capas crecidas de TiN. Mediante AFM se constató que la técnica de deposición generó una película de baja rugosidad, poco más de 6 nm.

Los estudios composicionales y de aniquilación positrónica aseguran que el estrato B estuvo compuesto mayoritariamente por TiN de estructura policristalina, con presencia de O como contaminante. El estrato C estuvo mayoritariamente compuesto por SiO<sub>2</sub> nativo y amorfo con trazas de Ti resultante de los primeros átomos que llegaron al sustrato. La gran influencia de esta capa fomentó la policristalinidad en el estrato B, así como la difusión de oxígeno nativo. A mayores espesores, se fomenta un crecimiento sin influencias del sustrato, densificándose la estructura y eliminando defectos, haciendo de esta manera que el estrato A fomentase la textura (200).

#### RECONOCIMIENTO

Este trabajo ha sido auspiciado por el proyecto PICT-BID-2008-0341 de la ANPCyT (Argentina), así como mediante el Proyecto Científico "In-situ and real time study of thin film development deposited by reactive sputter magnetron technique" del LNLS (Brasil). De igual manera, agradecemos los aportes económicos facilitados por Conicet (Argentina) y CNRS y Région des Pays de la Loire (Francia).

Los autores desean agradecer la contribución de A. Somoza en el estudio positrónico, así como a J. Feugeas y M.D. Calzada Canalejo con sus consejos sobre la caracterización EDS. Los autores agradecen también la colaboración de G. Kellermann en la puesta a punto de la línea de luz sincrotrón del LNLS.

#### REFERENCIAS

[1] R. Machunze, G.C.A.M. Janssen (2009, Agosto). Stress and strain in titanium nitride thin films. *Thin Solid Films* [Online] 517, pp. 5888-5893. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2009.04.020>

[2] J.D. Plummer, M.D. Deal, P.B. Griffin, *Silicon VLSI Technology: Fundamentals, Practice, and Modeling*. Prentice Hall, New Jersey, 2000

[3] A.S. Ingason, F. Magnus, J.S. Augustsson, S. Olafsson, J.T. Gudmunsson (2009, Octubre). In-situ electrical characterization of ultrathin TiN films grown by reactive dc magnetron sputtering in SiO<sub>2</sub>. *Thin Solid Films* [Online] 517, pp. 6731-6736. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2009.05.028>

[4] F. Yildiz, A.F. Yetim, A. Alsan, I. Efeoglu (2009, Junio). Wear and corrosion behavior of various surface treated medical grade titanium alloy in bio-simulated environment. *Wear* [Online] 267, pp. 695-701. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2009.01.056>

[5] F. Cadena, F. Quiroz, M. Aldás, L. Lascano, V. Valle (2014, Enero). Corrosión metálica en ambientes exteriores e interiores en las ciudades de Quito y Esmeraldas. *Revista EPN* [Online] 33. Available: [http://www.revistapolitecnica.epn.edu.ec/ojs2/index.php/revista\\_politecnica2/article/view/118/pdf](http://www.revistapolitecnica.epn.edu.ec/ojs2/index.php/revista_politecnica2/article/view/118/pdf)

[6] X.-H. Xu, H.-S. Wu, C.-J. Zhang, Z.-H. Jin (2001, Junio). Morphological properties of AlN piezoelectric thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films* [Online] 388, pp. 62-67. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609000019143>

[7] S. Mahieu, "Biaxial alignment in sputter deposited thin films" PhD. Dissertation, Faculteit Wetenschappen, Universiteit Gent, 2006

[8] J. García Molleja, B.J. Gómez, J. Ferrón, E. Gautron, J. Bürgi, B. Abdallah, M.-A. Djouadi, J. Feugeas, P.-Y. Jouan. (2013, Noviembre). *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* [Online] 64, pp. 20302. Available: <http://dx.doi.org/10.1051/epjap/2013130445>

[9] C. Macchi, J. Bürgi, J. García Molleja, S. Mariuzzi, M. Piccoli, E. Bemporad, J. Feugeas, R.S. Brusa, A. Somoza (2014, Agosto). Depth profiling and morphological characterization of AlN thin films deposited on Si substrates using a reactive sputter magnetron. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* [Online] 67, pp. 21301. Available: <http://dx.doi.org/10.1051/epjap/2014140191>

[10] R.S. Brusa, W. Deng, G.P. Karwasz, A. Zecca (2001, Septiembre). Positron annihilation study of vacancy-like defects related to oxygen precipitates in Czochralski-type Si. *Appl. Phys. Lett.* [Online] 79, pp. 1492-1494. Available: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1401782>

[11] V.J. Morris, A.R. Kirby, A.P. Gunning, *Atomic Force Microscopy for Biologists*. Imperial College Press, 1999

[12] P. Asoka-Kumar, K.G. Lynn, D.O. Welch (1994, Noviembre). Characterization of defects in Si and SiO<sub>2</sub>-Si using positrons. *J. Appl. Phys.* [Online] 76, pp. 4935-4982. Available: <http://dx.doi.org/10.1063/1.357207>

[13] J. Yang, P. Zhang, E.Y. Lu, X.Z. Cao, R.S. Yu, B.Y. Wang (2014, Marzo). Depth profiles of the Doppler-broadening S parameter for polymers obtained with two measuring patterns: The role of accumulated charges. *Nucl. Instrum. Meth. B.* [Online] 323, pp. 71-74. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2013.12.019>

[14] A. Kumar, D. Singh, R. Kumar, D. Kaur, (2009, Junio). Effect of crystallographic orientation of nanocrystalline TiN on structural, electrical and mechanical properties of TiN/NiTi thin films. *J. Alloys Compd.* [Online] 479, pp. 166-172. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.12.116>

[15] T. Czerwicz, H. He, S. Weber, C. Dong, H. Michel (2006, Mayo). On the occurrence of dual diffusion layers during plasma-assisted nitriding of austenitic stainless steel. *Surf. Coat. Technol.* [Online] 200, pp. 5289-5295. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.06.014>

[16] C. Niu, G. Magsamen, B. Stephenson, J. Radja (2009, Mayo). Using hybrid ionized physical vapor deposition to control interface reaction during titanium deposition onto aluminum under-layer. *Thin Solid Films* [Online] 517, pp. 3677-3680. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2009.02.025>

[17] E. Lindahl, J. Lu, M. Ottosson, J.-O. Carlsson (2009, Agosto). Epitaxial NiO (100) and NiO (111) films grown by atomic layer deposition. *J. Cryst. Growth* [Online] 311, pp. 4082-4088. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.06.030>

[18] W.-L. Jang, Y.-M. Lu, W.-S. Hwang, T.-L. Hsiung, H.P. Wang (2008, Agosto). Effect of substrate temperature on the electrically conductive stability of sputtered NiO films. *Surf. Coat. Technol.* [Online] 202, pp. 5444-5447. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.06.025>

[19] H.-L. Chen, Y.-S. Yang (2008, Junio). Effect of crystallographic orientations on electrical properties of sputter-deposited nickel oxide thin films. *Thin Solid Films* [Online] 516, pp. 5590-5596. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2007.07.035>

- [20] J. Bürgi, R. Neuenschwander, G. Kellermann, J. GarcíaMolleja, A.F. Craievich, J. Feugeas (2013, Enero). *Rev. Sci. Instrum.* [Online] 84, pp. 015102. Available: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4773002>
- [21] I. Horcas, R. Fernández, J.M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A.M. Baro (2007, Enero). WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Technol.* [Online] 78, pp. 013705. Available: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2432410>
- [22] I. Hotovy, J. Huran, L. Spiess (2004, Abril). Characterization of sputtered NiO films using XRD and AFM. *J. Mater. Sci.* [Online] 39, pp. 2609-2612. Available: <http://link.springer.com/article/10.1023%2FB%3AJMSC.0000020040.77683.20>
- [23] D.V. Ragone, *Thermodynamics of Materials. Volume II.* John Wiley and Sons, 1995
- [24] N. Ohtsu, K. Kodama, K. Kitagawa, K. Wagatsuma (2009, Mayo). X-ray photoelectron spectroscopic study on surface reaction on titanium by laser irradiation in nitrogen atmosphere. *Appl. Surf. Sci.* [Online] 255, pp. 7351-7356. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.03.094>
- [25] C. Boffito, B. Ferrario, D. Martelli (1983, Enero). Equilibrium pressures of H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> for different getter materials and the effect of CO impurities. *J. Vac. Sci. Technol. A* [Online] 1, pp. 1279. Available: <http://dx.doi.org/10.1116/1.572089>
- [26] N.N. Rammo, O.G. Abdulah (2006, Agosto). A model for the prediction of lattice parameters of iron-carbon austenite and martensite. *J. Alloys Compd.* [Online] 420, pp. 117-120. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.10.075>
- [27] A.S. Saleh, A.M. Elhasi (2014, Enero). Investigation of positron annihilation diffusion length in Gallium nitride. *Am. J. Modern Phys.* [Online] 3, pp. 24-28. Available: <http://dx.doi.org/10.11648/j.ajmp.20140301.15>
- [28] F. Tuomisto (2011, Enero). Vacancy defects in III-nitrides: what does positron annihilation spectroscopy reveal? *J. Phys.: Conf. Ser.* [Online] 265, pp. 012003. Available: <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/265/1/012003>
- [29] J.-M. Mäki, I. Makonen, F. Tuomisto, A. Karjalainen, S. Suihkonen, J. Räisänen, T.Y. Chemekova, Y.N. Makarov (2011, Agosto). Identification of the V<sub>Al</sub>-O<sub>N</sub> defect complex in AlN single crystals. *Phys. Rev. B* [Online] 84, pp. 081204(R). Available: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.84.081204>