

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA  
Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR  
DE ENSENADA

DIVISIÓN DE FÍSICA APLICADA

CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS DE DIAMANTE SOBRE NITRURO DE  
TITANIO

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de DOCTOR  
EN CIENCIAS presenta:

OSCAR EDEL CONTRERAS LÓPEZ

Ensenada, B. C., Octubre de 1999.



CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA  
Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR  
DE ENSENADA

DIVISIÓN DE FÍSICA APLICADA

CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS DE DIAMANTE SOBRE NITRURO DE  
TITANIO

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de DOCTOR  
EN CIENCIAS presenta:

OSCAR EDEL CONTRERAS LÓPEZ

Ensenada, B. C., Octubre de 1999.

**RESUMEN** de la tesis de **OSCAR EDEL CONTRERAS LÓPEZ** presentado al **Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada** como requisito parcial para la obtención del grado de **DOCTOR EN CIENCIAS** en **FISICA APLICADA** con opción en **FISICA DE MATERIALES**. Ensenada, Baja California, México, Octubre de 1999.

## **CRECIMIENTO DE PELICULAS DELGADAS DE DIAMANTE SOBRE NITRURO DE TITANIO**

Resumen aprobado por

### **RESUMEN**

En este trabajo se presenta la preparación de películas delgadas uniformes de diamante policristalino sobre sustratos de silicio lisos (tipo espejo) con la ayuda de intercapas de TiN.

Primero, intercapas de nitruro de titanio de diferentes grosores, se depositaron sobre sustratos de silicio cristalino con una superficie tipo espejo. Las intercapas de TiN se depositaron por el método de Depósito por Vapores Físicos asistido por la técnica de pulverizado reactivo por plasma de corriente directa con magnetron (magnetron direct current reactive sputtering assisted PVD). Luego, películas delgadas de diamante se crecieron por el método de Depósito por Vapores Químicos asistido por filamento caliente.

Las observaciones efectuadas con la microscopía electrónica de barrido, mostraron un notable incremento en el tamaño de las partículas de diamante sobre los sustratos con intercapas de TiN, en comparación con los sustratos de silicio rayados por el proceso de abrasión.

Las películas delgadas de diamante se caracterizaron por, microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopías de pérdidas de energía de electrones y dispersión de energía de rayos X. Se observó una fase intermedia con  $\sim 0.8$  nm de grosor, entre las partículas de diamante y la capa de TiN. De las mediciones obtenidas por la espectroscopía de dispersión de energía, se deduce que la fase intermedia es un compuesto de nitruro de carbono.

No se observa ninguna evidencia de degradación de las capas de TiN para grosores menores que  $0.5\mu\text{m}$

Palabras clave: Películas Delgadas de Diamante, Depósito por Vapores Químicos, Intercapas de nitruro de titanio.

**ABSTRACT** of the thesis of **Oscar Edel Contreras López** submitted to the **Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada** in partial fulfillment of the requirements for the degree of **Doctor of Philosophy** with specialty in **Physics of Materials**. Ensenada, Baja California, México, October, 1999.

## **GROWTH OF DIAMOND THIN FILMS ON TITANIUM NITRIDE**

Abstract approved by

### **ABSTRACT**

In this investigation we present the preparation of polycrystalline diamond thin films on smooth silicon substrates with the help of a TiN buffer layer.

Titanium nitride layers of different thickness were deposited, first, on crystalline silicon substrates with mirror finish. The TiN layers were placed by physical vapor deposition (PVD) assisted by direct current reactive magnetron sputtering. Later, diamond thin films were grown by hot filament CVD. Scanning electron microscopy observations show a notable increase in the size of diamond particles on the substrates with the TiN buffer layer, as opposed to the plain, only scratched silicon substrates.

The diamond films were characterized by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), electron energy loss and energy dispersive spectroscopies. A buffer layer ~0.8 nm thick is observed between the diamond particles and the TiN layer. EDS experiments reveal a carbon nitride compound at the interphase.

There is no evidence of degradation (cracking, delamination, etc.) of the TiN layers for thickness below 0.5  $\mu\text{m}$ .

Keywords: diamond thin films, chemical vapor deposition, titanium nitride buffer layers.

## DEDICATORIAS

A VERÓNICA DE LA PARRA CON MUCHO AMOR Y CARÍÑO

A DAVID

A MIS TÍOS, CARLOS SANTOS Y GRACIELA LÓPEZ

A MIS PADRES Y HERMANOS

A MIS MAESTROS

A MIS AMIGOS

## AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al laboratorio del **Centro de Ciencias de la Materia Condensada** de la **UNAM** y al **Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada** por todas sus facilidades y ayuda que me brindaron para la realización de esta investigación.

Agradezco al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** por el apoyo económico que me brindó durante los 5 años de mi formación académica.

Agradezco de manera muy especial al **Dr. Miguel Avalos Borja** por su dirección, apoyo y confianza que siempre me ofreció durante el desarrollo de mi investigación.

También quiero agradecer de manera muy especial al **Dr. Gustavo A. Hirata Flores** por sus consejos y apoyo que me brindo desde los inicios de mi formación académica.

Muchas gracias a los profesores e investigadores **Dr. Mario H. Farías Sánchez, Dr. Enrique C. Samano Tirado y Dr. Roberto Romo Martínez** por su participación en la realización de esta tesis.

Al técnico **Francisco Ruíz M.** mi mas sincero agradecimiento por su confianza y valiosa enseñanza que me ofreció para el manejo del microscopio electrónico de transmisión. De igual manera agradezco al técnico **Israel Gradilla M.** por su paciencia y apoyo en el microscopio electrónico de barrido.

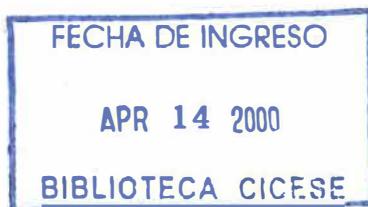
Quiero agradecer a mi esposa **Verónica** y a mi hijo **David** por su apoyo y paciencia que me brindaron en todos los momentos de mis estudios de Doctorado.

A mis **PADRES, hermanos y tíos, CARLOS Y GRACIELA**, muchas gracias por su apoyo, por pensar y esperar de mi siempre lo mejor. Muchas gracias a todos mis familiares.

Muchas gracias a mis **MAESTROS, COMPANEROS y AMIGOS**, por su ayuda. Gracias a todo el personal del CCMC-UNAM, que de una u otra forma hicieron posible este trabajo.

## CONTENIDO

	Página
I. INTRODUCCION	1
II. OBJETIVOS	8
III. CRECIMIENTO DE DIAMANTE POR VAPORES QUIMICOS	10
IV. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	19
IV.1. Preparación de la superficie de los sustratos de silicio	20
IV.1.1. Método de abrasión mecánica	20
IV.1.2. Depósito de películas delgadas de nitruro de titanio	20
IV.1.3. Depósito de películas delgadas de diamante por el método de depósito por vapores químicos asistido por filamento caliente	21
IV.3. Caracterización de los sustratos y películas delgadas de diamante	24
IV.3.1. Microscopía electrónica de barrido	25
IV.3.2. Espectroscopía de electrones Auger	27
IV.3.3. Análisis de la interfaz Diamante-TiN por microscopía electrónica de transmisión	30
IV.3.3.1. Microscopía electrónica de transmisión	30
IV.3.3.2. Espectroscopía de pérdidas de energía de electrones	35
IV.3.3.3. Espectroscopía de dispersión de energía de electrones (análisis de rayos-X)	38
V. RESULTADOS Y DISCUSIONES	41
VI. CONCLUSIONES	66
LITERATURA CITADA	68
APENDICE A: Método de depósito por vapores físicos asistido por pulverización por plasma de corriente directa	73
APENDICE B: Preparación de películas delgadas para análisis de sección transversal por Microscopía Electrónica de Transmisión.	79
APENDICE C: Gráficas y tarjetas diversas de los materiales que intervienen en esta tesis.	85



## LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Diamante en volumen crecido por los métodos de alta presión y alta temperatura. (a) Granos de diamante con un diámetro aproximado de ¼ de mm. (b) Cristal de diamante sintético crecido partiendo de granos de diamante sintético	2
2	Estructura cristalina de (a) diamante y (b) grafito	9
3	Diagrama esquemático general de los procesos químicos que ocurren en un sistema de crecimiento de diamante por CVD	10
4	Modelo de nucleación de diamante: se muestran los niveles de concentración y gradiente de difusión de carbono dentro del sustrato durante la carburación (a) antes y (b) después de la nucleación de diamante	13
5	Arreglo experimental del sistema de Depósito por Vapores Químicos asistido por Filamento Caliente	23
6	Efectos producidos por la interacción de un haz de electrones con un sólido	24
7	Elementos básicos de un microscopio electrónico de barrido	26
8	Diagrama esquemático de niveles de energía ilustrando el origen del efecto Auger. (a) La radiación incidente, tal como un haz de electrón primario, produce una ionización de un nivel cercano al núcleo. (b) El hueco es entonces llenado con un electrón de una capa superior. (c) La energía cedida es absorbida en la emisión de un segundo electrón	28
9	Diagrama esquemático del sistema de análisis de electrones Auger	29
10	Componentes principales de un microscopio electrónico de transmisión	32
11	(a) Construcción de la esfera de Ewald. (b) Dispersión del haz incidente $\vec{k}_0$ , por una familia de planos de la red (h,k,l). ( $\vec{g} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$ )	34
12	Diagrama esquemático del espectrómetro de pérdidas de energía de electrones de adquisición en paralelo (PEELS)	37

## LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura	Página	
13	Generación de un fotón de rayos-X. El electrón incidente debe tener la energía suficiente para remover un electrón de su orbital base fuera del átomo, dejando un espacio vacío. Un electrón de un orbital superior cae al orbital inferior (vacío) emitiendo un exceso de energía como un fotón de rayos-X	39
14	Algunas de las emisiones de rayos-X producidas por transiciones electrónicas entre orbitales	40
15	(a) Daño mecánico en la superficie de x-Si generado por el proceso de abrasión. (b) Morfología de la superficie de la capa de TiN sobre x-Si	42
16	Espectro Auger de una película de (a) Ti y (b) TiN	43
17	Crecimiento de partículas de diamante sobre (a) x-Si (rayado con polvo diamante) y (b) TiN/x-Si, después de 2 horas de tiempo de reacción	45
18	Películas delgadas de diamante depositadas sobre (a) silicio rayado y (b) TiN/x-Si después de un tiempo de reacción de 4 horas	48
19	Micrografías de SEM de las películas de diamante crecidas sobre capas de TiN con grosores de (a) 45 nm, (b) 90 nm, (c) 200 nm y (d) 350 nm	49
20	Imagen de TEM (baja amplificación) tomada a la sección transversal de la muestra diamante/TiN/Si	51
21	Espectros de EELS de carbono amorfo, grafito, diamante natural y diamante crecido por HF-CVD en la región de baja pérdida de energía	53
22	Pico de ionización del nivel K de los átomos de carbono en las diferentes estructuras cristalinas: amorfo, grafito, diamante natural y diamante HF-CVD	53
23	Micrografía de TEM de la interfaz diamante/TiN. El eje de zona del diamante corresponde a [110].	54
24	(a) imagen de TEM de la interfaz diamante-TiN. (b) Perfil de EDS en línea a través de la interfaz	56
25	Región de volumen de la cual se generan los rayos-X característicos durante el barrido del haz electrónico al cruzar la interfaz diamante-nitruro de titanio	57
26	Concentración atómica calculada por medio de la ecuación (6)	61

## LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura		Página
27	Mapa de distribución atómica de C, Ti, N y W de la misma región diamante-TiN	63
28	(a) Fuente de erosión tipo magnetrón. (b) Campo eléctrico, magnético y trayectoria electrónica sobre la superficie de un blanco con magnetrón	75
29	Diagrama esquemático del sistema PVD usado para el crecimiento de las películas de nitruro de titanio.	77
30	Procedimiento elemental para la preparación de la sección transversal de la muestra, para analizarse por TEM	81
31	(a) Adelgazamiento final del anillo. (b) Adelgazamiento de la zona central del anillo. (c) y (d) Instrumento de pulido de precisión (Precision Dimpling Instrument, South Bay Technology inc, Modelo 515).	83
32	(a) Sistema de pulido iónico (Precision Ion Polishing System). (b) Pulido iónico de la zona central	85

## LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
I	Condiciones experimentales utilizadas durante el crecimiento de las películas delgadas de diamante por HF-CVD	22
II	Línea característica de rayos-X, energía, población electrónica y valor de producción de rayos-X de los elementos detectados por EDS	62
III	Condiciones experimentales de crecimiento de las capas de TiN	78
IV	Energía de los electrones Auger y factores de sensibilidad relativa	85
V	Estructuras cristalinas de los materiales implicados en este trabajo	85

# CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS DE DIAMANTE SOBRE NITRURO DE TITANIO

## I. INTRODUCCIÓN

El diamante ha sido reconocido como un excelente material de interés científico con una amplia gama de aplicaciones industriales debido a sus notables propiedades químicas y físicas. Propiedades tales como alta conductividad térmica, alta resistividad eléctrica, transparencia óptica excelente y extrema dureza, hacen del diamante un material muy atractivo.

La síntesis de diamante, realizada por organizaciones industriales, se inició en la década de los 50 usando técnicas de alta presión y alta temperatura partiendo de una fuente sólida de carbono. Su producción se destina, principalmente, para aplicaciones en herramientas de corte, desgastado y pulido. La presentación del diamante es la de polvos con tamaño de grano que va desde 15  $\mu\text{m}$  hasta cristales de 5 mm (Davis, 1993) (ver Figura 1). Sin embargo, una variedad de aplicaciones potenciales requieren de recubrimientos o películas delgadas de diamante, las cuales no pueden ser producidas por estos métodos.

Simultáneamente al éxito de la producción de diamante por los procesos de alta presión y alta temperatura, se iniciaron, en menor medida y con fines exclusivamente académicos, investigaciones dirigidas a la producción de películas de diamante partiendo de fases gaseosas de carbono, principalmente, de mezclas de hidrocarburos e hidrógeno (Derjaguin y Fedoseev, 1955). Fue hasta la década de los 70 cuando este campo aumentó su actividad al publicarse resultados de películas delgadas continuas de diamante con facetas cristalinas bien definidas (Spitsyn *et al.*, 1981).

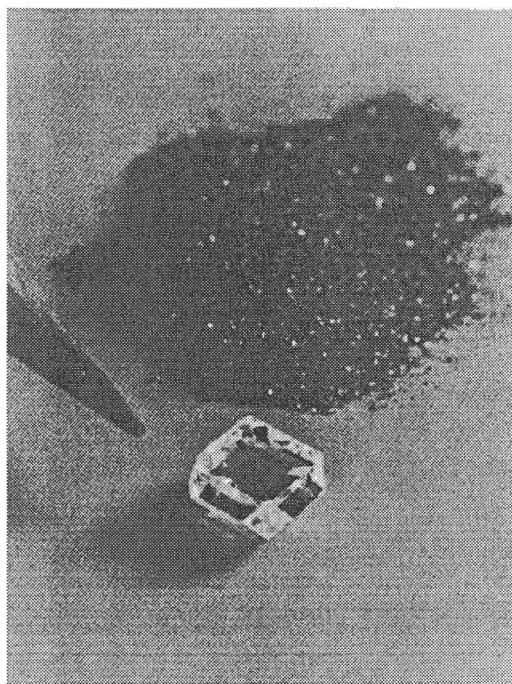
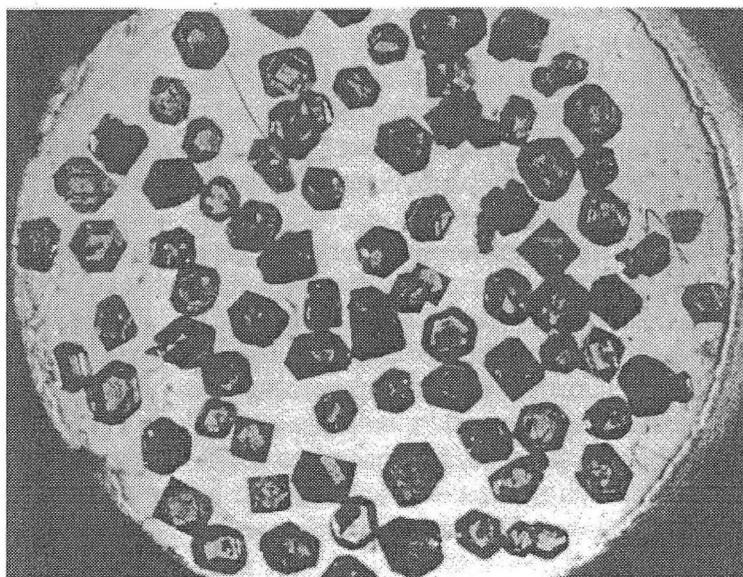


Figura 1. Diamante en volumen crecido por los métodos de alta presión y alta temperatura. (a) Granos de diamante con un diámetro aproximado de  $\frac{1}{4}$  de mm. (b) Cristal de diamante sintético crecido partiendo de granos de diamante sintético (Davis, 1993).

En la actualidad, existe una amplia variedad de técnicas de crecimiento dirigidas hacia la producción de películas delgadas de diamante (Bachmann y Messier, 1989; Rengan *et al.*, 1990; Glass y Nemanich, 1991; Kim y Whang, 1991; Zhao *et al.*, 1992). A diferencia de los métodos de alta presión y alta temperatura, con los cuales se obtiene diamante en volumen partiendo de una fuente sólida de carbono, los recubrimientos de películas delgadas se obtienen partiendo de la fase vapor en condiciones de baja presión y baja temperatura. El proceso de síntesis de películas delgadas de diamante puede dividirse en dos categorías generales, conocidas como Depósito por Vapores Físicos (Physical Vapor Deposition, PVD) y Depósito por Vapores Químicos (Chemical Vapor Deposition, CVD). A grandes rasgos, el método PVD, frecuentemente, involucra la evaporación o sublimación de carbono partiendo de una fuente sólida hacia la fase gaseosa. En los métodos de depósitos por vapores químicos, CVD, la fuente de carbono es una fase gaseosa activada o energéticamente excitada. En ambos casos, la fase gaseosa de carbono es alterada química y energéticamente, tal que se condensa en forma de diamante sobre la superficie de un sustrato colocado en la trayectoria del flujo del gas. Para el crecimiento de diamante, la diferencia esencial entre los métodos PVD y CVD radica en el proceso de activación del gas. En el caso de PVD, los átomos o moléculas pueden activarse por un plasma de radio frecuencia o de corriente directa, mientras que en CVD la fase gaseosa se activa frecuentemente por temperatura.

El crecimiento de una partícula de diamante, partiendo de la fase vapor, comienza con la nucleación (la formación inicial de un cristal sobre la superficie de un sustrato), seguida por un crecimiento homoepitaxial del núcleo (el depósito de carbono adicional

En la actualidad, la mayoría de los sustratos empleados para el crecimiento de diamante son pretratados por un proceso de inducción de defectos en la superficie. El método de abrasión de la superficie del sustrato ha sido uno de los primeros métodos empleados para aumentar la densidad de nucleación sobre superficies diferentes al diamante. Este proceso se efectúa manualmente por medio de polvos de diamante o con baños en ultrasonido en una suspensión de diamante. Además del daño mecánico generado por este procedimiento, pueden presentarse partículas residuales del polvo de diamante incrustadas sobre la superficie después del proceso de abrasión. Estas partículas residuales pueden actuar como semillas de diamante, es decir, centros de nucleación para diamante. Sin embargo, en experimentos realizados con métodos de CVD, con este método de preparación de la superficie de silicio, el sustrato presenta una densidad de nucleación de diamante ( $N_D$ ) más baja que la densidad de centros de nucleación ( $N_S$ ) observada previa al depósito (Okubo *et al.*, 1992; Ihara *et al.*, 1995). Esto ha sido atribuido al comportamiento abrasivo del hidrógeno atómico que erosiona químicamente los sitios de nucleación durante el proceso inicial del crecimiento de diamante.

La observación de carburo en las primeras etapas del proceso de crecimiento de diamante sobre sustratos como Si y metales refractarios (Joffreau *et al.*, 1988; Zhenwu *et al.*, 1991; Friedrich *et al.*, 1995; Tarutani *et al.*, 1995), abre la posibilidad para el crecimiento de películas continuas de diamante sobre superficies libres de defectos mecánicos. En trabajos realizados en esta línea, se ha reportado el crecimiento de películas delgadas de diamante sobre superficies lisas de silicio promovida con una intercapa de 40 nanómetros de carburo de silicio microcristalino depositada previamente (Hirata *et al.*,

1993; Avalos-Borja *et al.*, 1996). Lee *et al.*, reportaron el uso de intercapas de diferentes tipos de materiales ( Si, Mo, Ti, Pt, Ag, TiN and SiO<sub>2</sub>) con un grosor de 50 nanómetros sobre sustratos de silicio previamente preparados por el método de abrasión. Los resultados indicaron un incremento en la densidad de nucleación sobre los sustratos con intercapas (previamente rayados) en comparación con los sustratos únicamente rayados (Lee *et al.*, 1997). Del mismo modo, el uso de intercapas de carburos y nitruros se ha probado como medio de soporte para el crecimiento de diamante sobre materiales de aplicación industrial (herramientas de corte), observando un mejoramiento en la adhesión y densidad de nucleación de diamante (Lorenz, 1995; Edler *et al.*, 1996; Fan *et al.*, 1996; Glozman *et al.*, 1998). También, se han obtenido buenos resultados de crecimiento de películas de diamante sobre acero utilizando una capa de nitruro de titanio con 3  $\mu\text{m}$  de grosor (Shih *et al.*, 1992).

La preparación de intercapas es, entonces, una nueva manera de depositar películas delgadas uniformes de diamante sobre superficies lisas. Este método puede extender la aplicación de películas delgadas de diamante a la industria de la microelectrónica. El compuesto nitruro de titanio (TiN) puede ser un gran candidato como intercapa en la preparación de películas de diamante sobre sustratos, tales como el silicio, empleados en la microelectrónica. El TiN, al igual que el diamante, se cataloga como un material atractivo, con propiedades mecánicas y eléctricas interesantes. Este material es un nitruro catalogado como refractario, con punto de fusión de 2950 °C. Es muy deseado en metalurgia para contactos eléctricos en dispositivos de microelectrónica debido a sus propiedades de baja resistividad eléctrica, alta estabilidad térmica y química, buena resistencia al desgaste y a

la corrosión. Pero la más importante de todas sus propiedades, es su alta resistencia a la interdifusión de impurezas, aún a altas temperaturas ( $\sim 450^{\circ}\text{C}$ ) (Wittmer, 1985). Esta capacidad lo hace adecuado en situaciones donde el efecto de difusión en la interfaz entre dos materiales es un problema grave, como ocurre en contactos eléctricos (Li *et al.*, 1992; Hegde *et al.*, 1993). Intercapas de TiN ya se han usado como barreras de difusión para prevenir la difusión de capas metálicas (Al, Cu) hacia el sustrato de silicio (Wang *et al.*, 1990; Olowolafe *et al.*, 1990; Travis *et al.*, 1992).

En el uso de materiales de aplicación industrial (herramientas), las altas temperaturas a las cuales se efectúan los experimentos de CVD ( $\sim 850^{\circ}\text{C}$ ) causan una degradación de las propiedades estructurales y mecánicas de la superficie de la herramienta. Esto conduce a una pobre adhesión de las partículas de diamante sobre dichos materiales. Entonces, se necesita emplear capas de diversos materiales para prevenir grandes cambios indeseables en la superficie del material.

Aprovechar que del TiN las propiedades como barrera de difusión se preservan bajo altas temperaturas de los experimentos CVD, puede ser una gran ventaja para la nucleación de diamante. Aún cuando se ha intentado el crecimiento de diamante sobre recubrimientos de TiN, ningún estudio de la interfaz diamante-TiN se ha publicado.

### III. OBJETIVOS

Como ya se mencionó en las secciones anteriores, las intercapas de algunos materiales se han venido usando como una alternativa para la preparación de películas delgadas de diamante sobre superficies lisas (evitando el proceso de abrasión) de materiales diferentes al diamante. En algunos casos, las intercapas se emplearon con el propósito de adelantar la primera etapa del proceso de nucleación; por ejemplo capas de carbono amorfo o de carburos de metal del sustrato. Sin embargo, son contados los trabajos que han investigado el proceso de nucleación (sobre las capas utilizadas) a través de un análisis en el plano de la interfaz diamante-intercapa.

En este trabajo, se presenta la preparación de películas delgadas de diamante sobre sustratos de silicio lisos (sin rayar) con capas de TiN previamente depositadas. La tesis de este trabajo se orienta a los siguientes objetivos:

- a) Utilizar propiamente una barrera de difusión (para carbono) y no un carburo, durante el proceso de nucleación. Para esto se usará y se analizará la estabilidad de las capas de TiN sobre Si, a las temperaturas empleadas en los procesos de CVD.
- b) Identificar la dependencia entre el grosor de las capas de TiN con el crecimiento de las capas delgadas de diamante.
- c) Analizar la interfaz entre los cristales de diamante, y la capa de TiN. Mediante un estudio de sección transversal se analizará la interfaz diamante-TiN con el propósito de identificar el mecanismo de nucleación, se dilucidará si las partículas de diamante

crecen directamente sobre la superficie de TiN o si se forma alguna interfase por carburización o saturación de carbono entre la partícula de diamante y la superficie de TiN.

### III. CRECIMIENTO DE DIAMANTE POR VAPORES QUIMICOS

El mecanismo de crecimiento de diamante por CVD difiere, en varios aspectos, de muchos de los procesos de crecimiento de cristales. Por un lado, los átomos de carbono pueden formar diferentes tipos de enlaces químicos debido a las hibridaciones  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$  de sus electrones de valencia. Esta característica es la responsable de la gran diversidad de materiales basados en carbono. El diamante es un cristal formado con átomos de carbono con enlaces tipo  $sp^3$  y es termodinámicamente metaestable, ya que el grafito, un material compuesto con átomos de carbono con enlaces  $sp^2$  (Figura 2), es la fase cristalina estable a la temperatura y presión usadas en el proceso de CVD. Además, es muy probable que en todo el medio ambiente de la reacción, la mayoría de las especies gaseosas sean moleculares y no atómicas, debido a la afinidad del carbono para formar enlaces fuertes y al predominio de hidrógeno atómico a formar hidrógeno molecular.

En un reactor CVD, el proceso de crecimiento de diamante es sumamente complejo, ver Figura 3. Los gases reactivos, que bien pueden ser de hidrógeno con metano o acetileno, entran a una región de alta temperatura o energética, en la cual, el gas puede ser excitado por un plasma, un filamento caliente o por una flama de combustión. A partir de esta zona, se inician una gran cantidad de reacciones químicas. Las especies participantes y resultantes en estas reacciones se conducen por una fuerza de transporte (difusión y convección) a través del reactor, alcanzando, eventualmente, la superficie de un sustrato o siendo expulsados del reactor. Sobre la superficie del sustrato puede ocurrir toda una gama de procesos: absorción

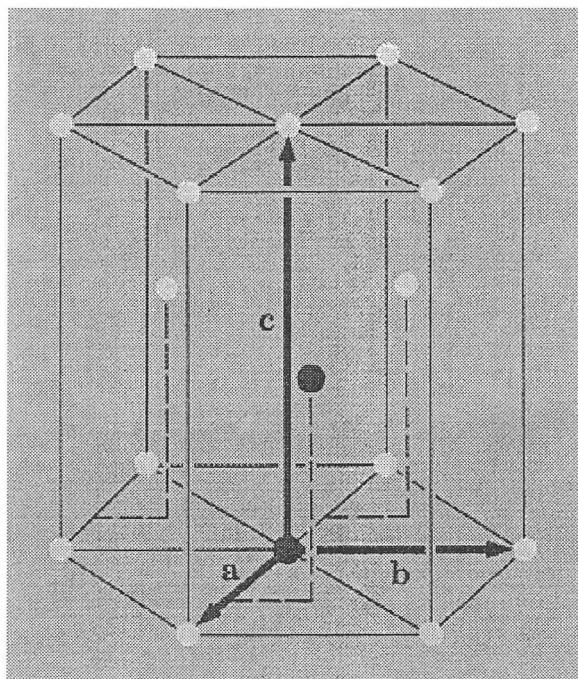
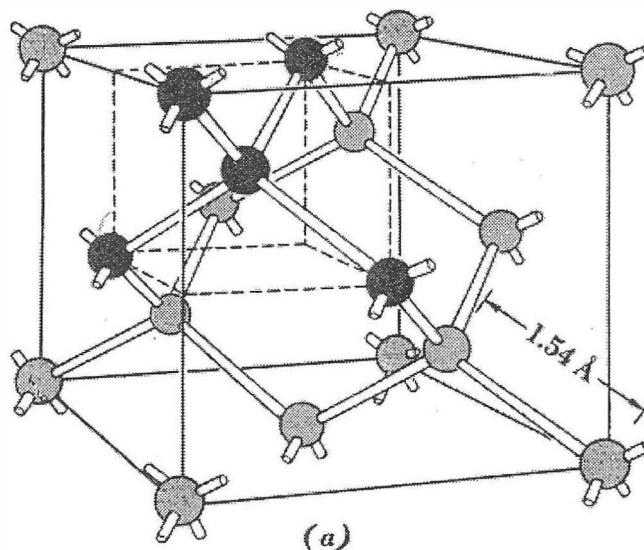


Figura 2. Estructura cristalina de (a) diamante y (b) grafito.

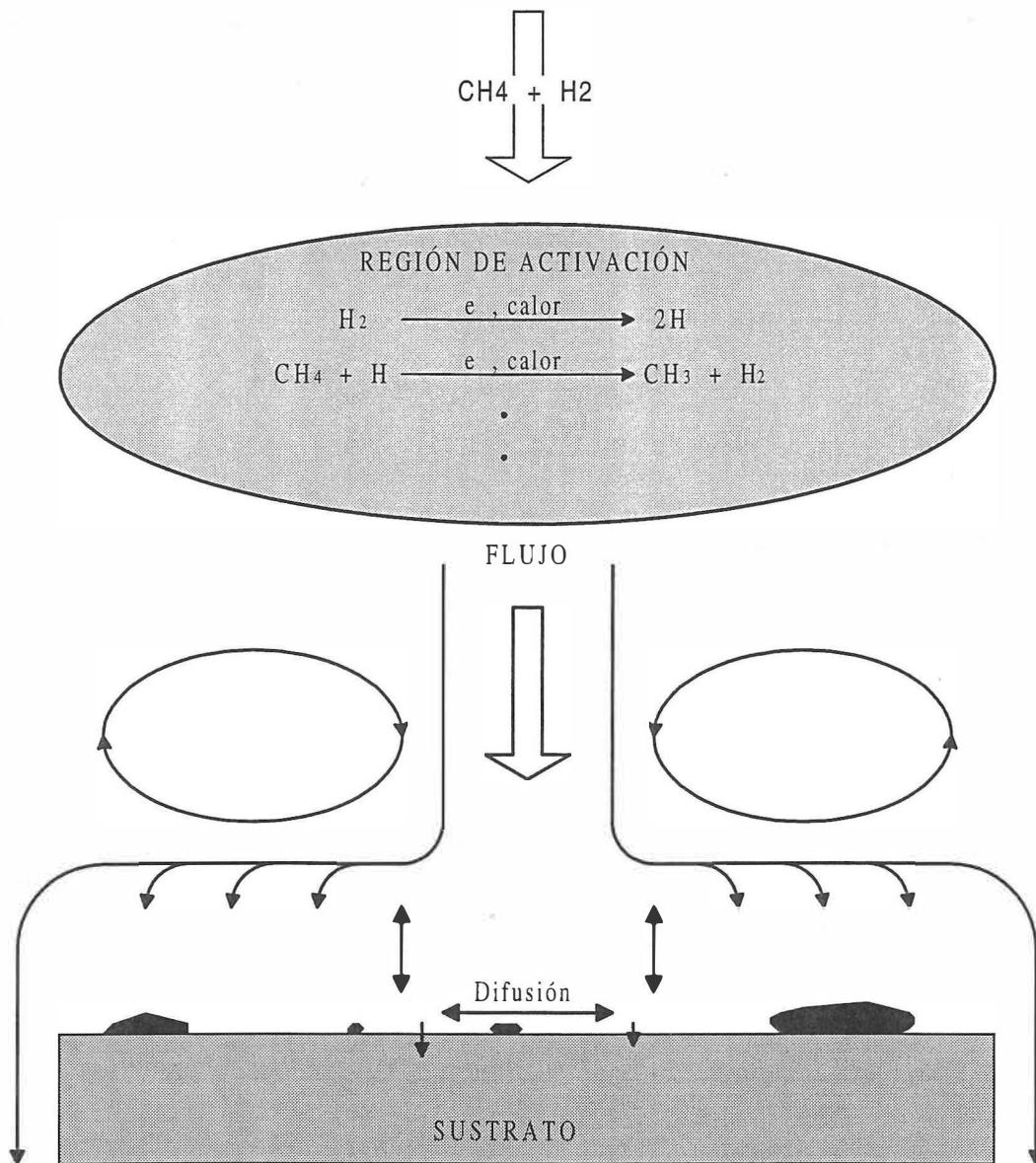


Figura 3. Diagrama esquemático general de los procesos químicos que ocurren en un sistema de crecimiento de diamante por CVD.

desorción, difusión de las especies sobre la superficie y hacia el volumen del sustrato, así como reacciones químicas, las cuales pueden ser favorables o desastrosas para el crecimiento de diamante. Todos estos procesos en la superficie son una función compleja de la temperatura, estructura y composición de la superficie. Esta etapa es la más crítica, ya que en esta zona se inicia la nucleación de diamante bajo las condiciones experimentales adecuadas.

El control de la nucleación es crítico en la obtención de tamaño de grano, orientación, transparencia, adhesión (Misuda *et al.*, 1987; Meilunas *et al.*, 1989; Kobashi *et al.*, 1989) y otras propiedades adecuadas para el uso óptimo de las películas de diamante (crecidas por CVD) en muchas aplicaciones. Para que proceda la formación de una partícula de diamante, un núcleo incipiente de diamante debe formarse y permanecer estable el tiempo suficiente para que ocurra el crecimiento de este núcleo, evolucionando sus dimensiones hacia una partícula cristalina de mayores dimensiones. La supervivencia de un núcleo de diamante, durante el proceso de CVD, se da como el resultado de un proceso dinámico que incluye la combinación entre algún mecanismo de supresión de formación de núcleos de grafito, estabilización de la superficie y de núcleos de diamante (con respecto a la superficie y núcleos de grafito), y de una erosión química preferente de los átomos de carbono con enlaces tipo  $sp^2$  (Fedosayev *et al.*, 1989; Anthony 1990). Estas condiciones se consiguen incluyendo grandes cantidades de hidrógeno molecular y una supersaturación de hidrógeno atómico, resultado del proceso de activación. El hidrógeno molecular reduce la presión parcial de las especies en fase gaseosa favorables para la nucleación de grafito (hidrocarburos aromáticos policíclicos) (Frenklanch, 1989). La

supersaturación de H atómico causa un recubrimiento de hidrógeno de la superficie de los núcleos de diamante y, probablemente, de la superficie del sustrato, logrando así estabilidad en el ambiente químico de la superficie.

Un único modelo de nucleación es insuficiente para describir toda la información recopilada referente al mecanismo de nucleación. Sin embargo, la gran mayoría de las observaciones son consistentes, con algunas pequeñas variaciones, con un proceso de nucleación en dos etapas. Primero, una tendencia de la superficie a la formación de una fase superficial rica en carbono y segundo, el nacimiento de un núcleo de diamante.

La primera etapa ocurre cuando las especies de carbono alcanzan, desde la fase gaseosa, la superficie del sustrato y se difunden hacia el volumen del sustrato. La tasa de difusión de carbono hacia el volumen del sustrato comienza a disminuir a medida que el nivel de saturación del sustrato aumenta. En algunos casos, la saturación con carbono forma una barrera de difusión para los propios átomos de carbono mediante la generación de un carburo en la superficie del sustrato (Figura 4).

Por diferentes técnicas analíticas se ha detectado la formación de una interfase entre la superficie del sustrato y diamante, por ejemplo SiC sobre Si (Collins *et al.*, 1989; Williams y Glass, 1989). Las observaciones han revelado la formación de TiC, HfC, NbC, MoC y WC sobre los sustratos del metal respectivo (Jofreau *et al.*, 1988; Lee *et al.*, 1990).

A medida que la concentración de carbono en el sustrato aumenta, ya sea por carburación de la superficie o simple difusión, el carbono excedente se va acumulando en la superficie. La función principal de esta barrera, o región saturada de carbono, es la de prevenir la difusión, hacia el volumen de sustrato, de las especies de carbono

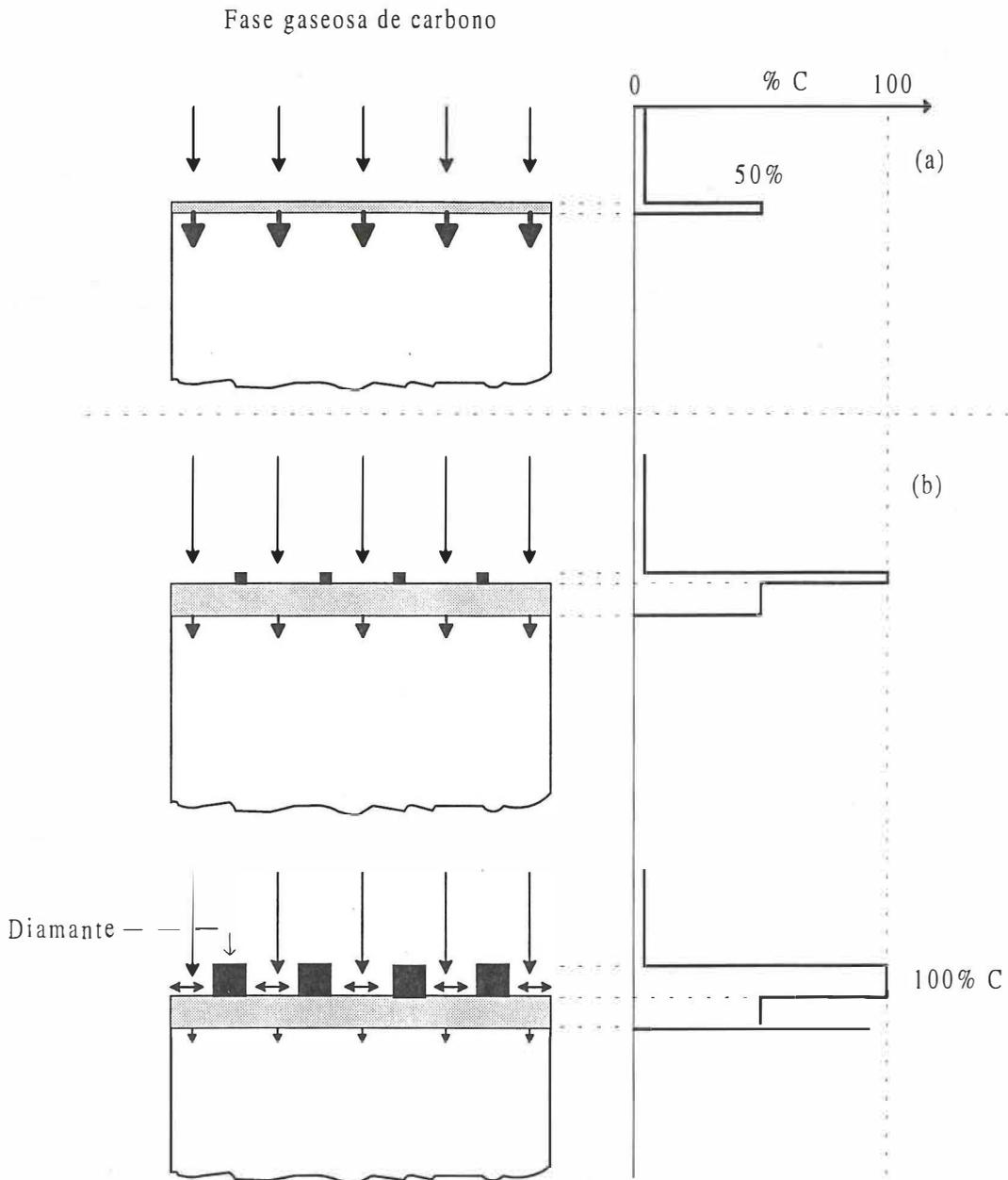


Figura 4. Modelo de nucleación de diamante: se muestran los niveles de concentración y gradiente de difusión de carbono dentro del sustrato durante la carburación (a) antes y (b) después de la nucleación de diamante.

potencialmente precursores de núcleos de diamante, así como la estabilización de los núcleos ya formados. Así, la etapa de saturación de la superficie con carbono da lugar a una plataforma estable para la subsecuente etapa de nucleación.

La segunda etapa, la nucleación, se inicia con el nacimiento de un centro precursor de una partícula de diamante. A la fecha, la naturaleza precisa del evento específico de nucleación sigue experimentalmente indeterminada. La información reportada, concerniente a los valores de densidades de nucleación es incierta, ya que la nucleación varía fuertemente con las condiciones experimentales. Sin embargo, se ha observado una clara dependencia entre la formación de un núcleo de diamante, las condiciones iniciales y la evolución de la superficie del sustrato.

La formación del centro de nucleación puede ocurrir de varias formas. Sobre sustratos lisos (sin rayar) de materiales diferentes al diamante, la nucleación ocurre sobre los escalones, bordes, dislocaciones de tornillo y otros defectos de la superficie (Yugo *et al.*, 1991). En estos sitios, la energía superficial es alta en comparación con el resto de la superficie, y esto es debido a la alta densidad de átomos con enlaces libres (dangling bonds) con un número de coordinación bajo. Las densidades de nucleación sobre este tipo de sustratos (pulidos a espejo) son muy bajas.

Cuando la superficie del sustrato se prepara preparada por algún método de abrasión y/o de alguna forma, alimentada con semillas de diamante, la superficie saturada con carbono, funciona como una plataforma químicamente inerte. Sobre esta barrera, las especies de carbono se concentran físicamente y contribuyen al crecimiento de diamante por la adición de carbono al núcleo existente (semilla). Cuando no se tienen núcleos

previos, los defectos mecánicos de la superficie funcionan como sitios de alta energía para la formación espontánea de núcleos de diamante. De esta forma, sobre los sustratos rayados, la nucleación se puede dar simultáneamente en los defectos propios de la superficie y los generados por el daño mecánico, así como en los fragmentos de diamante residual que se utilizó para el proceso de abrasión. Para el caso de sustratos de Si, con este método de preparación, la densidad de nucleación se ha podido incrementar en varios órdenes de magnitud en comparación con sustratos sin rayar (de  $10^4$  hasta  $10^{10}$   $\text{cm}^{-2}$ ). Sin embargo, este tratamiento, genera una gran cantidad de defectos en la superficie (daño mecánico) que hacen inadecuadas sus aplicaciones para la microelectrónica.

Una vez formados los primeros núcleos, se inicia una competencia entre los procesos de formación de nuevos núcleos y el de crecimiento hacia partículas de mayor tamaño de los núcleos ya existentes. A partir de este momento, algunas características del sustrato, como el grado de solubilidad de carbono, la densidad de sitios de nucleación ( $N_s$ ) y la movilidad de las especies gaseosas sobre la superficie, determinarán cual de estos procesos dominará el futuro del experimento.

Las condiciones generales que debe reunir un proceso de crecimiento de películas delgadas de diamante a partir de la fase gaseosa, se pueden resumir en los siguientes puntos:

- 1) Activación de la fase gaseosa asistida directamente por temperatura o por excitación de un plasma.
- 2) La fase gaseosa debe estar constituida de especies de carbono, tales como hidrocarburos y /o alcoholes.

- 3) Existencia de una alta concentración de especies gaseosas, las cuales ataquen al grafito y/o supriman los precursores gaseosos del grafito (hidrocarburos aromáticos policíclicos).
- 4) Debe existir una fuerza de conducción que transporte de las especies de carbono activadas, de la fase gaseosa a la superficie del sustrato.
- 5) La superficie del sustrato debe estar predispuesta a soportar la nucleación y crecimiento de diamante partiendo de la fase vapor. Esto es, la superficie no debe incluir ningún catalizador que promueva la formación de grafito. Además, la concentración de carbono en la superficie del sustrato debe estar por arriba del límite de solubilidad de carbono (a la temperatura de depósito), con el fin de soportar la precipitación de diamante, en vez de provocar la difusión de carbono hacia el volumen del sustrato.

Estas cinco condiciones son comúnmente practicadas en todas las técnicas de CVD aplicadas al crecimiento de películas de diamante.

#### IV. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Primero, se describe la preparación de los sustratos de silicio que se emplearon para depositar las películas delgadas de diamante. Los sustratos se recubren con capas delgadas de nitruro de titanio de diferentes grosores. Dichas capas de TiN se depositaron usando la técnica de Depósito por Pulverización de Corriente Directa con Magnetron (Magnetron Direct Current Reactive Sputtering Deposition). Para propósitos de comparación en el crecimiento de las películas de diamante, la superficie del sustrato es, además, preparada por el método convencional de abrasión mecánica.

Posteriormente, se crecieron las películas delgadas de diamante, sobre los sustratos preparados previamente. Para el crecimiento se utilizó el método de Depósito por Vapores Químicos asistido por Filamento Caliente (HF-CVD).

Por último, se presentan los conceptos básicos de las técnicas de análisis empleadas para la caracterización de las muestras. Las técnicas de análisis de superficie usadas son Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Electrones Auger (AES). Para el estudio de la interfaz, las muestras se preparan para un análisis de sección transversal por técnicas de pulido mecánico y erosión iónica. El análisis de la interfaz se llevó a cabo con técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM). En particular se utilizaron dos microscopios; uno de estos cuenta con un espectrómetro de pérdidas de energía de electrones y el segundo, cuenta con un espectrometro de rayos-X. Con estos espectrómetros se realizó el análisis de la interfaz con la espectroscopía de pérdidas de

energía de electrones (EELS) y espectroscopía de dispersión de energía de electrones (EDS), respectivamente.

#### IV.1 Preparación de la superficie de los sustratos de silicio

##### IV.1.1 Método de abrasión mecánica

Los sustratos empleados para la preparación de las películas delgadas de diamante fueron obleas de silicio cristalino (x-Si) con la dirección [100] en la superficie. Antes de los experimentos de crecimiento de diamante, dos conjuntos de sustratos fueron sometidos, independientemente, a dos procesos de tratamiento de la superficie.

Un conjunto de sustratos se preparó por el método convencional de abrasión con diamante. El proceso de abrasión se realiza a mano, rayando la superficie con pasta de diamante con tamaño de grano de 1  $\mu\text{m}$ , seguido de una limpieza en un baño de ultrasonido inmersa en acetona por 30 minutos.

##### IV.1.2 Depósito de películas delgadas de nitruro de titanio.

El proceso de tratamiento de la superficie para el segundo conjunto de sustratos de x-Si consiste en depositar capas delgadas de TiN sobre la superficie pulida a espejo, es decir, sobre la superficie del sustrato libre de daño mecánico.

Las capas delgadas de TiN se depositaron usando el método de Depósito por Vapores Físicos asistido por la técnica de pulverizado reactivo por plasma de corriente directa con magnetron (magnetron direct current reactive sputtering assisted PVD). En el

apéndice A, se explican los aspectos mas importantes de este método de depósito, así como las condiciones experimentales empleadas para el depósito de las capas de TiN.

#### IV.2 Depósito de películas delgadas de diamante por el método de depósito por vapores químicos asistido por filamento caliente.

Con los sustratos preparados con los métodos descritos en la sección anterior, se crecieron películas delgadas de diamante usando el método de Depósito por Vapores Químicos asistido por Filamento Caliente (Hot Filament assisted CVD). En la Figura 5, se ilustra un esquema de la cámara de reacción CVD empleada para el crecimiento de las películas delgadas de diamante. La cámara consiste de un tubo de cuarzo de 10 cm de diámetro. En su interior se tiene montado un arreglo experimental para soportar el filamento, sustrato y la introducción del gas.

Durante un experimento, la lectura de la temperatura del sustrato y del filamento se toman mediante un termopar y un pirómetro, respectivamente. La temperatura del sustrato se consigue con el portasustrato, que a su vez hace la función de calefactor. La presión y el flujo del gas, se controlan por una válvula de precisión y un flujómetro manual. El sistema se evacúa con una bomba turbo molecular hasta una presión base de  $10^{-5}$  Torr.

El experimento se inicia con la introducción de un flujo continuo de gas, cuya trayectoria incide sobre el filamento incandescente. El sustrato, también es colocado en la trayectoria del flujo de gas, enfrente del filamento. Las moléculas del gas, al atravesar la

zona de activación del filamento caliente, son parcial y/o totalmente disociadas. En la Tabla I se listan los parámetros experimentales utilizados en los experimentos de HF-CVD.

En todo experimento realizado por CVD asistido por filamento caliente, típicamente, se tarda 1 hora en la estabilización de las condiciones apropiadas para el crecimiento de diamante. Durante este tiempo, debido a la gran diferencia de temperatura entre sustrato y filamento, la reacción se centra en la carburización de la superficie del sustrato. Para cada experimento se utilizó un filamento nuevo y cada filamento se sometió a un proceso de carburación por 3 horas. Los filamentos se construyen con alambre de tungsteno de 0.5 mm de diámetro. La forma del filamento es de 5 vueltas en un mango cilíndrico de 3 mm de diámetro.

Tabla I. Condiciones experimentales utilizadas durante el crecimiento de las películas delgadas de diamante por HF-CVD.

gas reactivo (mezcla)	1% de CH <sub>4</sub> diluido en H <sub>2</sub>	
presión total	15	Torr
flujo de gas	150	sccm
temperatura del filamento	1900	°C
temperatura del sustrato	800	°C
distancia filamento-sustrato	0.5	cm

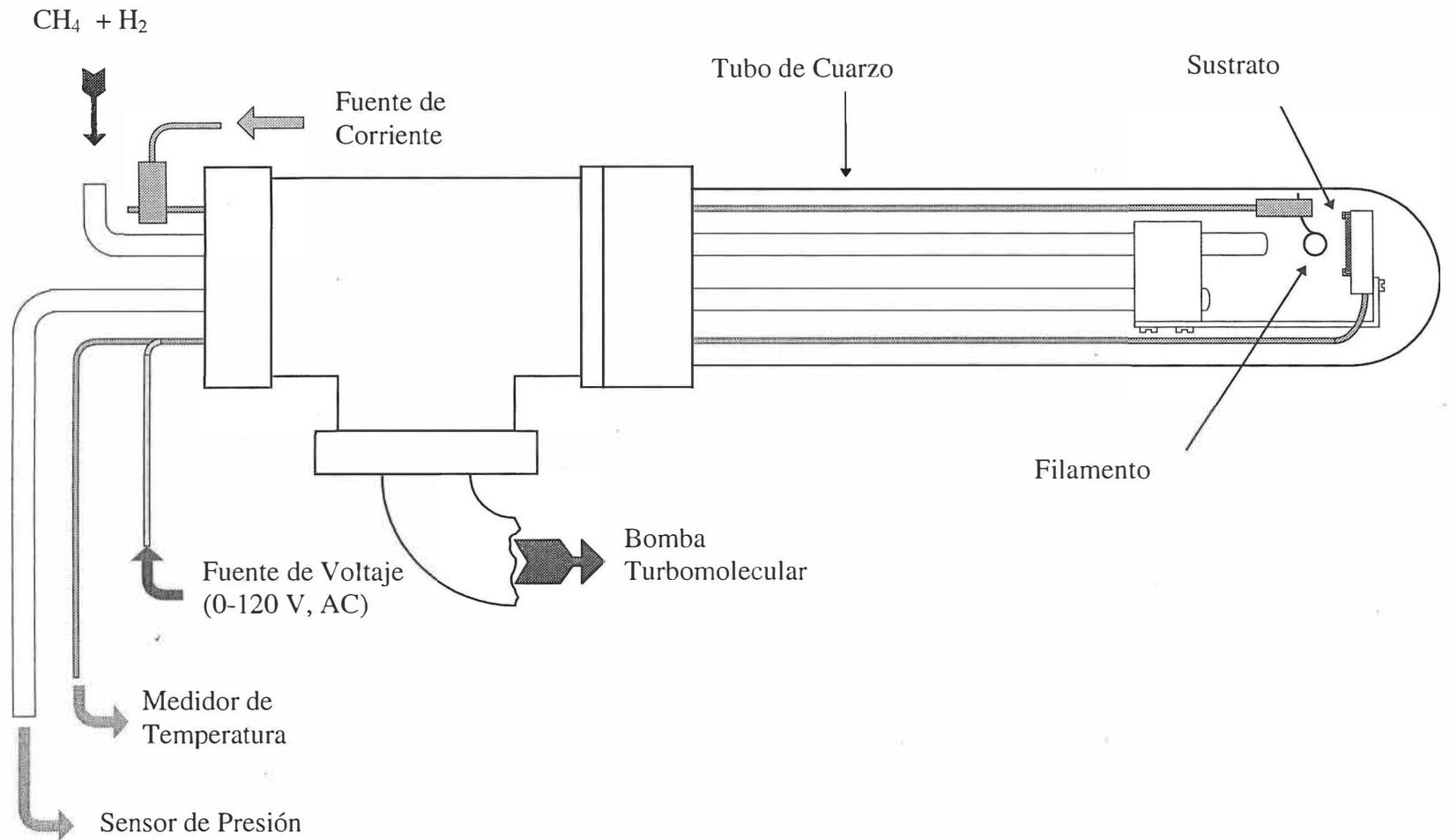


Figura 5. Arreglo experimental del sistema de Depósito por Vapores Químicos asistido por Filamento Caliente

### IV.3 Caracterización de los sustratos y películas delgadas de diamante.

Cuando un haz de electrones incide sobre un espécimen sólido, un número de interacciones ocurren, las más importantes están ilustradas en la Figura 6.

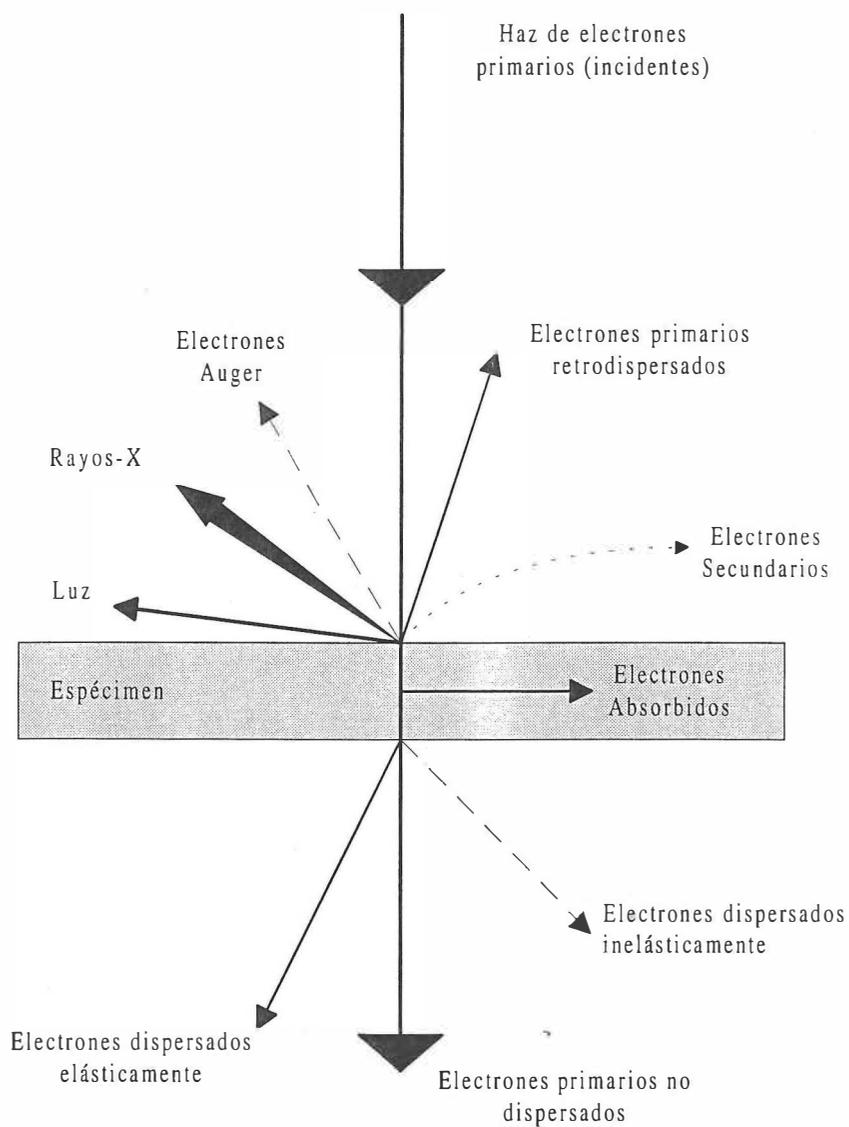


Figura 6. Efectos producidos por la interacción de un haz de electrones con un sólido.

Los electrones pueden retrodispersarse por la superficie del sólido con poca o ninguna pérdida de energía, o pueden interactuar con los átomos de la superficie para producir electrones secundarios (de baja energía). Algunos de los electrones incidentes pueden absorberse por el sólido transformando su energía en calor y/o algunas veces en luz. Si la muestra es lo suficientemente delgada, los electrones pueden transmitirse a través del sólido sin cambio de dirección o ser dispersados a diferentes ángulos. Los electrones dispersados pueden ser elásticos (sin pérdida de energía) o inelásticos (cuando sufren pérdida de energía). En el caso de una interacción inelástica del electrón con el sólido, la energía transmitida al sólido puede dar lugar a la producción de un electrón Auger o a la generación de un fotón de rayos X. Dependiendo de la característica que se desee estudiar del sólido, se empleará el detector apropiado para la colección de la señal relacionada con tal característica.

#### IV.3.1. Microscopía electrónica de barrido.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica de análisis de superficie y se emplea para analizar la topografía superficial de un sólido a escala microscópica ( $\sim 0.1 \mu\text{m}$ ).

Los elementos esenciales de un SEM se muestran esquemáticamente en la Figura 7. El cañón de electrones, usualmente un filamento de W o  $\text{LaB}_6$ , se opera con un voltaje de aceleración en el intervalo de 0.5 - 40 KV. Unas lentes condensadoras producen una imagen reducida de la fuente de electrones (filamento), esta imagen se enfoca por lentes electromagnéticas (conocidas como lentes objetivos) formando una sonda sobre la

superficie de la muestra. Un conjunto de bobinas de barrido desvían la sonda, rastreando una región rectangular de la muestra, cuyo tamaño relativo a la pantalla de despliegue (CRT), determina la amplificación de la imagen.

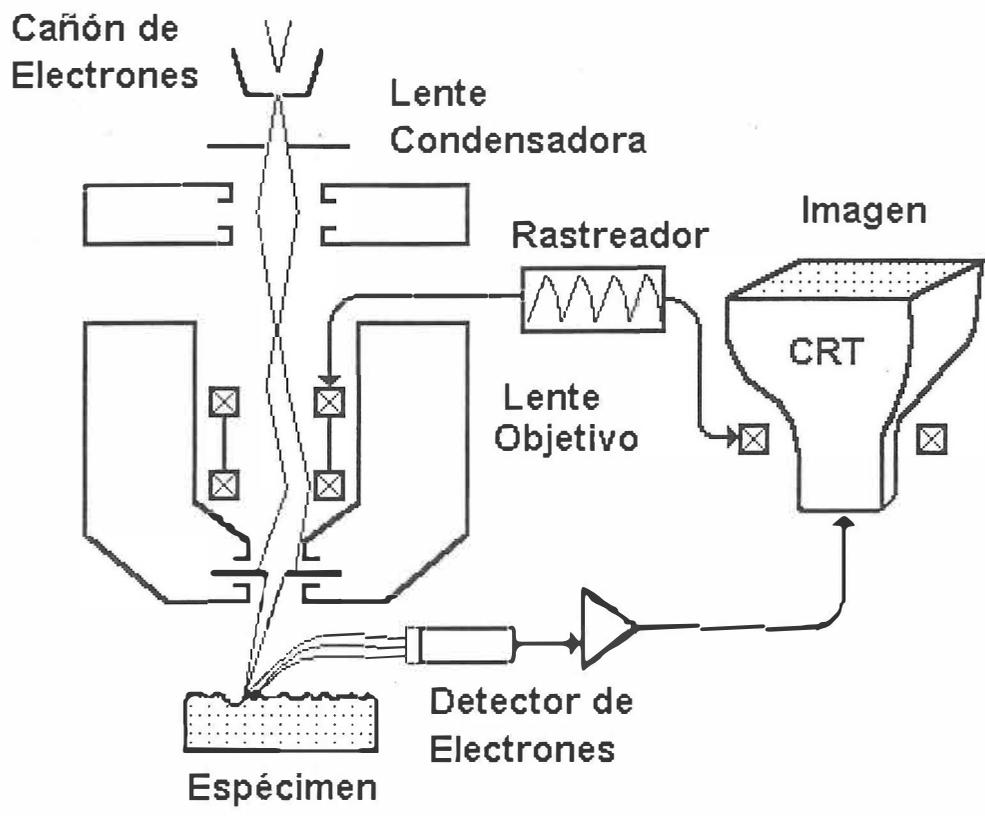


Figura 7. Elementos básicos de un microscopio electrónico de barrido.

Cuando el haz de electrones incide sobre la superficie de la muestra, varias señales pueden ser detectadas. Los electrones incidentes causan la expulsión de electrones (de muy baja energía) de la superficie, de puntos muy cercanos a la posición del haz incidente. Estos electrones, llamados electrones secundarios, tienen energías de 0-20 eV, y pueden ser atraídos con gran eficiencia a un detector positivamente cargado. Los detectores colectan las señales de electrones, que después de un proceso de amplificación se usa para modular

la intensidad del haz de la pantalla de despliegue. Dicho haz se rastrea en sincronía con la sonda (O'Connor *et al.*, 1992).

Para el análisis topográfico de la superficie de los sustratos y muestras de diamante se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5300.

#### IV.3.2. Espectroscopía de electrones Auger.

La espectroscopía de electrones Auger es una técnica ampliamente usada para el análisis de superficies. Esta técnica proporciona información de la composición atómica de la superficie de un sólido. La combinación de una sensibilidad superficial, alta resolución espacial ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) interpretación directa (cualitativamente) hacen de la espectroscopía Auger una de las herramientas más empleadas en el área de ciencias de materiales.

La espectroscopia de electrones Auger se basa en el efecto Auger, descubierto independientemente por Meitner y Auger (Browning, 1992). Ellos encontraron que si un átomo es ionizado al remover un electrón de un nivel de energía interno, un segundo electrón puede emitirse con una energía característica del átomo. El segundo electrón es llamado electrón Auger y su energía es independiente de la energía de la fuente de ionización. Esto permite la identificación de un elemento midiendo las energías de los electrones Auger emitidos.

El proceso Auger, se puede entender con la ayuda de un diagrama de niveles de energía (Figura 8). La fuente de ionización arranca un electrón de algún átomo del sólido, dejando un hueco en uno de los niveles electrónicos. Este hueco es rápidamente ocupado por un segundo electrón proveniente de un nivel superior, cediendo una cantidad discreta de

energía. Esta energía puede liberarse del átomo como un fotón, o allí, dentro del átomo puede ocurrir un proceso de relajación donde un tercer electrón absorbe la energía, y es expulsado fuera del átomo. Este electrón expulsado se conoce como electrón Auger.

Las energías típicas de los electrones Auger de la mayoría de los elementos, están en el intervalo de 20 - 2000 eV. Electrones con esta energía tienen un camino libre medio elástico de  $\sim 1.5$  nm. Esta es la razón de por qué la espectroscopía Auger es muy sensible a la superficie (Seah y Dench, 1979).

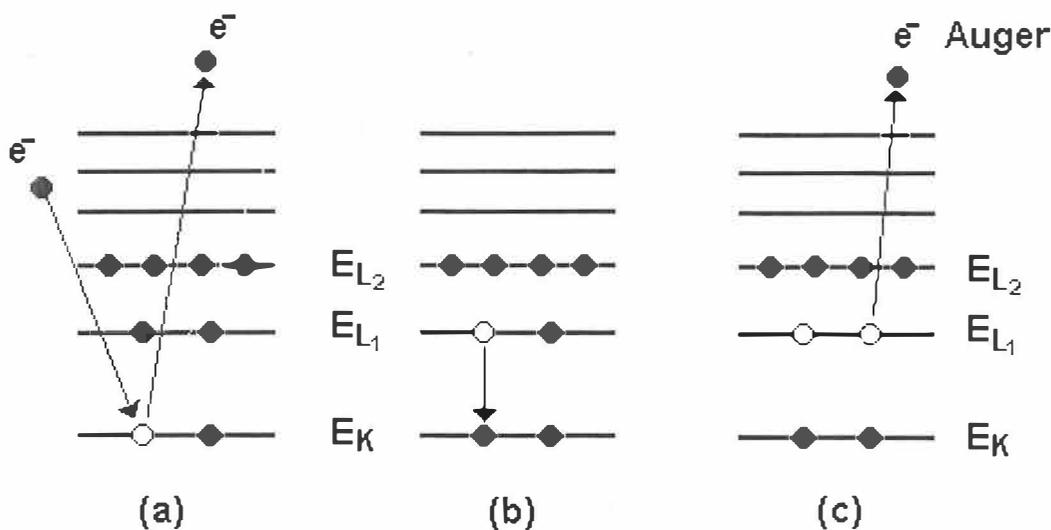


Figura 8. Diagrama esquemático de niveles de energía ilustrando el origen del efecto Auger. (a) La radiación incidente, tal como un haz de electrón primario, produce una ionización de un nivel cercano al núcleo. (b) El hueco es entonces llenado con un electrón de una capa superior. (c) La energía cedida es absorbida en la emisión de un segundo electrón.

Los espectros Auger son visualizados en dos modos, el espectro directo y el derivado. Este último, históricamente, ha sido el preferido. Para determinar la relación entre señal electrónica y concentración atómica, es necesario evaluar el efecto instrumental

a la señal Auger medida. En la práctica se cuenta con una tabla de factores de sensibilidad del instrumento para cada elemento atómico.

El análisis Auger de las películas delgadas de nitruro de titanio se realizó con un sistema Auger PERKIN-ELMER modelo PHI-595. Este sistema utiliza un cañón de electrones (3-10 KeV) como fuente de ionización. El espectrómetro de electrones es un analizador de espejo cilíndrico (CMA). En la Figura 9 se muestra el arreglo instrumental del equipo.

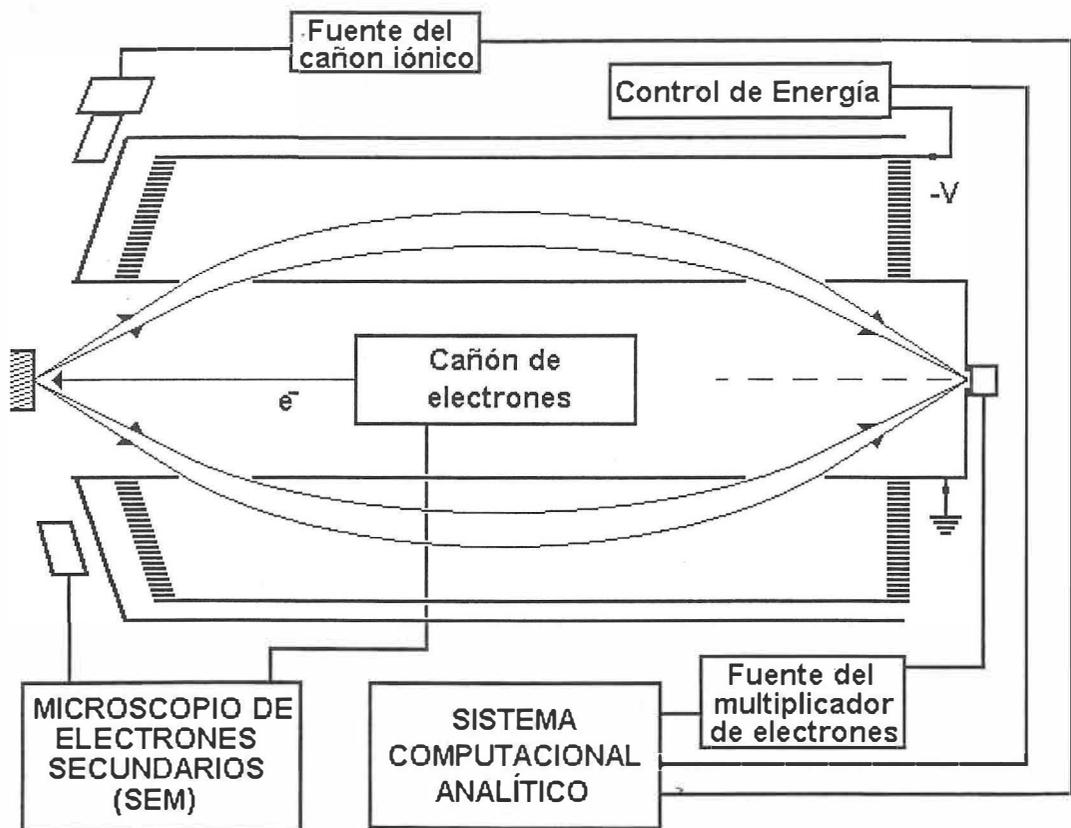


Figura 9. Diagrama esquemático del sistema de análisis de electrones Auger.

### IV.3.3. Análisis de la interfaz Diamante-TiN por Microscopía Electrónica de Transmisión.

#### IV.3.3.1. Microscopía electrónica de transmisión.

La Microscopía Electrónica de Transmisión se utiliza para estudiar la estructura cristalina de materiales. Este microscopio tiene un poder de resolución mucho mayor que el SEM (aproximado a las dimensiones de la red cristalina). El grosor requerido de la muestra para poder ser analizada por esta técnica debe estar en el intervalo de 20-200 nm. Las muestras en volumen estudiadas por cualquier otra técnica de análisis superficial no pueden ser examinadas directamente por este instrumento, requieren de una adecuada preparación (ver Apendice B).

Un microscopio electrónico de transmisión con una energía de 200 keV, utiliza electrones cuya longitud de onda ( $\lambda$ ) es de  $\sim 0.028 \text{ \AA}$ . Este valor es, aproximadamente, 50 veces más pequeño que la distancia típica a primeros vecinos para la mayoría de los sólidos. Con esto, se tienen las condiciones necesarias para la observación de los sólidos a escala atómica. El arreglo experimental es similar al microscopio óptico convencional, en términos de principios ópticos. En la Figura 10, se muestran las partes esenciales de un TEM. El cañón de electrones, que es la fuente de electrones, es seguido por dos lentes condensadoras, las cuales proveen una iluminación uniforme en el espécimen sobre el área de interés. Con los electrones que atraviesan la muestra, se forma una primera imagen a través de las lentes objetivas. La imagen se proyecta sobre una pantalla fluorescente a través de dos o más lentes de proyección, o puede grabarse sobre una placa fotográfica colocada debajo de la pantalla.

La formación de imágenes no es la única manera de obtener información acerca de la estructura cristalina de un sólido. Se tiene una segunda alternativa, y es mucho más general ya que es aplicable para todos los tipos de radiación, el fenómeno de difracción. En este instrumento, la muestra es irradiada por una onda plana coherente; los diferentes átomos de la muestra dispersan la radiación primaria, actuando como fuentes secundarias de radiación. La radiación difractada total resulta de la interferencia constructiva con la radiación dispersada por los átomos del sólido. La repartición de la radiación difractada en las diferentes direcciones del espacio depende de la interacción entre los átomos y el haz primario y, sobre todo, del arreglo cristalino de los átomos en el sólido. Así, un conocimiento del proceso de difracción da información acerca de la estructura atómica del sólido y, en algunos casos, es suficiente para construir un modelo de la estructura.

Para que la radiación incidente ( $\vec{k}_0$ ) sea difractada en una dirección en particular, ( $\vec{k}$ ), los vectores de onda del haz incidente y haz dispersado deben satisfacer la conocida Ley de Bragg.

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{g} \quad (1)$$

donde  $\vec{g}$  es un vector de la red recíproca del sólido. El ángulo entre  $\vec{k}_0$  y  $\vec{k}$  es  $2\theta_B$ , siendo  $\theta_B$  el ángulo de Bragg. Considerando una dispersión elástica, se tiene que

$$k_0 = |\vec{k}_0| = |\vec{k}| = 1/\lambda \quad (2)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los electrones.

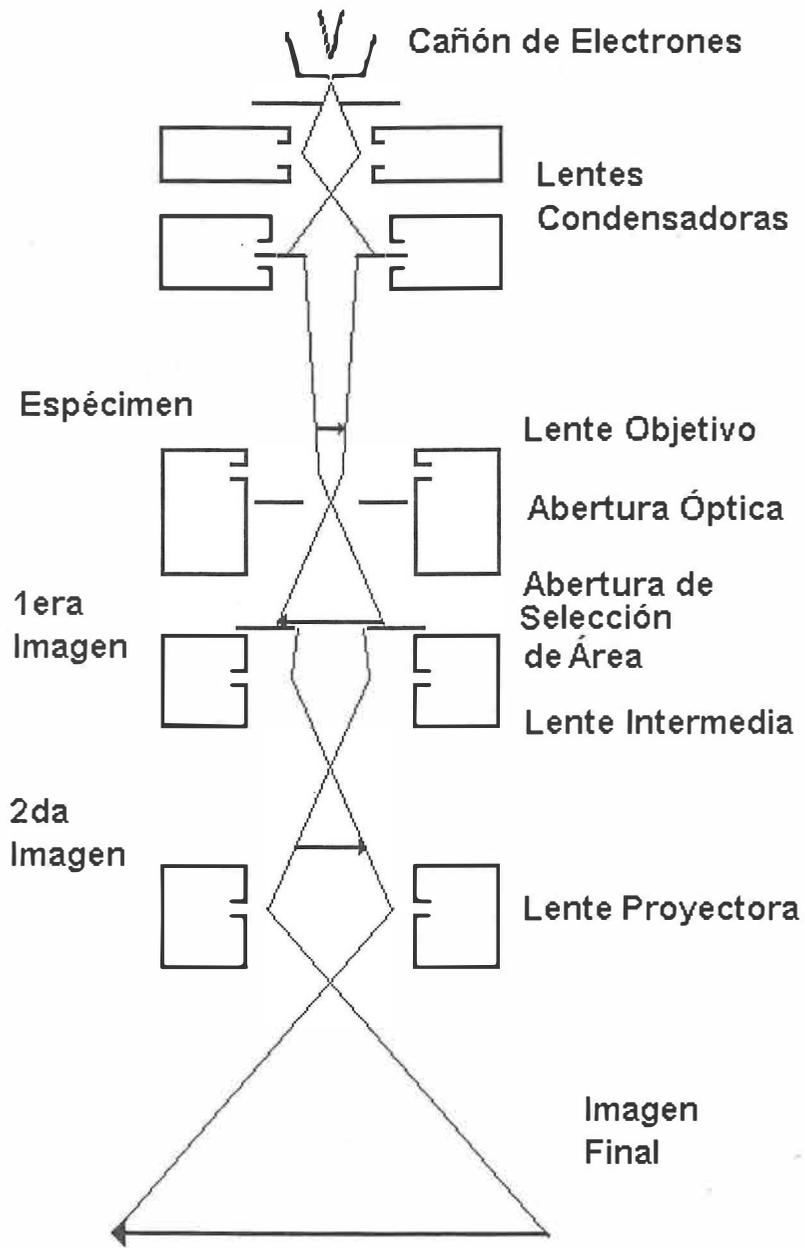


Figura 10. Componentes principales de un microscopio electrónico de transmisión.

La interpretación de la ecuación (1) está basada en la esfera de Ewald (Figura 11a). La esfera de Ewald consiste de una esfera de radio  $1/\lambda$ . Siendo C el centro de la esfera y  $\vec{k}_O = \overline{CO}$ . El punto O se toma como un punto de la red recíproca. Cualquier punto G de la red recíproca (definido por un vector  $\vec{g}$  de la red recíproca) que esté en la esfera de Ewald, generará un haz difractado con vector de onda  $\vec{k} = \overline{OG}$ .

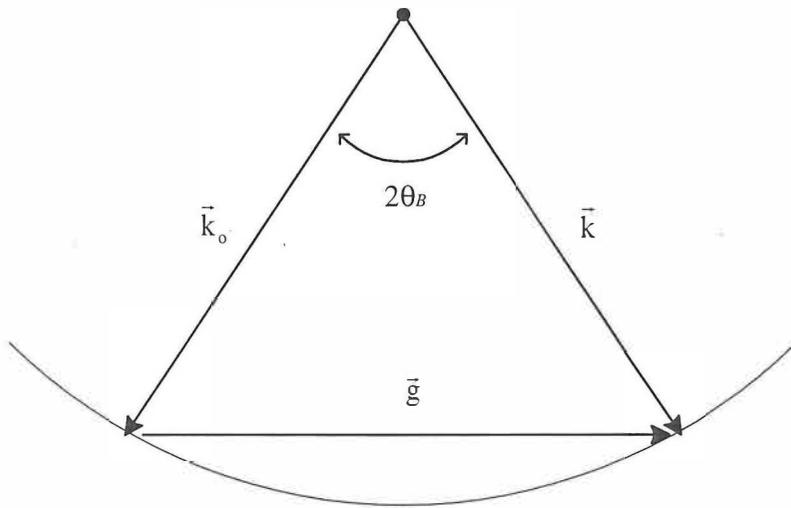
La ley de Bragg (ecuación (1)) puede interpretarse también en función de la familia de planos que causan la difracción del haz incidente (Figura 11b). El vector de la red recíproca,  $\vec{g}$ , puede escribirse como

$$\vec{g} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C} \quad (3)$$

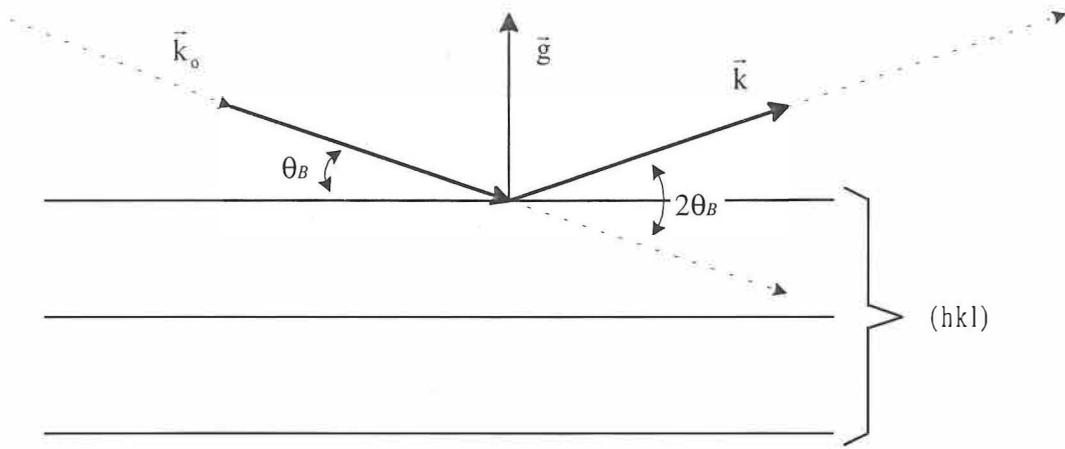
donde  $\vec{A}$ ,  $\vec{B}$  y  $\vec{C}$  son los vectores base de la celda unitaria de la red recíproca. Este vector recíproco,  $\vec{g}$ , es perpendicular a la familia de planos de la red real que tienen índices de Miller  $(h,k,l)$  y su longitud es un múltiplo del recíproco de la distancia interplanar  $d_{h,k,l}$ . De la Figura 11b, el haz difractado,  $\vec{k}$ , se obtiene de las reflexiones del haz incidente,  $\vec{k}_O$ , con los planos  $(h,k,l)$ . Las reflexiones de los planos subsecuentes estarán en fase sólo si el ángulo entre el haz incidente,  $\vec{k}_O$ , y el plano de la red es igual al ángulo de Bragg. La Ley de Bragg, ecuación (1), también puede escribirse de la forma

$$2d_{h,k,l}\text{Sen}(\theta_B) = n\lambda \quad (4)$$

Uno de los microscopios empleados para el análisis fue un JEOL-2010. La energía del haz electrónico es de 200 keV. El segundo microscopio fue un JEOL JEM-2010F. La preparación de las muestras para el análisis de la sección transversal diamante-TiN se presenta en el Apéndice B.



(a)



(b)

Figura 11. (a) Construcción de la esfera de Ewald. (b) Dispersión del haz incidente  $\vec{k}_0$ , por una familia de planos de la red  $(h,k,l)$ . ( $\vec{g} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$ )

#### IV.3.3.2. Espectroscopía de Pérdidas de Energía de Electrones.

Las pérdidas de energía características de un haz de electrones que ha atravesado una muestra muy delgada o reflejada de una superficie pueden dar información importante sobre la naturaleza del sólido y de las energías de enlace relevantes. Esta técnica de análisis puede llevarse a cabo con una energía del haz de electrones en el intervalo desde 1 hasta miles de eV.

En un espectro de pérdidas de energía de electrones, a bajas energías, cercanos al pico elástico (cero pérdida), los picos dominantes corresponden a pérdidas por generación de plasmones. Estos picos son consecuencia de las pérdidas que sufre el haz de electrones al excitar colectivamente el ambiente electrónico del sólido. El ambiente electrónico junto con los núcleos se considera como un plasma. De esta forma, las pérdidas de energía que sufren los electrones incidentes, discretamente en cuantos de energía,  $\hbar \omega_p$ , se gasta en la generación de un cuanto de oscilación de plasma, conocido como plasmón. El término  $\omega_p$  es la frecuencia de oscilación del plasma. Esta frecuencia de plasma se determina por la oscilación de los electrones respecto a los núcleos cargados positivamente. Se consideran los electrones de valencia, para el caso de un material dieléctrico como el diamante, o los electrones libres para el caso de un conductor. Su valor está dado por la siguiente ecuación

$$\omega_p = \left( \frac{4\pi e^2 n}{m} \right)^{1/2} \quad (5)$$

donde  $n$  es la densidad electrónica del sólido,  $e$  la carga electrónica y  $m$  la masa electrónica.

Además de las pérdidas de energía por plasmones, también se presentan pérdidas de energía mayores. Analizando cuidadosamente el espectro de pérdidas de energías, se observarán picos discretos correspondientes a la ionización y excitación de los niveles electrónicos de los átomos. Estas pérdidas representan un medio de identificación elemental.

Para el análisis de las muestras, se utilizó un espectrómetro de energía de electrones equipado en el microscopio electrónico de transmisión descrito anteriormente. Este sistema se conoce como espectrómetro de energía electrónica de adquisición en paralelo (parallel electron energy loss spectrometer, PEELS). El instrumento empleado para el análisis fue un PEELS GATAN modelo 666.

El espectrómetro está montado al final de la columna óptica del microscopio de transmisión. El haz electrónico entra al espectrómetro a través de una abertura. El haz pasa por un sistema de alineación y un prisma magnético. El prisma magnético dispersa el haz electrónico hacia un espectro, en un "arco iris" de energía. El espectro dispersado se amplifica por un sistema de lentes cuadrupolos y se proyecta sobre el detector de electrones. El sistema de detección de electrones consiste de una cadena de 1024 detectores colocados en línea, paralelo a la dispersión de los electrones (Figura 12). Cada uno de los 1024 detectores colecta información, simultáneamente, de la cantidad de electrones que tienen energías en un intervalo especificado por el sistema de amplificación. Así, con este tipo de espectrómetro, todo el conjunto de canales de energía que forman a un espectro de pérdida de energía se adquiere en forma simultánea (en paralelo).

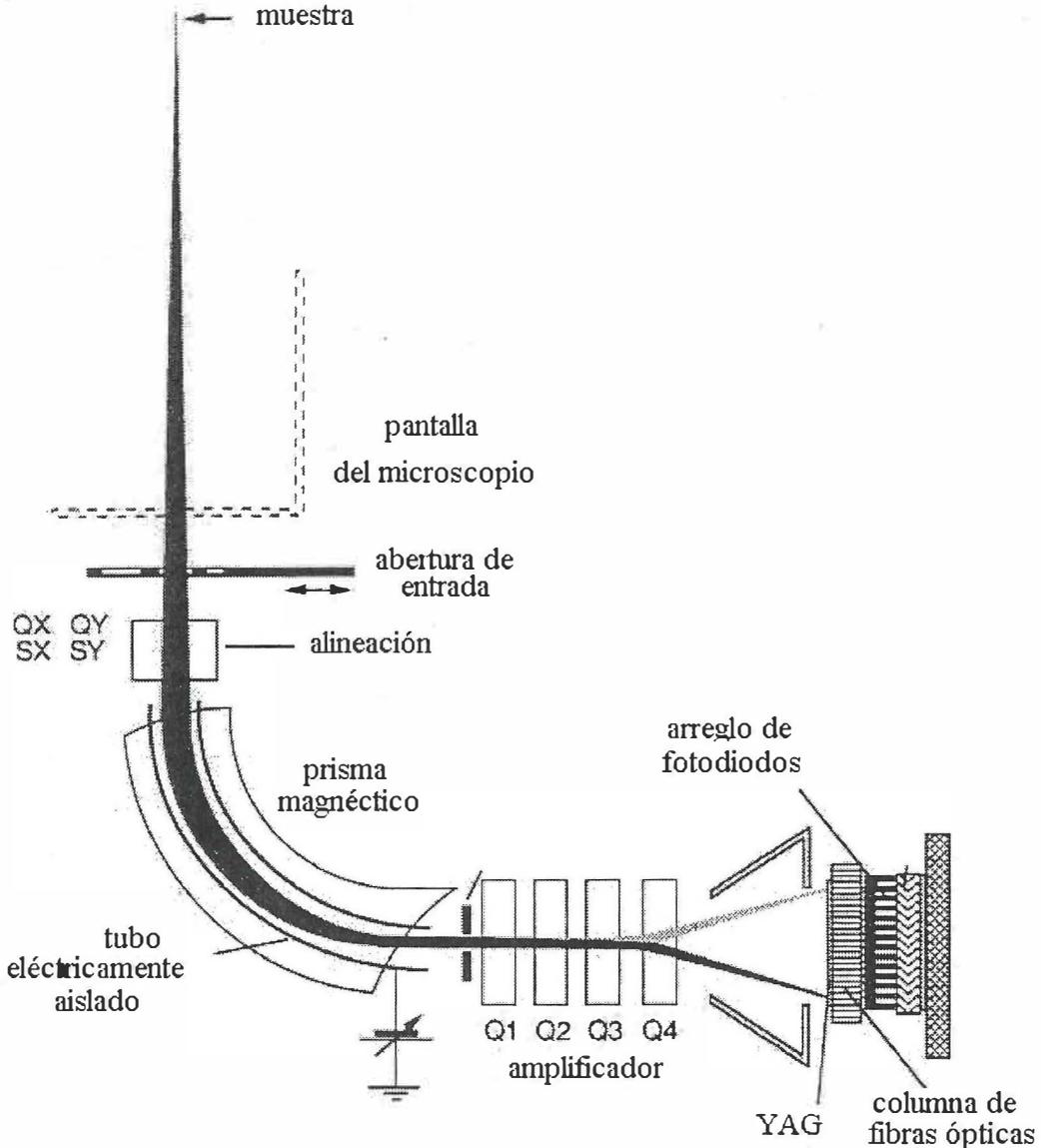


Figura 12. Diagrama esquemático del espectrómetro de pérdidas de energía de electrones de adquisición en paralelo (PEELS).

#### IV.3.3.3 Espectroscopía de dispersión de energía de electrones (análisis de rayos-X)

Cada elemento de la tabla periódica tiene una distribución electrónica bien definida en el interior del átomo. La espectroscopía de dispersión de energía de electrones depende de la excitación de estos electrones para producir un espectro de rayos-X emitidos, característicos de cada elemento en cuestión.

Si uno de los electrones de un orbital de un átomo se remueve de alguna forma de su nivel de energía normal, y además se expulsa del átomo de origen, el átomo se encontrará en un estado excitado y se dice que está ionizado. Con el fin de estabilizar al átomo, un electrón de un orbital de energía superior cae inmediatamente en esta brecha ocupando el sitio en el orbital del electrón inicialmente expulsado. En este proceso, el electrón que cae libera una cantidad de energía discreta, la cual se emite del átomo como un fotón de rayos-X. La energía del fotón emitido corresponde a la diferencia de energía potencial entre los dos orbitales involucrados. Por ejemplo, si el electrón expulsado proviene de un orbital K (Figura 13) y el hueco generado es ocupado por un electrón de un orbital L, el fotón tendrá una energía de  $E_L - E_K$ , donde  $E_L$  y  $E_K$  son las energías de los electrones en sus orbitales respectivos. Ahora, un hueco se genera en el orbital L y otra transición ocurre después, un electrón de un orbital M hacia el orbital L, dando lugar nuevamente a la emisión de un fotón de rayos-X. Los rayos-X emitidos se etiquetan de acuerdo al orbital inicialmente excitado y a la intensidad de la emisión de fotones de rayos, que varía de acuerdo al orbital que aporta el electrón para relajar el átomo. En la Figura 14 se muestran las transiciones que pueden ocurrir cuando un átomo es excitado, arrancando un electrón de uno de sus

orbitales. En un átomo pesado (número atómico grande), un simple evento de ionización puede dar lugar a un gran número de transiciones entre orbitales y en consecuencia a un gran espectro de emisiones de rayos-X.

Debido a que cada orbital de cada elemento tiene una energía definida única, la energía del fotón de rayos-X emitido será característica de cada elemento. Así es como se identifica cualitativamente la composición elemental de un material.

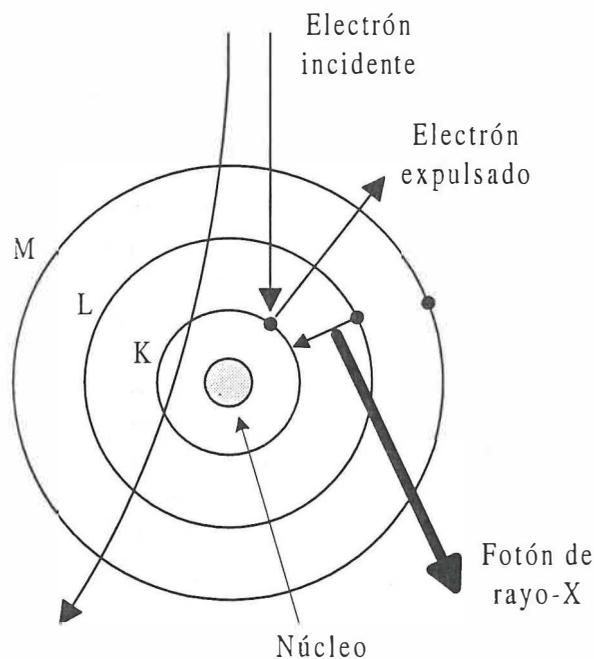


Figura 13. Generación de un fotón de rayos-X. El electrón incidente debe tener la energía suficiente para remover un electrón de su orbital base fuera del átomo, dejando un espacio vacío. Un electrón de un orbital superior cae al orbital inferior (vacío) emitiendo un exceso de energía como un fotón de rayos-X.

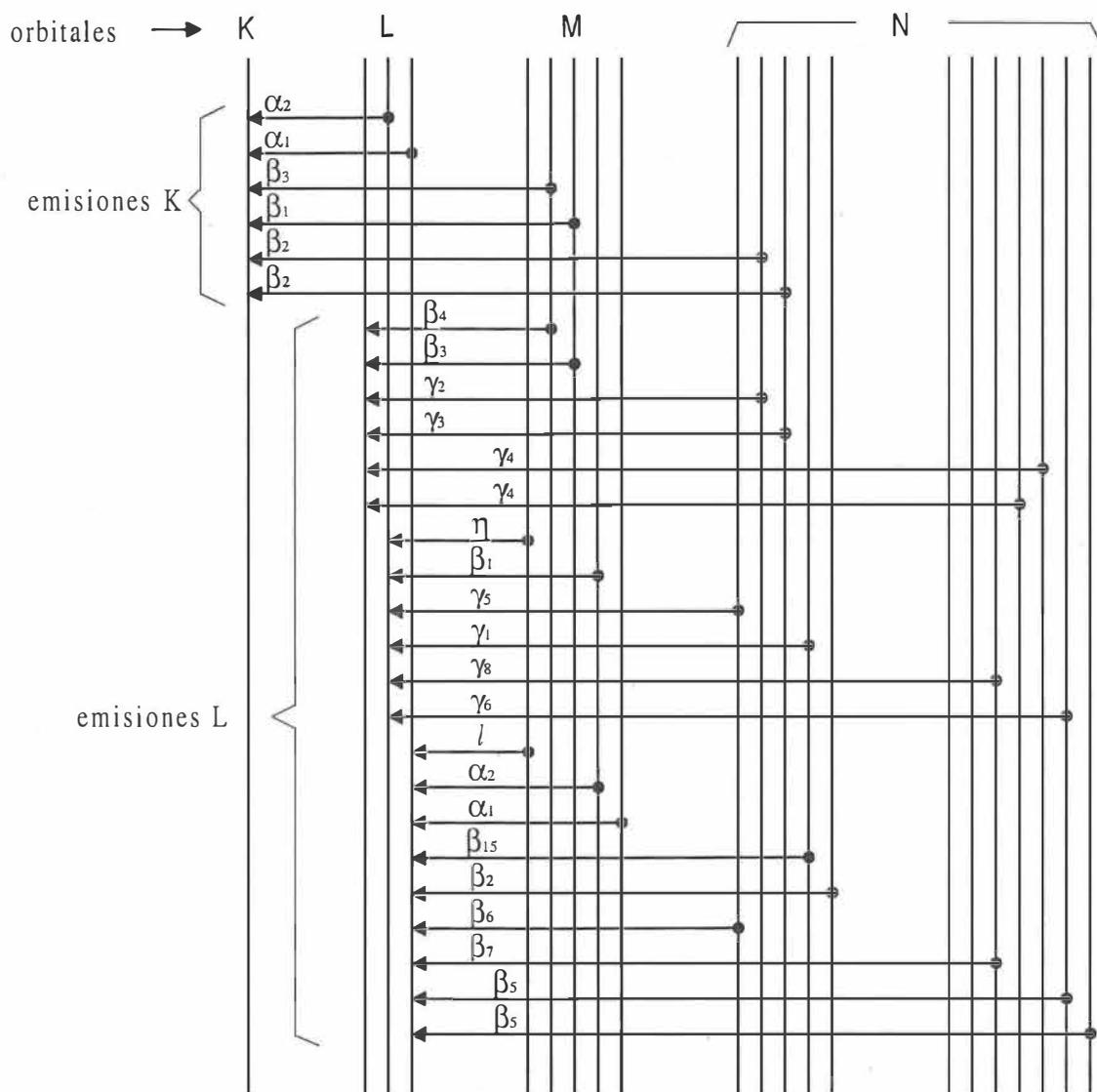


Figura 14. Algunas de las emisiones de rayos-X producidas por transiciones electrónicas entre orbitales.

## V. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En la Figura 15(a) se muestra una micrografía de SEM tomada a la superficie de un sustrato de silicio tratado por el método de preparación por abrasión superficial con partículas de diamante. Se aprecia claramente el daño superficial generado por este método. Se observa, además, que no hay evidencia de partículas de diamante que pudieron preservarse después del proceso de abrasión. Esto nos asegura que el crecimiento de las partículas de diamante será por nucleación sobre los defectos de la superficie de silicio. Por otro lado, el caso de los sustratos de Si preparados con capas de TiN, la superficie de TiN/x-Si presenta una morfología suave, como la mostrada en la Figura 15(b) para una capa con grosor de 45 nanómetros.

Debido a que las capas de TiN se crecieron por erosión de un blanco de titanio en un ambiente reactivo de nitrógeno, se necesita su caracterización para identificar la estequiometría del compuesto TiN. La primera indicación de la presencia del compuesto TiN es su característico color dorado. Su color exacto depende fuertemente de su composición (Perry *et al.*, 1986; Perry y Schoenes, 1986). Como única técnica de cuantificación de las capas de TiN se utilizó la espectroscopía de electrones Auger. La cuantificación del material TiN por AES presenta un problema. En la Figura 16(a), se presenta un espectro de electrones Auger, en modo derivado, de una capa de titanio metálico. A una energía de  $\sim 418$  eV ( $A_{0Ti}$ ), se identifica un pico de mayor intensidad que corresponde a la transición Auger  $L_3M_{23}M_{45}$  de Ti acompañada de un segundo pico a una energía de  $\sim 385$  eV ( $A_{1Ti}$ ), de la transición Auger  $L_3M_{23}M_{23}$  de Ti. En el espectro Auger adquirido de una de las capas de TiN, Figura 16(b), se identifica claramente la transición

$L_3M_{23}M_{45}$  de Ti, y además, se observa un traslape entre la transición Auger  $KL_{23}L_{23}$  de N ( $\sim 382$  eV) con la segunda transición Auger  $L_3M_{23}M_{23}$  de Ti.

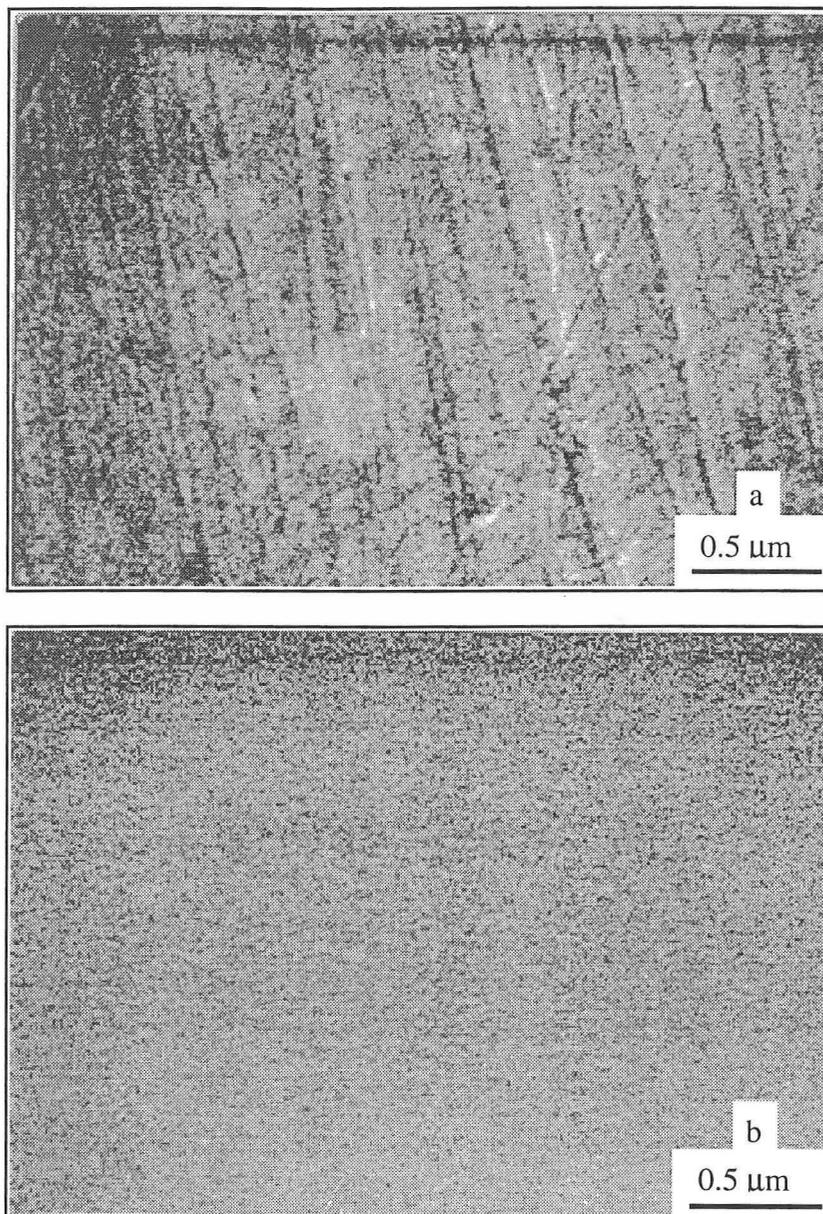


Figura 15. (a) Daño mecánico en la superficie de x-Si generado por el proceso de abrasión. (b) Morfología de la superficie de la capa de TiN sobre x-Si.

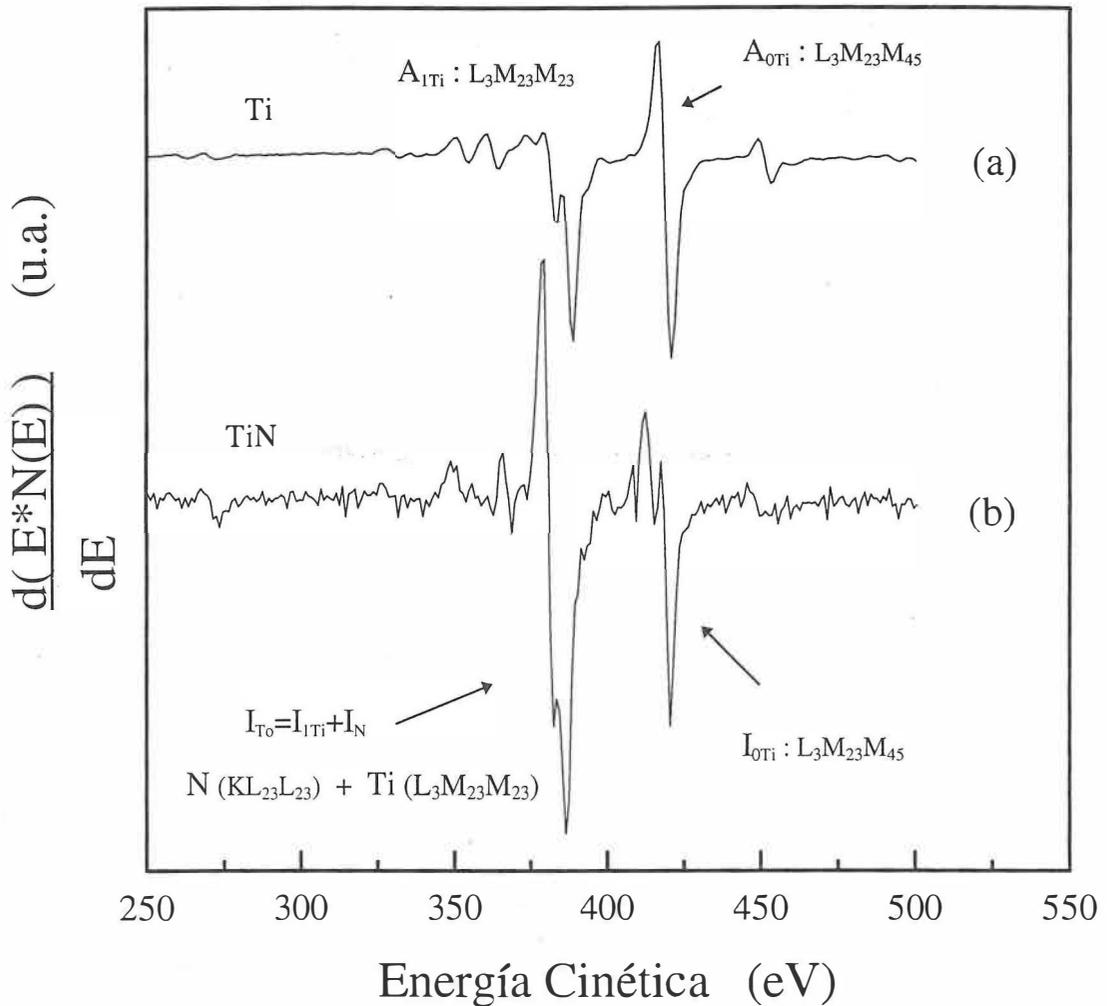


Figura 16. Espectro Auger de una película de (a) Ti y (b) TiN.

El problema de la cuantificación se resolvió subdividiendo la intensidad del pico donde ocurre el traslape, en las contribuciones correspondientes al Ti ( $L_2M_{23}M_{23}$ ) y N ( $KL_{23}L_{23}$ ). Es decir, la intensidad de la señal,  $I_{T0}$ , donde ocurre el traslape está dada por

$$I_{T0} = I_{1Ti} + I_N \quad (6)$$

donde  $I_{1Ti}$  y  $I_N$  son las intensidades de la señal de la transición  $L_2M_{23}M_{23}$  de Ti y de nitrógeno, en el compuesto TiN. Considerando que el cociente entre las intensidades  $A_{1Ti}$  y  $A_{0Ti}$  para el Ti metálico, se conserva en el compuesto TiN, es decir que

$$\frac{A_{1Ti}}{A_{0Ti}} = \frac{I_{1Ti}}{I_{0Ti}} \quad (7)$$

donde  $I_{0Ti}$  es la señal de la transición Auger  $L_3M_{23}M_{45}$  de Ti en el compuesto TiN, la contribución de la señal de N al pico de traslape se obtiene de la siguiente expresión

$$I_N = I_{To} - I_{1Ti} = I_{To} - \left( \frac{A_{1Ti}}{A_{0Ti}} \right) I_{0Ti} \quad (8)$$

Con las condiciones listadas en la Tabla III en el Apéndice B, se obtuvieron capas de TiN con una estequiometría 1:1. Además del problema debido al traslape de las transiciones Auger de N y Ti, se observa que la forma del pico de la transición Auger  $L_3M_{23}M_{45}$  de Ti cambia como función del grado de nitruración de titanio. Esto puede dar lugar a una fuente extra de error al cálculo de la cuantificación del compuesto TiN (Contreras *et al*, 1999).

Después de 2 horas de reacción en la cámara de HF-CVD, ya se puede observar el crecimiento de unas cuantas partículas de diamante en ambos tipos de sustratos. Sobre los sustratos rayados con polvo de diamante, las partículas de diamante crecen preferiblemente sobre los defectos mecánicos inducidos a lo largo de las rayas, como se ilustra en la Figura 17(a). Denning *et al*, estudiaron la nucleación de partículas de diamante sobre sustratos de silicio con una textura superficial controlada (Denning y Stevenson, 1991; Denning *et al*., 1992). Sus resultados mostraron que la nucleación se inicia en mayor medida sobre los bordes agudos de la textura.

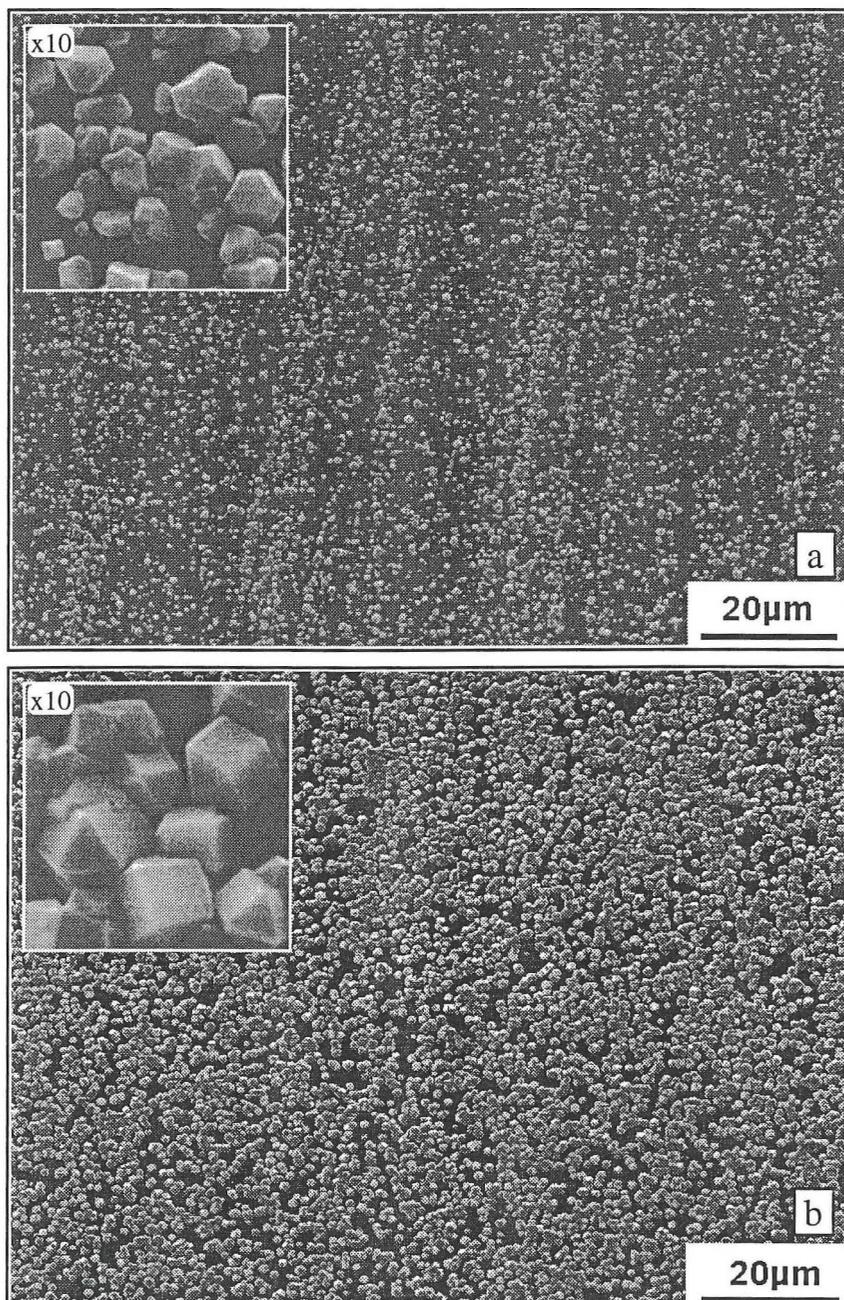


Figura 17. Crecimiento de partículas de diamante sobre (a) x-Si (rayado con polvo diamante) y (b) TiN/x-Si, después de 2 horas de tiempo de reacción.

Sobre los sustratos TiN/x-Si, como se ilustra en la Figura 15(b), la superficie no presenta grandes defectos como los inducidos por abrasión. Sin embargo, partículas de

diamante crecen sobre la superficie suave de TiN, Figura 17(b). A diferencia de los sustratos rayados, las partículas de diamante están uniformemente distribuidas sobre la superficie de TiN. La densidad de nucleación de diamante ( $N_D$ ) sobre TiN/x-Si es  $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ , menor que la observada sobre silicio rayado, con un valor aproximado de  $6 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ .

Las Figuras 18(a) y (b) son micrografías de SEM de películas de diamante obtenidas después de 4 horas de reacción en el sistema HF-CVD sobre los sustratos de Si rayado y TiN/x-Si, respectivamente. En la muestra diamante/x-Si, se aprecian zonas de la superficie de Si rayado sin recubrir. Existen dos razones principales por las cuales no existe crecimiento de diamante en estas zonas. La primera es que estas regiones estén libres de sitios de nucleación ( $N_s$ ) de diamante que pudieron erosionarse químicamente durante el proceso inicial de crecimiento de diamante. La segunda es que puede deberse al ineficiente método de abrasión. Para los sustratos TiN/x-Si, la superficie está casi completa y uniformemente cubierta de partículas de diamante.

Crecimiento de partículas de diamante sobre sustratos de silicio usando capas de TiN con grosor de 50 nm, también fue observado por Lee *et al.* (Lee *et al.*, 1997). Sin embargo, las capas de TiN fueron depositadas sobre sustratos de Si previamente preparados por el método de abrasión. Previo al depósito de la capa de TiN, la superficie de Si ya presenta un alto contenido de sitios de nucleación, además de los defectos mecánicos inducidos. Ellos usaron un sistema CVD asistido por un plasma de microondas de alta potencia y sus resultados mostraron un incremento en  $N_D$  sobre estos sustratos, en comparación con los sustratos rayados (sin la capa de TiN). La razón principal del incremento de  $N_D$ , es la función protectora que realizó la capa de TiN sobre los sitios de

nucleación generados por el método de abrasión. Esto se debe a que en los primeros minutos del experimento, la capa delgada de TiN se erosiona químicamente por la alta concentración de radicales hidrógeno que se generan por esta técnica CVD (Raveh *et al.*, 1992; Ihara *et al.*, 1995). Así, al lograrse las condiciones experimentales adecuadas para el crecimiento de diamante, justo después de haber sido erosionada la capa de TiN, ya se tendrán sitios de nucleación para la formación de diamante. De otra forma, gran parte de estos sitios de nucleación ( $N_s$ ) hubieran sido erosionados. Como resultado, se obtiene una mayor densidad de crecimiento de partículas de diamante, pero sobre una superficie de silicio “rica en defectos y daño mecánico”.

En esta investigación, la producción de hidrógeno atómico o radicales H generada por el filamento caliente, es menor a la producción generada por un plasma por microondas. Así, en los experimentos por HF-CVD se tendrá una pobre o ningún proceso de erosión de las capas de TiN. Con el fin de demostrar tal expectativa, un sustrato de TiN/x-Si, similar al mostrado en la Figura 15(b), fue sujeto a un experimento de CVD usando las mismas condiciones experimentales listadas en la Tabla I, pero en un ambiente de hidrógeno, sin metano. Después de 5 horas de reacción en el sistema HF-CVD, la capa de TiN permaneció sin cambios significativos en su superficie. Además, por inspección visual en un microscopio óptico, no se apreció ninguna modificación en su color dorado inicial.

Se crecieron películas delgadas de diamante sobre sustratos con capas de TiN de diferentes grosores (45, 90, 200 y 350 nm). La Figura 19 muestra las micrografías de las películas obtenidas después de 5 horas de reacción. No se aprecia dependencia de la densidad de nucleación ( $N_D$ ) con el grosor de las capas de TiN. La morfología y tamaño de

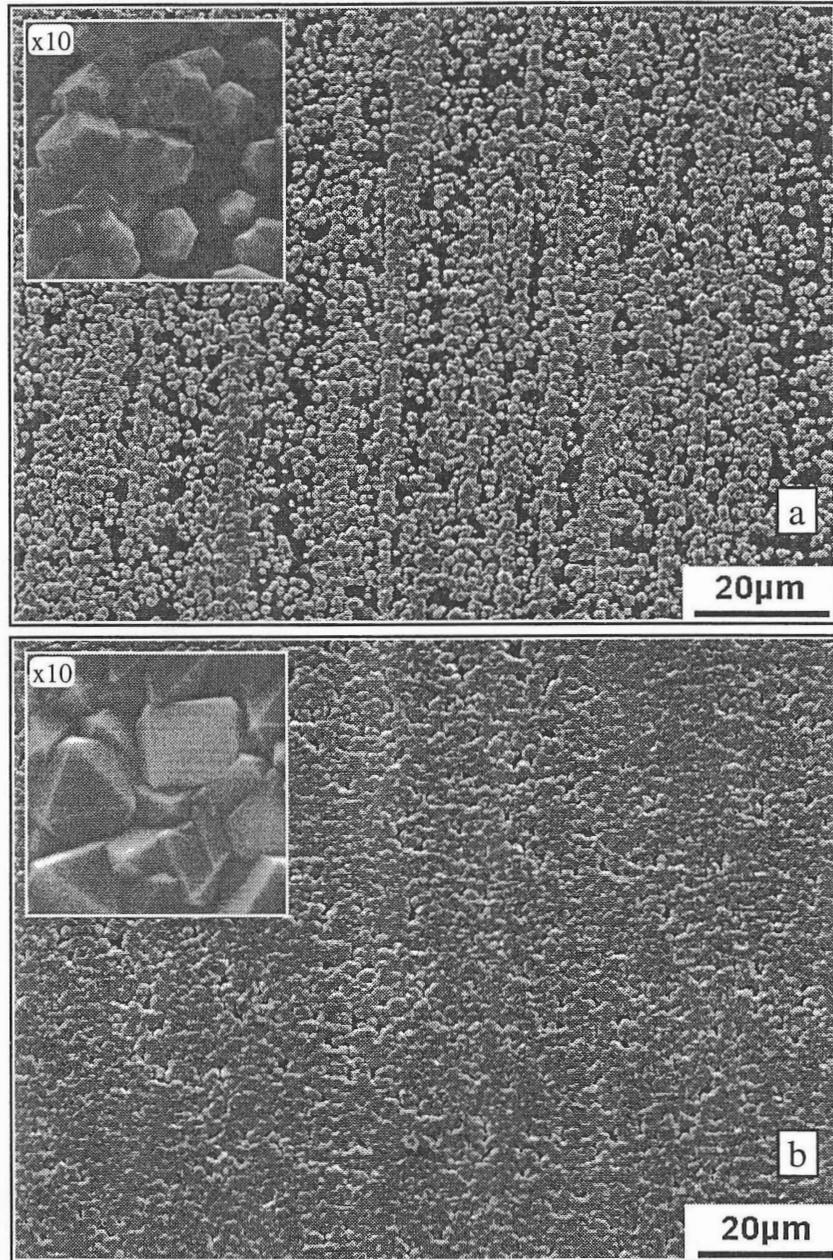


Figura 18. Películas delgadas de diamante depositadas sobre (a) silicio rayado y (b) TiN/x-Si después de un tiempo de reacción de 4 horas.

las partículas de diamante, en todos los casos, son similares. Además, no se observó desprendimiento de las capas diamante/TiN de los sustratos de silicio. Más aún, el color de las capas de TiN conservó su color dorado inicial. El color de TiN es sensible a la

estequiometría y a la incorporación de impurezas. Para el caso de la incorporación de carbono en la formación del compuesto TiN, el TiN cambia de un color dorado-amarillo hacia un dorado-rojizo (Lorenz, 1995). Por lo tanto, si la formación de una interfase de carburo-nitruro es necesaria para la nucleación de diamante sobre la superficie de TiN, esta interfase debe ser de unos cuantos angstroms, dado que no hay evidencia de un color rojizo en la capa de TiN. Si esta capa no existe, hay una posibilidad de un crecimiento epitaxial entre las partículas de diamante y la capa de TiN, tal como ocurre entre diamante y  $\mu\text{C-SiC}$  (Avalos Borja *et al.*, 1996).

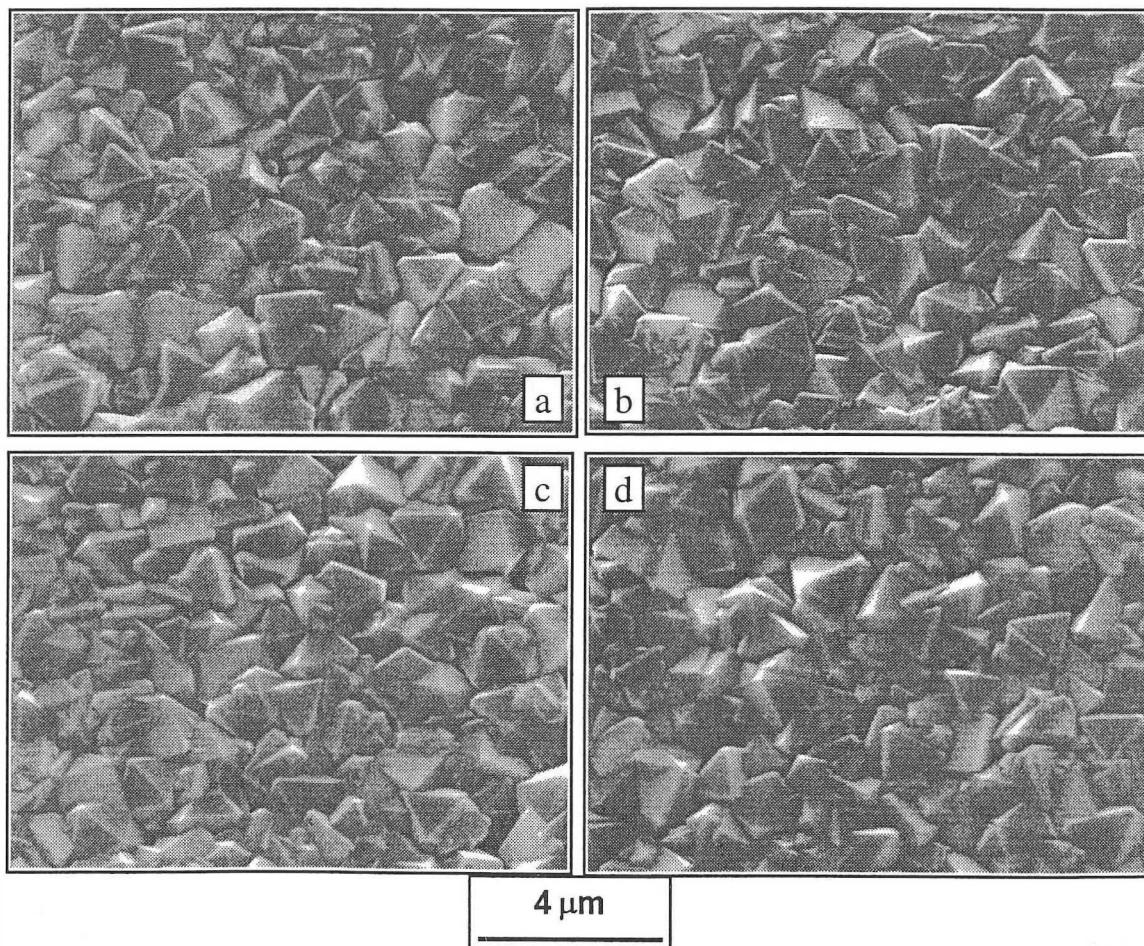


Figura 19. Micrografías de SEM de las películas de diamante crecidas sobre capas de TiN con grosores de (a) 45 nm, (b) 90 nm, (c) 200 nm y (d) 350 nm.

Para indagar acerca de la naturaleza de la nucleación de las partículas de diamante sobre la superficie de TiN, se prepararon varias muestras de diamante/TiN/Si para su estudio por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las muestras fueron preparadas para un análisis de sección transversal con el fin de analizar la interfaz entre diamante y la capa de TiN. El procedimiento de preparación de las muestras para el análisis de sección transversal por TEM, empleado en este trabajo está descrito en el Apéndice B.

En la Figura 20, se muestra la micrografía de transmisión electrónica de baja amplificación de la sección transversal de la muestra diamante/TiN/x-Si (para un grosor de 90 nm de la capa de TiN). Se aprecia claramente las tres fases: el sustrato de silicio, la capa delgada de nitruro de titanio y las partículas de diamante. El tamaño de las partículas de diamante es del orden de 1  $\mu\text{m}$ . La fase posterior a las partículas de diamante corresponde a la resina utilizada en el proceso de preparación de la sección transversal.

En la Figura 21 se muestran los espectros de pérdida de energía de electrones (EELS) en la región de baja energía para (a) carbono amorfo, (b) grafito, (c) una partícula de diamante natural y (d) las partículas de diamante mostradas en la Figura 20. Se aprecia, claramente, que el pico predominante que caracteriza a la película de diamante está localizado a la misma pérdida de energía para el diamante natural (33 eV). Este pico de pérdida de energía corresponde al valor de la energía de un plasmón de volumen generado en la red cristalina de diamante. Para el caso de grafito y carbono amorfo, los picos de pérdida respectivos se encuentran a 26 eV y 23 eV, ligeramente por abajo de la posición característica para el diamante. El pico de pérdida de energía localizado a 23 eV en la película de diamante y en diamante natural se debe a la generación de un plasmón de

superficie. Estos valores son similares a los reportados en la literatura (Lurie y Wilson, 1977; Pate, 1986; Egerton y Whelan, 1974).

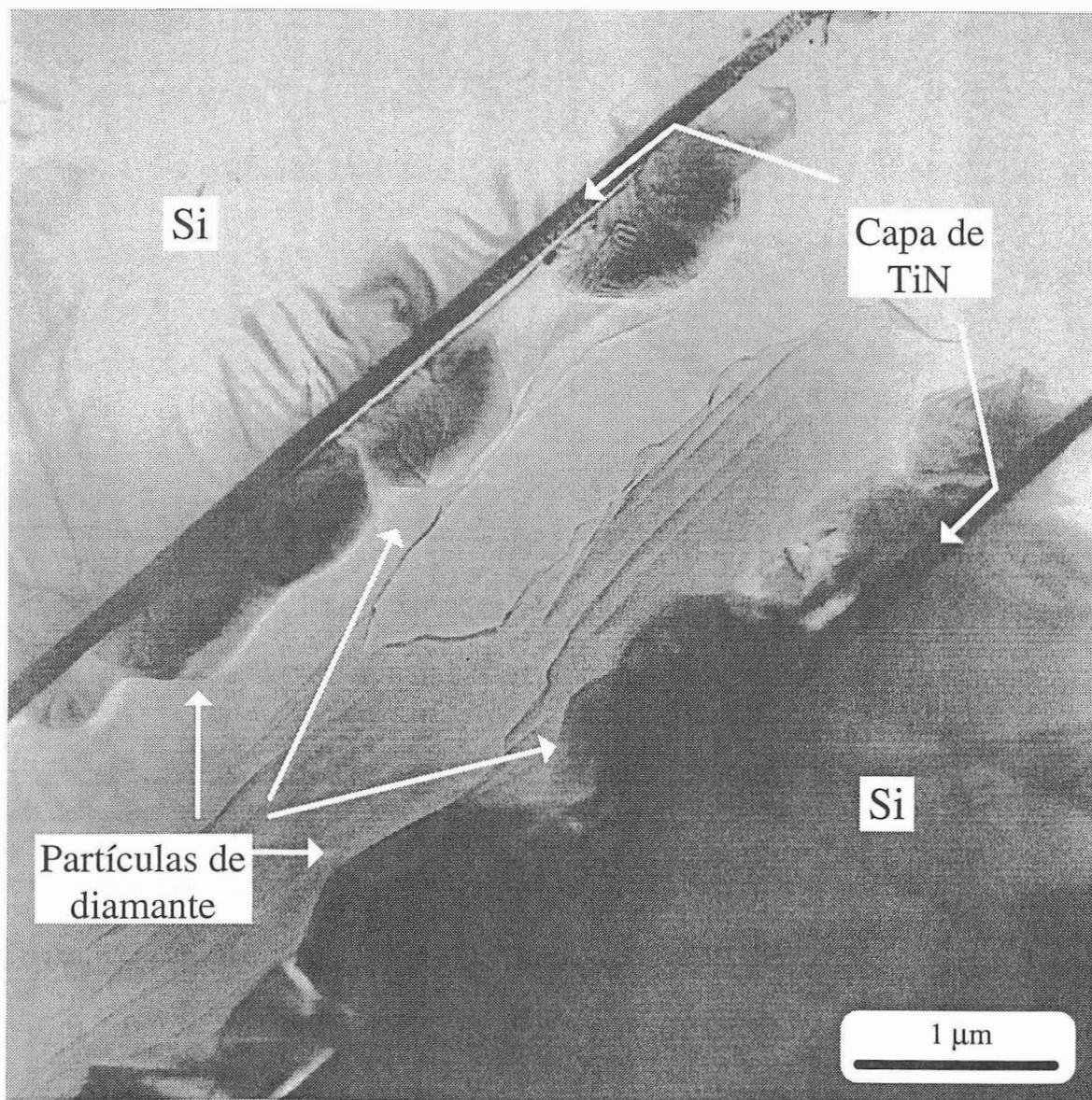


Figura 20. Imagen de TEM (baja amplificación) tomada a la sección transversal de la muestra diamante/TiN/Si.

También, se tomaron espectros de pérdida de energía alrededor del pico de ionización del nivel K del carbono para los mismos materiales. En la Figura 22 se muestran los espectros de pérdida de energía ya corregidos del ruido de fondo y del proceso de múltiple dispersión electrónica. De nuevo, la estructura fina cercana al pico de ionización es casi indistinguible entre ambas muestras de diamante. El carbono amorfo y el grafito presentan, básicamente, la misma forma del pico de ionización, siendo más notable en el grafito el pico correspondiente a la transición  $\pi^*$  (284 eV). Esta semejanza se debe a la similitud del tipo de enlace que presentan estos dos materiales. Sin embargo, se puede apreciar una gran diferencia en la forma del pico de ionización de diamante con las obtenidas para grafito y carbono amorfo; en particular el pico de ionización de diamante no presenta el pico debido a la transición  $\pi^*$ , que aparece en grafito y carbono amorfo. En base a la comparación entre los espectros, se puede distinguir entre las diferentes estructuras cristalinas formadas por los átomos de carbono: diamante, grafito y carbono amorfo. De esta forma, se puede asegurar que las partículas que forman la película delgada depositada son de buena calidad, similar a la del diamante natural. De hecho, estos espectros pueden considerarse como una huella digital de cada estructura cristalina de carbono (Lawrence y Craven, 1994; Avalos Borja *et al.*, 1996; Duarte Moller *et al.*, 1997).

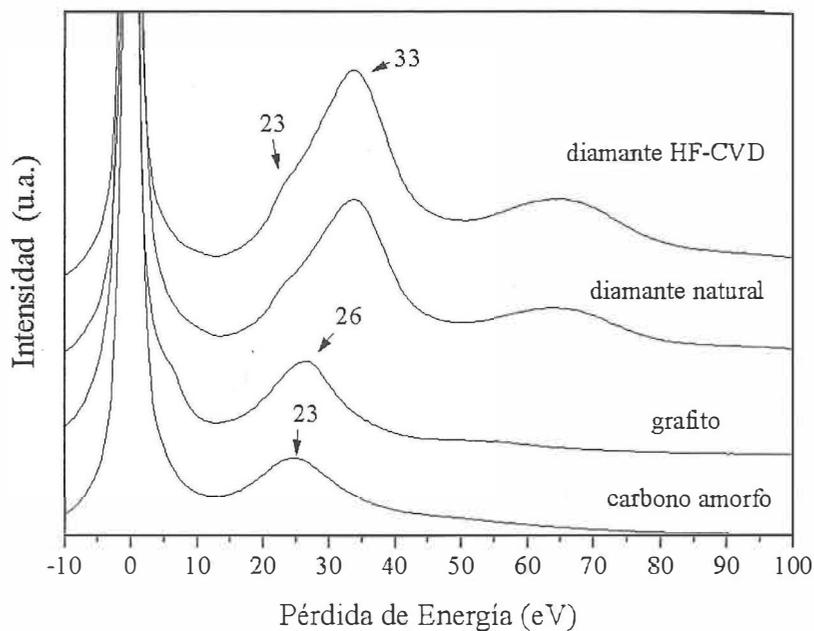


Figura 21. Espectros de EELS de carbono amorfo, grafito, diamante natural y diamante crecido por HF-CVD en la región de baja pérdida de energía

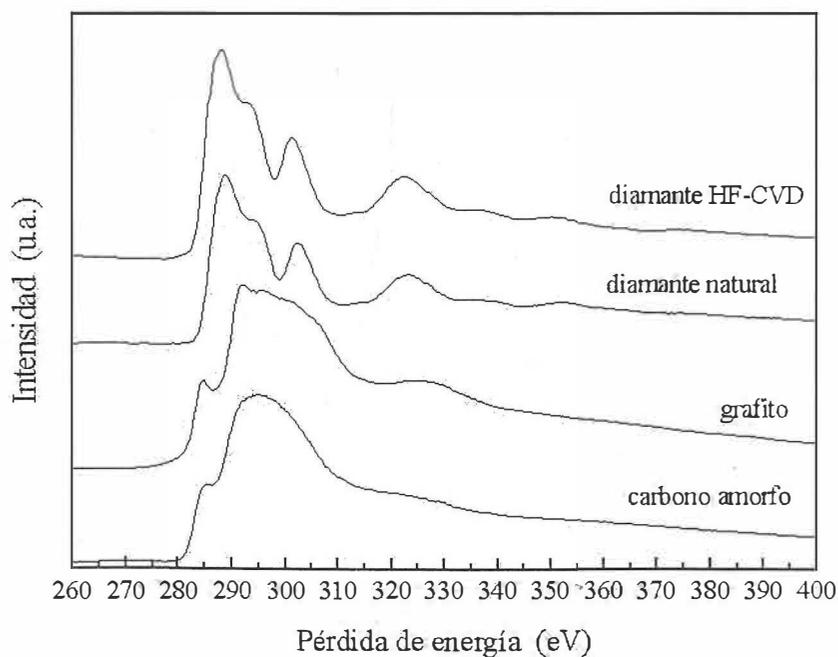


Figura 22. Pico de ionización del nivel K de los átomos de carbono en las diferentes estructuras cristalinas: amorfo, grafito, diamante natural y diamante HF-CVD.

En la Figura 23 se muestra una imagen de alta resolución de la interfaz diamante-TiN. De la micrografía se puede apreciar una interfase muy delgada. La capa (interfase) tiene aproximadamente  $8 \text{ \AA}$  de grosor y la evidencia indica que esta capa interfacial no presenta cristalinidad.

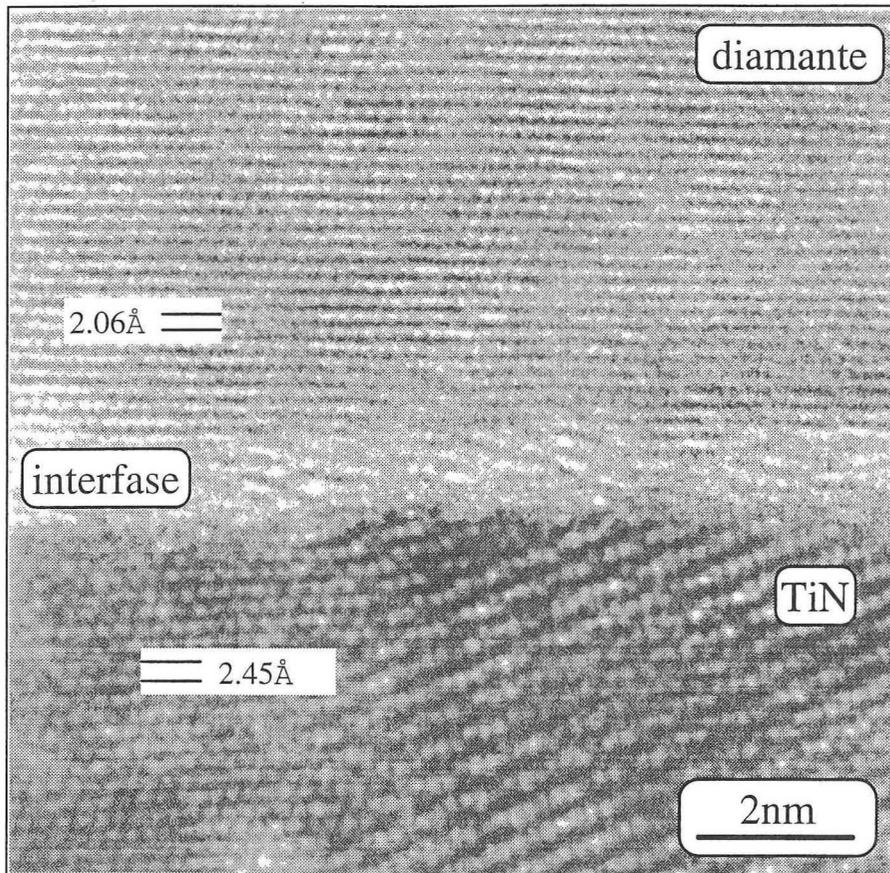


Figura 23. Micrografía de TEM de la interfaz diamante/TiN. El eje de zona del diamante corresponde a  $[110]$ .

En un experimento, la carburación de la superficie del sustrato se inicia cuando el proceso CVD para crecimiento de diamante comienza. La velocidad de carburación se

determina por la velocidad de difusión de los átomos de carbono hacia el interior del sustrato, y esto afecta, apreciablemente, el tiempo de incubación (generación) de un núcleo de diamante. Los átomos de carbono tienden a difundirse a través de los sitios intersticiales en un sustrato metálico, hasta formar un carburo. Una vez formado un carburo, en las primeras capas superficiales del sustrato, la velocidad de difusión de los átomos de carbono comienza a disminuir, lo cual trae como consecuencia una saturación de carbono en la superficie del sustrato. A partir de este punto el carbono adicional que alcanza la superficie del sustrato, desde la fase gaseosa, comienza a difundirse sobre la superficie dando lugar a la nucleación y crecimiento de diamante.

Para los sustratos de TiN empleados en este trabajo, los sitios intersticiales de la red de Ti ya están ocupados por átomos de nitrógeno, por lo tanto la difusión de los átomos de carbono hacia el interior de los sustratos (TiN) es menor o nula, comparada con los de un sustrato metálico. Este efecto da como resultado una alta concentración de carbono en la superficie de TiN desde los primeros instantes del proceso de crecimiento. De esta forma se logra que el tiempo de incubación de un núcleo de diamante disminuya y el proceso de crecimiento de tal núcleo se acelere. En base a estos argumentos se puede justificar que las partículas de diamante crecidas sobre los sustratos de TiN/Si presenten un tamaño de grano mayor y más uniforme que el obtenido sobre sustratos de Si-rayado. Como se aprecia en la Figura 17.

En la literatura, se ha reportado la formación de una interfase de SiC amorfo y/o cristalino entre las partículas de diamante y el sustrato de silicio (Williams y Glass, 1989; Karasawa *et al.*, 1990). Se observó que el grosor de la interfase de SiC tiene un valor

entre 3 y 6 nm. En este caso, el grosor de la interfase entre TiN y diamante es del orden de 2 o 3 monocapas. La composición química de esta capa interfacial puede resultar de cualquier combinación entre los elementos Ti, N y C, sin olvidar la posibilidad de contaminación de tungsteno por parte del filamento.

En la Figura 24b se muestra un perfil de composición atómica a través de la interfaz (Figura 24a), obtenido por espectroscopía de dispersión de energía (EDS). Las señales de rayos-X buscadas fueron C, Ti, N, y W en el intervalo de energía de 0-10 KeV. Las señales de carbono y nitrógeno son más pequeñas comparadas con la de titanio. El valor de “producción de rayos-X” (fluorescent yield) del nivel K de carbono y nitrógeno es de 0.4 % y 0.7% del valor respectivo para titanio; y por eso las señales de C y N se detectan apenas por arriba del nivel del ruido. Además, la presencia de material del filamento en la interfase entre diamante y TiN se detecta a través del perfil.

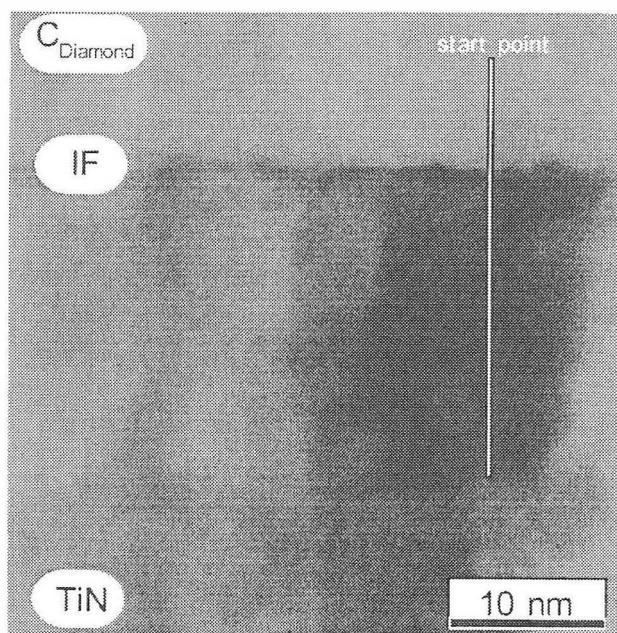


Figura 24. (a) imagen de TEM de la interfaz diamante-TiN.

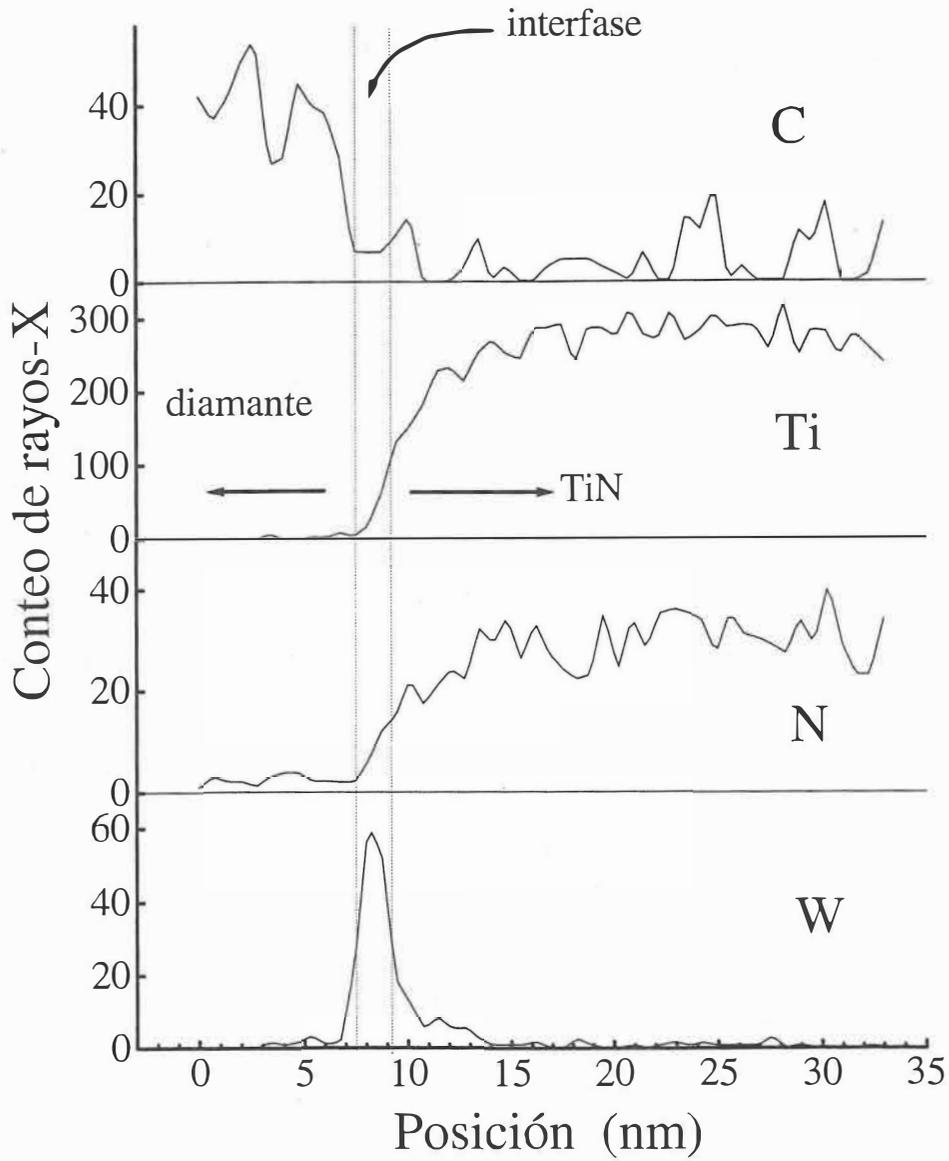


Figura 24(b) Perfil de EDS en línea a través de la interfaz.

El estudio de muestras muy delgadas en forma laminar es el problema analítico más simple en el área de análisis de rayos-X (EDS). Este tipo de muestra es mucho más fácil de analizar por microanálisis de rayos-X, que aquellas que son planas, gruesas y en volumen. Cuando la muestra es muy delgada, la dispersión elástica y la pérdida de energía de los electrones se reducen hasta el punto en que los efectos debidos al número atómico son eliminados, o cuando más influyen en segundo grado. Además, dado que la sección transversal de dispersión elástica (Q) e inelástica disminuye a medida que la energía del electrón incidente aumenta, las muestras delgadas son adecuadas para analizarse en un microscopio electrónico de transmisión equipado con un espectrómetro de dispersión de energía (un detector de rayos-X). A pesar de la alta energía del haz electrónico incidente, y dependiendo, básicamente, del grosor de la muestra, la absorción y fluorescencia (generación de rayos-X por rayos-X) son insignificantes para muestras muy delgadas. Así, todos los efectos de matriz, número atómico, absorción y fluorescencia, los cuales deben corregirse en el análisis de muestras en volumen, puede despreciarse para muestras muy delgadas.

Considerando que la muestra bajo análisis es muy delgada, el número de fotones de rayos-X característicos del elemento k generados por electrón incidente,  $I_k$ , puede estimarse de la siguiente manera:

- 1) El electrón incidente ioniza al átomo k, arrancando un electrón del nivel  $\alpha$ , el cual tiene una energía  $E_{k\alpha}$ . Cada elemento presentará una "probabilidad" a ser ionizado y dependerá básicamente de la energía del electrón incidente y la

energía del nivel a ser excitado. Esta probabilidad se llama sección transversal de ionización ( $Q$ ).

- 2) La energía liberada por el electrón de un nivel superior al bajar al nivel  $\alpha$ , podrá utilizarse para generar un fotón de rayos-X con una probabilidad  $W_{k\alpha}$ . Este valor se conoce como producción de rayos-X.

Con estos argumentos, la probabilidad para generar un fotón de rayos-X característico de un átomo  $k$ , por impacto de un electrón, es el producto  $Q_{k\alpha}W_{k\alpha}$ . Considerando que la muestra tiene una densidad atómica del elemento  $k$  dada por  $\rho_k$ ,  $\rho_k N_o / A_k$  es la cantidad de átomos  $k$  por unidad de volumen, donde  $N_o$  es el número de Avogadro y  $A_k$  es el peso atómico del átomo  $k$ . Entonces, la expresión para la intensidad de rayos-X característicos del elemento  $k$  se puede estimar como:

$$I_k = Q_{k\alpha} W_{k\alpha} \frac{N_o}{A_k} \rho_k t \quad (9)$$

donde  $t$  es el grosor de la muestra.

Diferentes fórmulas para el cálculo de la sección transversal de ionización se han sido reportado en la literatura, muchas de estas expresiones se han resumido por Powel (Powel, 1976). La fórmula básica para la sección transversal de ionización más adoptada es la derivada por Bethe (Bethe, 1930):

$$Q_{k\alpha} E_{k\alpha}^2 = 6.51 \times 10^{-20} \cdot n_s \cdot a \cdot \ln(bU) / U \quad (10)$$

donde  $n_s$  es el número de electrones en el nivel  $\alpha$ ,  $E_{k\alpha}$  es la energía crítica de excitación del nivel  $\alpha$ ,  $U$  es la energía relativa del haz electrónico incidente ( $E / E_{k\alpha}$ ),  $a$  y  $b$  son constantes.

Worthington y Tomlin (Worthington y Tomlin, 1956) propusieron la siguiente expresión para la constante b:

$$b = [0,41 + 0,59 \cdot e^{(1-U)}]^{-1} \quad (11)$$

Considerando que la muestra es muy delgada sobre la región de análisis, el haz primario atraviesa un volumen de la muestra, V, dado por (Figura 25)

$$V = \pi D^2 t / 4 \quad (12)$$

donde D es el diámetro del haz electrónico.

La concentración atómica relativa del elemento k en el volumen V,  $C_k$ , se puede expresar como :

$$C_k = \left( \frac{N_o}{A_k} \rho_k V \right) / \sum_j \left( \frac{N_o}{A_j} \rho_j V \right) \quad (13)$$

donde la suma abarca a todos los elementos presentes en el volumen V. Esta concentración atómica se puede relacionar con la intensidad de rayos-X generados por el elemento k sustituyendo la ecuación (9) en la ecuación (13):

$$C_k = \left( \frac{I_k}{Q_{k\alpha} W_{k\alpha}} \right) / \sum_j \left( \frac{I_j}{Q_j W_j} \right) \quad (14)$$

Para el cálculo de la concentración atómica a través de la interfaz se asumieron dos puntos: 1) el grosor de la muestra en la región analizada es uniforme y 2) el valor de la constante a en la expresión para Q es la misma para todos los elementos.

En la Tabla II se listan las líneas de rayos-X características con su respectiva energía y valor de producción de rayos-X de los elementos detectados. Después de la cuantificación de cada elemento por la ecuación (14), la concentración atómica obtenida a

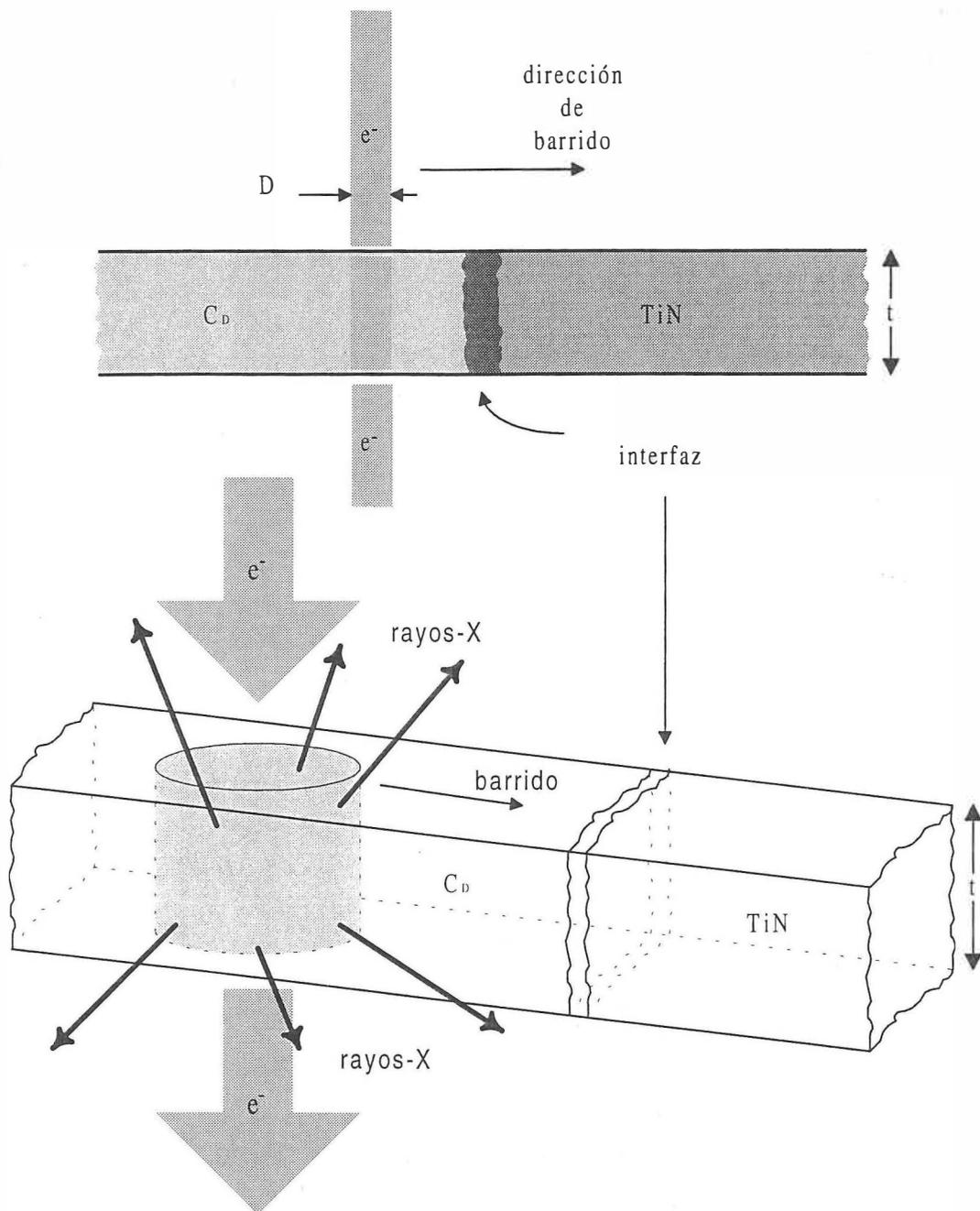


Figura 25. Región de volumen de la cual se generan los rayos-X característicos durante el barrido del haz electrónico al cruzar la interfaz diamante-nítruro de titanio.

través de la interfaz se ilustra en la Figura 26. La concentración atómica de carbono y nitrógeno es mayor que la de titanio en la interfase de 8 Å. Con lo cual, se especula que la

interfase está formada por un compuesto de nitruro de carbono,  $CN_x$ , con una ligera contaminación de tungsteno.

Tabla II. Línea característica de rayos-X, energía, población electrónica y valor de producción de rayos-X de los elementos detectados por EDS.

Elemento	línea de rayo-X	Energía (KeV)	$n_s$	$W_\alpha$ (Fink <i>et al.</i> , 1966)
C	$K_\alpha$	0.282	2	0.0009
N	$K_\alpha$	0.392	2	0.0015
Ti	$K_\alpha$	4.508	2	0.209
W	$L_{\alpha 1}$	8.396	4	0.284

En publicaciones de estudios acerca del efecto del filamento en el crecimiento de diamante por CVD, se han revelado diferentes grados de contaminación de los metales más comúnmente utilizados para el filamento, W, Re y Ta (Jansen *et al.*, 1990; Hinneberg *et al.*, 1992; Gheeraert *et al.*, 1992; Cifre *et al.*, 1992). Partiendo de sus resultados, para esta investigación se seleccionó al tungsteno como el metal más conveniente para la fabricación del filamento, ya que el tungsteno mostró el nivel más bajo de contaminación. Aún cuando los filamentos fueron previamente carburizados por largos períodos, cierta contaminación del filamento se observó en la interfaz. De un barrido punto a punto tomado por EDS de la misma región ilustrada en la Figura 24a, se obtiene un mapa de distribución atómica para los mismos elementos, Figura 27. De estos mapas, se revela que el tungsteno está presente a lo largo de la interfase y no en la región del diamante.

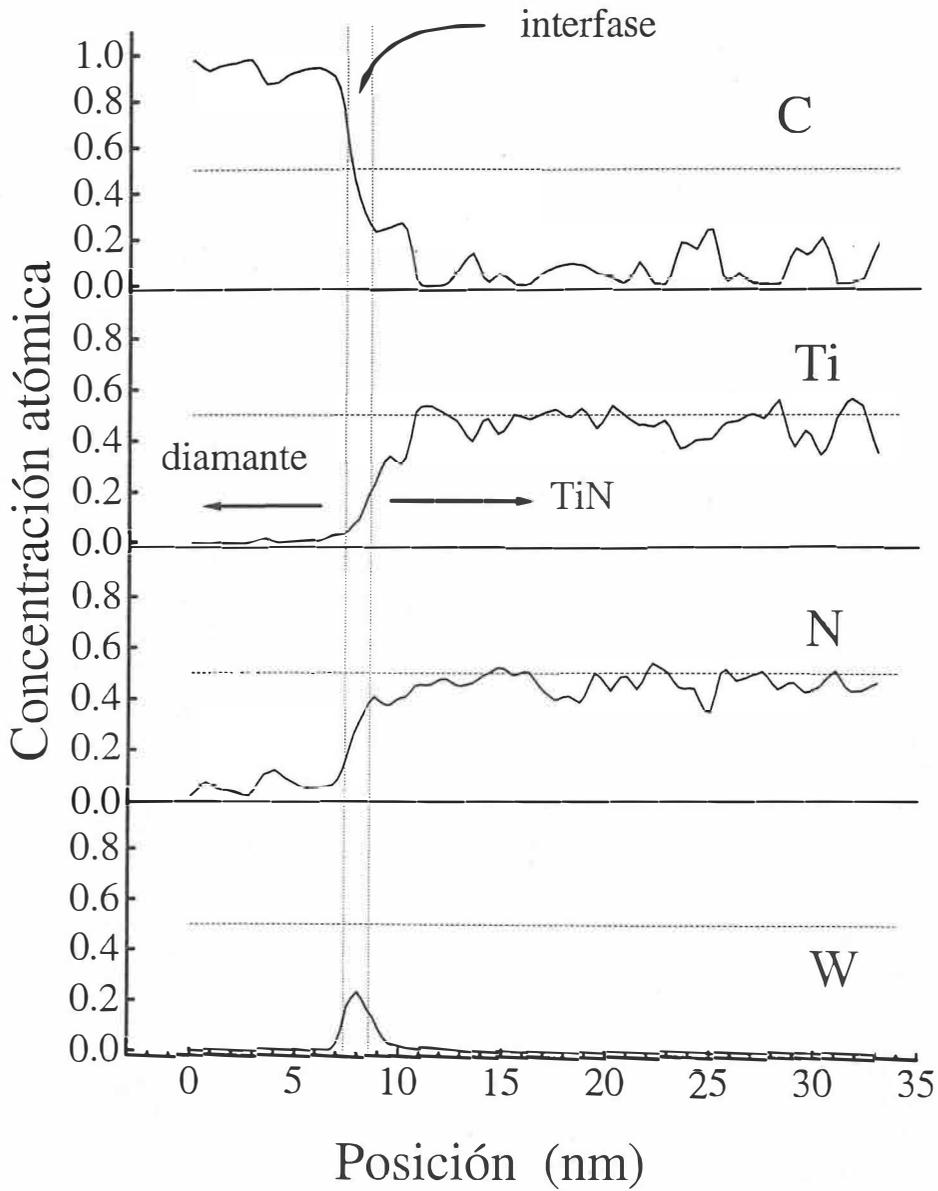


Figura 26. Concentración atómica calculada por medio de la ecuación (14).

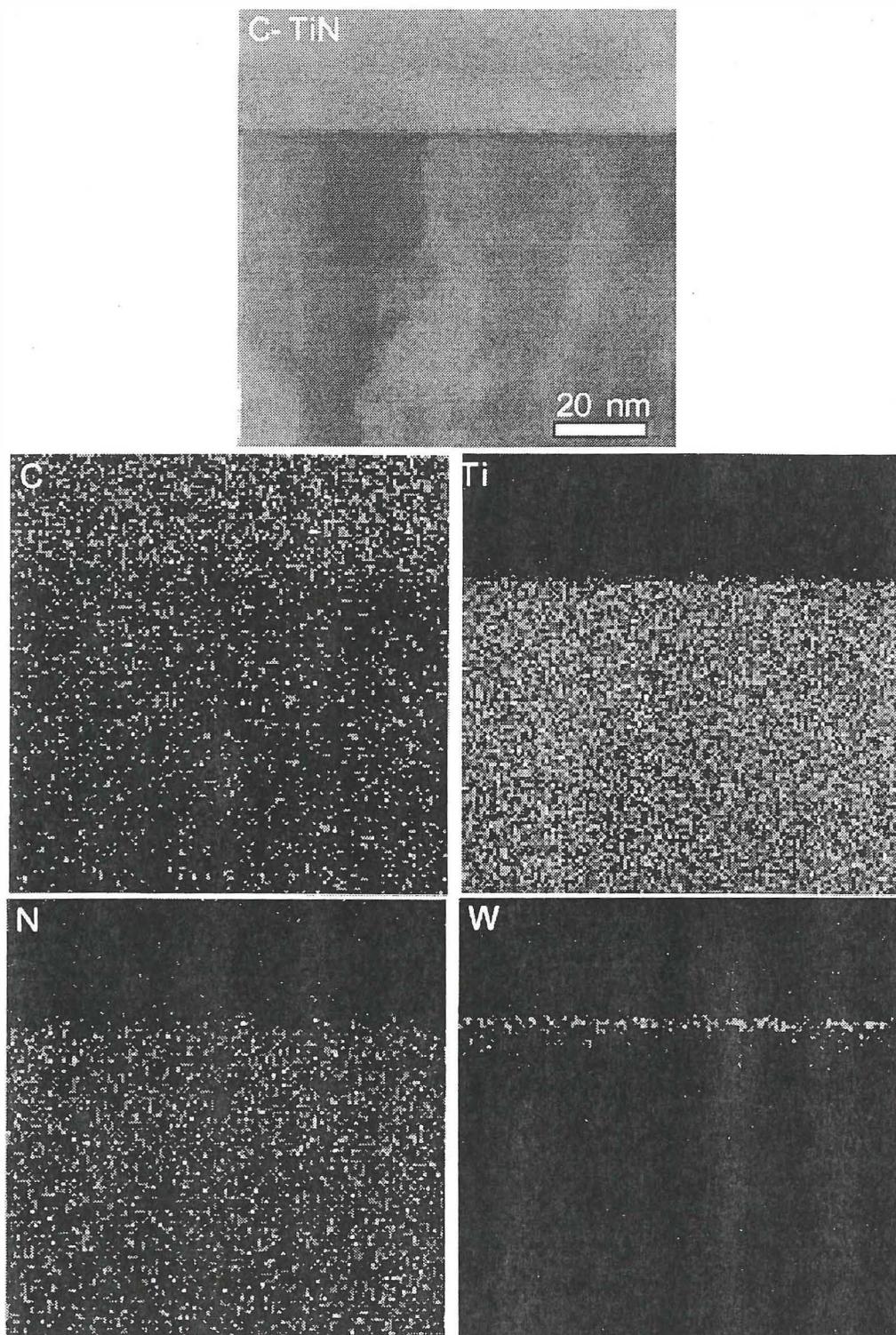


Figura 27. Mapa de distribución atómica de C, Ti, N y W de la misma región diamante-TiN.

El grosor de la fase intermedia formada entre diamante y TiN resulta ser mucho más pequeño que los valores reportados en la literatura para otros materiales (Meilunas *et al.*, 1989; Willians y Glass, 1989; Glass *et al.*, 1988; Collins *et al.*, 1989; Kobayashi *et al.*, 1990). Sobre Si, se observa una fase de SiC del orden de 40 a 70 Å de grosor; sobre sustratos de Mo, se forma una capa de Mo<sub>2</sub>C con un grosor que oscila entre 1.5 y 16 µm dependiendo del método de crecimiento de diamante.

Para grosores mayores que 0.5 µm, la capa de TiN se desprendió del sustrato de silicio dentro de la primera hora del experimento de CVD. Grosores de la capa de TiN mayores que 1.2 µm no se intentaron para el crecimiento de películas de diamante.

## VI. CONCLUSIONES

Se crecieron películas delgadas de diamante sobre superficies lisas (tipo espejo) de silicio monocristalino. Se usaron capas delgadas de TiN sobre los sustratos de silicio para la preparación de películas delgadas de diamante, evitando el método convencional de abrasión de la superficie de silicio. Las capas de TiN se depositaron usando el método de Depósitos por vapores Físicos asistido por la técnica de pulverizado reactivo por plasma de corriente directa con magnetrón.

Capas de TiN con grosores por abajo de  $0.5 \mu\text{m}$ , promovieron exitosamente el crecimiento de partículas de diamante, por arriba de este valor las capas se desprendieron del sustrato durante la primera hora de los experimentos CVD.

La densidad de nucleación ( $N_D$ ) de partículas de diamante sobre las capas de TiN fue menor que la observada para sustratos de silicio rayado,  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  y  $6 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ , respectivamente. Sin embargo, el tamaño de grano de los cristales de diamante crecidos sobre TiN es mayor ( $\sim 2 \mu\text{m}$ ) que sobre los sustratos de silicio rayado.

Comparando las películas delgadas de diamante obtenidos sobre capas de TiN con diferentes grosores, no se detecta ninguna dependencia notable entre el grosor de la capa con la densidad de nucleación ( $N_D$ ) y la morfología de las partículas de diamante.

Las partículas de diamante no crecen epitaxialmente sobre la superficie de TiN. Una fase intermedia muy delgada ( $\sim 8 \text{ \AA}$ ) se forma en la interfaz diamante-TiN. Las mediciones con alta resolución espacial de EDS indicaron la presencia de un compuesto de nitruro de carbono en la fase intermedia, con una ligera contaminación del material del filamento, tungsteno. El grosor de esta fase intermedia es mucho más pequeño que aquellos

reportados en la literatura, indicando que la superficie de TiN es químicamente estable bajo las reacciones que ocurren en el proceso de CVD de crecimiento de diamante (a altas temperaturas). La difusión de carbono hacia el volumen del sustrato (TiN) es casi nula, generando así una plataforma estable para la nucleación de partículas de diamante, en menor tiempo, comparado con otros materiales.

Las propiedades que tienen las capas de TiN como barrera de difusión para metales, razón por la cual son utilizadas en metalurgia, se sigue conservando a altas temperaturas ( $\sim 800^{\circ}\text{C}$ ). En este caso, la capa de TiN se utilizó para prevenir la difusión de los átomos de carbono hacia el volumen. Así, al bajar la difusión de carbono se promueve un tamaño de partícula de diamante mayor sobre superficies de TiN.

## LITERATURA CITADA

- Anthony, T.R., 1990, **Vacuum** 41(4-6), 1356 p.
- Avalos-Borja, M. G. A. Hirata, O. Contreras, X. G. Ning, A. Duarte-Moller and A. Barna, 1996, "TEM and PEELS Characterization of Diamond Films Grown on Si Substrates", **Diamond Relat. Mater.** 5, 1249.
- Bachmann, P.K. y R. Messier. 1989. "Emerging thecnology of diamond thin films", **Chemical & Engineering News** 67(20):24 p.
- Bethe, H., 1930, **Ann. Phys.** 5, 25.
- Browning R., 1992, Surface analisys methods in materials science", in D.J. O'Connor, B.A. Sexton and R. St. C. Smart, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Alemania, 149 p.p.
- Cifre, J., F. Lopez, J.L. Morenza and J. Esteve, 1992, **Diamond Relat. Mater.** 1, 500.
- Chen, Y. H. C. T. Hu and I. N. Lin, 1997, "Selected-area deposition of diamond films on SiN/Si surfaces with microwave plasma enhanced CVD", **Appl. Surf. Sci.**, 113/114, 231 p.p.
- Collins, R.W. Y. Cong, Y.-T. Kim, K. Vedam, Y. Liou, 1989, **Thin Solid Films** 181, 565.
- Contreras, O., M. Avalos-Borja and G.A. Hirata, 1998, "Electron microscopy analysis of diamond films grown by the graphite hollow cathode discharge method", in H.A. Calderon Benavides and M. J. Yacaman (eds.), Proceedings of the 14<sup>th</sup> International Congress on Electron Microscopy , Vol, II,
- Contreras, O., A. Duarte-Moller, G.A. Hirata and M. Avalos-Borja ,1999. "EELS characterization of TiN grown by the DC sputtering technique", **J. Electron Spectrosc.** (en Prensa, Junio de 1999).
- Davis R. F. 1993. "Diamond Films and Coatings", Noyes Publications, New Jersey, 421.
- Denning, P. A. and A. Stevenson, 1991, **Appl. Phys. Lett.**, 59, 1562.
- Denning, P. A., H. Shiomi and D. A. Stevenson, 1992, "Influence of substrate treatments ondiamond thin film nucleation", **Thin Solid Films**, 212, 63.
- Derjaguin, B.V., y D.V. Fedoseev. 1975, "The synthesis of Diamond at Low Pressure". **Scientific American.** November, 102.

- Duarte-Moller, A., O. Contreras, G.A. Hirata, M. Avalos-Borja, D.H. Galvan, L. Morales de la Garza and L. Cota. 1997, "PEELS and EXELFS characterization of diamond films grown by the HF-CVD technique on non-scratched Si substrates", **Thin Solid Films** 304, 45.
- Edler, I. A. Leonhardt, H.-J. Sheibe and A. Hoffman, 1996, **Diamond Relat. Mater.**, 5, 229.
- Egerton, R.F. and M. J. Whelan, 1974, **J. Electron Spectrosc.** 3, 232
- Fan, W. D., K. Jagannadham and B. C. Goral, 1996, "Multilayer diamond coatings on silicon carbide", **Surf. Coat. Technol.**, 81, 172
- Fedosayev, D.V., B. V. Deryagin and I.G. Varasavskaja, 1989, *Surface and Coatings Technology* 38(1-2), 1-130 p.
- Fink, R.W., R.C. Jopson, H. Mark and C.D. Swift, 1966, **Rev. Mod. Phys.** 38, 513
- Frenklanch, M., 1989, **J. Appl. Phys.** 65(12), 5144 p.
- Friedrich, M., S. Morley, B. Mainz, H.-J. Hinneberg, D. R. T. Zahn, 1995, "The local distribution of SiC formed by diamond heteroepitaxy on silicon studied by infrared spectroscopy", **Diamond Relat. Mater.** 4, 944p
- Gheeraert, E., A Deneuville, M. Brunel and J.C. Oberlin, 1992, **Diamond Relat. Mater.** 1 504
- Glass, J.T. and R. Nemanich, 1991, "Characterization of diamond films", C-24 Short Course Notes, MRS Symp., Anaheim, Ca., USA.
- Glass, J.T., B.E. Williams and R.F. Davis, 1988, **SPIE Conf. Proc.** 877, 56-63 p.
- Glozman, O., A. Berner, D. Shechtman and A. Hoffman, 1998, "Influence of Cr-N interlayer properties on the initial stages of CVD diamond growth on steel substrates", **Diamond Relat. Mater.**, 7, 597.
- Hegde, R.I., R.W. Fiordalice, E.O. Travis and P.J. Tobin, 1993, **J. Vac. Sci. Technol. B.** 11, 1278 p.p.
- Hinneberg, H.-J., M. Eck and K. Schmidt, 1992, **Diamond Relat. Mater.** 1, 810.

- Hirata, G.A. L. Cota-Araiza, M.Avalos-Borja, M. H. Farías, O. Contreras, W. Ma, H. Okamoto, Y. Hamakawa, Y. Matsumoto, M. Massey and R. S. Katiyar, 1993, "Diamond Films Grown on p-type mc-SiC:H/x-Si Substrates", **Diamond Relat. Mater.**, 3 177
- Ihara, M., H. Komiyama and T. Okubo, 1995, **Appl. Phys. Lett.** 65 1192
- Jansen, F., M.A. Machonkin and D.E. Kuhman, 1990, **J. Vac. Soc. Technol. A** 8, 3785 p.
- Joffreau, P.-O., R. Haubner and B. Lux, 1988, **Int. J. Refract. Hard Met.**, 7 186.
- Jou, S., H. J. Doerr and R. F. Bunshah, 1994, **Thin Solid Films** 253, 95
- Kim, W.K., K.W. Whang, 1991, "Preparation of diamond film by DC thermal plasma torch", en R.Messier, J.T. Glass, J.T. Butler and R. Roy. MRS Proceedings on new diamond science and technology, Materials Research Society, Pittsburgh, PA., 491.
- Kobayashi, K., S. Karasawa, T. Watanabe, and F. Togashi, 1989, **J. Cryst. Growth** 99,1211 p.
- Kobashi, K., M.K. Nishimura, K.Kumagai and Y. Kawate, 1989, Proc. 1<sup>st</sup> electrochemical society Intl Symp. On Diamond and Diamond-Like Coatings, 89(12), 296-306
- Lawrence, A.S. and a.J. Craven, 1994, **Am. Mineral**, 79, 411 p.
- Lee, Y. H. P. D. Richard, K. J. Bachmann and J. T. Glass, 1990, "Bias-controlled chemical vapor deposition thin films", **Appl. Phys. Lett.**, 56, 620.
- Lee, J. J., W. S. Yang and J. H. Je, 1997, "Enhanced nucleation density of chemical vapor deposition diamonds by using interlayer", **J. Mater. Res.**, 12, 657.
- Li J., Y.S. Diamond, and S.W. Mayer, 1992, **Mater Sci. Rep.** 9, 1 p.
- Liou, Y., A. Inspektor, R. Weimer, D. Knight and R. Messier, 1990, "The effect of oxigen in diamond deposition by microwave plasma enhanced chemical capor deposition", **J. Mater. Res.**, Vol 5, No. 11, 2305.
- Lorenz, H. P. 1995, **Diamond Relat. Mater.** 4, 1088
- Lurie, P. G. and J. M. Wilson, 1997, "The diamond surface: II.Secondary electron emission", **Surf. Sci.**, 65, 476

- Martin-Gago, J. A., J. Fraxedas, S. Ferrer and F. Comin, 1992, "Electron loss spectroscopy study of the growth by laser ablation of ultra-thin diamond-like films on Si(100)", **Surf. Sci. Lett.**, 260, L17.
- Matsumoto, S., Y. Sato, M. Kamo y N. Setaka, 1992, "Vapor deposition of diamond particles from methane", **Jpn. J. Appl. Phys.** 21: L183 p.
- Meulinas, R., M.S. Wong, K.C. Sheng, R.P.H. Chang, R.P. Duynes, 1989, **Appl. Phys. Lett.**, 54, 2204-6.
- Misuda, Y., Y. Kojima, T. Yoshida and K. Akashi, 1987, **J. Mat. Sci.** 22, 1557 p.
- O'Connor D.J., B.A. Sexton and R. St. C. Smart, 1992, "Surface analysis methods in materials science", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Alemania.
- Okubo, T. S. Ikari, K. Kusakabe and S. Morooka, 1992, **J. Mater. Sci. Lett.** 11, 460
- Olowolafe, J.O. J. Li and J. W. Mayer, 1990, **J. Appl. Phys.**, 68, 6207
- Pate, B. B., 1986, **Surf. Sci.**, 165, 83
- Perry, A.J., M. Georgson and C. G. Ribbing, 1986, **J. Vac. Sci. Technol. A**, 4, 2674.
- Perry, A. J. and E. Shoenes, 1986, **Vacuum**, 36, 149.
- Powell, C.J., 1976, **National Bureau of standards Spec. Pub.** 460, eds. K.F.J. Heinrich, D.E. Newbury and H. Yakowitz, p. 97
- Raveh, A., J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu and M.R. Wertheimer, 1992, "Deposition and properties of diamondlike carbon films produced in microwave and radio-frequency plasma", **J. Vac. Sci. Technol. A** 10 (4) 1723p.
- Rengan A., N. Brunno and J. Nayaran, 1991, "Laser assisted techniques for diamond and diamondlike thin films", J.T. Glass, R. Messier y N. Fujimori, MRS Proceedings on diamond, silicon carbide and related wide band gap semiconductors, Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 162, 185 p.p.
- Sawabe, A. and T. Inuzuka, 1986, "Growth of diamond thin films by electrons-assisted chemical vapor deposition and their characterization", **Thin Solid Films**, 137, 89
- Seah, M.P. and W.A. Dench, 1979, **Surf. Int. Anal.**, 1, 2.

- Shih, H. C., C. P. Sung, C. K. Lee, W. L. Fan and J. G. Chen, 1992, **Diamond Relat. Mater.**, 1, 605
- Spitsyn, B.V., L.L. Bouilov and Derjaguin B.V. 1981. **J. Crys. Growth.** 52: 219-226 p.
- Suzuki, K., A. Sawabe, H. Yasuda y T. Inuzuka 1987. **Appl. Phys. Lett.**, 50: 728 p.
- Tarutani, M., Y. Shimato, Y. Takai and R. Shimizu, 1995, "Cross-sectional transmission electron microscopy study of isolated diamond particles grown on a mirror-polished Si substrate", **Appl. Phys. Lett.**, 67 (5), 632.
- Travis, E.O., R.W. Fiordalice, J. Klein, F. Pintchovski, H. Kawasaki, and R. Hegde, 1992, "Advanced Metallization for ULSI applications", V.V.S. Rana, R.V. Joshi and I. Ohdomari, Materials Research Society, Pittsburgh PA, 487-4935 p.p.
- Wang, S.Q., I. Raaijmakers, B.J. Burrow, S. Suthar, S. Redkar and K.B. Kim, 1990, **J. Appl. Phys.** 68, 5176 p.p.
- Williams, B.E., and J.T. Glass, 1989, **J. Mater. Res.** 4, 373
- Wittmer, M., 1985, **J. Vac. Sci. Technol. A**, 3, 1797.
- Worthington, C.R. and S.G. Tomlin, 1956, **Proc. Phys. Soc. A** 69, 401
- Yugo, S., T. Kanai, T. Kimura and T. Muto, 1991, **Appl. Phys. Lett.** 58 (10), 1036 p
- Zhenwu, X., Q. Lichang, Y. Peichun, P. Xin and H. Li, 1991, in R. Messier, J. T. Glass, J. E. Butler and R. Roy (eds.), MRS Proc. New Diamond Science and Technology, Materials Research Society, Pittsburg, PA, P.409
- Zhu, W., F. R. Sivazlian, B. R. Stoner y J. T. Glass, 1995, "Nucleation and selected area deposition of diamond by biased hot filament chemical vapor deposition", **J. Mater. Res.** 10, 2: 425 p.

## APENDICE A: Método de depósito por vapores físicos asistido por pulverización por plasma de corriente directa

Cuando la superficie de un sólido se somete al bombardeo de partículas energéticas, ya sea ionizadas o neutras, parte del material es removido de la superficie formando un “polvo”. El material removido en forma de polvo puede utilizarse para crecer una película delgada de material igual al que constituye el sólido que ha sido “pulverizado”. El proceso de esta técnica se inicia al producir una descarga eléctrica entre dos electrodos con un gas a baja presión ( $\sim 10^{-2}$  Torr), dando lugar a un plasma. Uno de los electrodos, el cátodo que en este tipo de proceso se le llama blanco, es lentamente desintegrado por el bombardeo de las partículas del gas ionizado en el plasma. El material desintegrado abandona la superficie del blanco ya sea como átomos o en combinación química con el gas de fondo (el gas utilizado para la pulverización del blanco). Este “polvo”, posteriormente se condensa sobre las superficies que rodean al sistema cátodo-plasma dando lugar a una capa delgada.

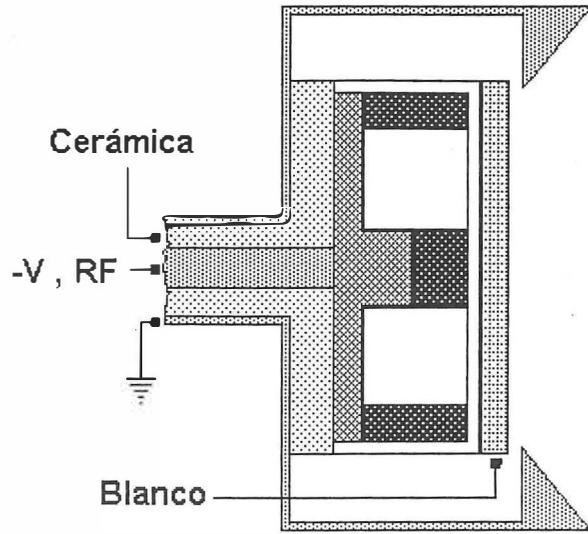
La desintegración del blanco resulta de un proceso de transferencia de momento y energía de las partículas ionizadas del plasma hacia los átomos de la superficie del blanco. Este proceso de pulverización es conocido también como erosión por plasma.

El arreglo típico de un sistema de pulverización por plasma consiste de un par de electrodos con una diferencia de potencial eléctrico entre ellos. Un electrodo, el ánodo, es conectado a tierra, y en algunos casos es utilizado como sujetador del sustrato. Un voltaje negativo de varios cientos de voltios es aplicado al cátodo o blanco, colocado justo en frente del ánodo. Los iones generados en el plasma son acelerados hacia el cátodo dando

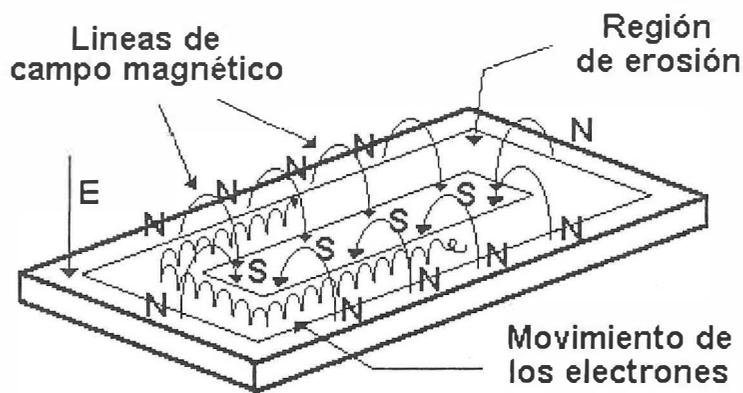
lugar al proceso de erosión. Dependiendo del material del blanco, conductor-semiconductor o dieléctrico, se emplea una fuente de voltaje de corriente directa (DC) o de radio frecuencias (RF) para generar el plasma, respectivamente. A estos dispositivos comúnmente se les llama como cañones o fuentes de erosión tipo diodo DC o RF.

Una modalidad de las fuentes de erosión tipo diodo, es la adición de un campo magnético paralelo a la superficie del blanco en combinación con el campo eléctrico, el cual es perpendicular a la superficie del blanco. El campo magnético es generado por un imán tipo magnetrón colocado a espaldas del blanco ( Figura 8a). Las líneas de campo magnético forman una geometría tipo toroide, confinando a las partículas cargadas (iones y electrones) en una trayectoria cerrada sobre la superficie del blanco ( Figura 8b). Aun cuando el aprovechamiento de material del blanco es baja, este arreglo es muy utilizado por la alta eficiencia del proceso de ionización y erosión promovido por el confinamiento electrónico en la superficie. A este arreglo se le conoce como fuente de erosión tipo magnetrón. Similarmente a las fuentes de erosión tipo diodo, se usará una fuente de voltaje DC o RF según las propiedades eléctricas del blanco.

Cuando un material compuesto de dos o más elementos, tales como carburos, nitruros u óxidos de metales, va ha ser depositado a partir de un blanco del mismo material, la composición de la película depositada frecuentemente difiere en la composición inicial del blanco. Para compensar este fenómeno, se introduce un gas del componente que presente la alta presión de vapor durante la erosión del plasma.



(a)



(b)

Figura 28. (a) Fuente de erosión tipo magnetrón. (b) Campo eléctrico, magnético y trayectoria electrónica sobre la superficie de un blanco con magnetrón.

Una segunda opción, es emplear un plasma con una mezcla de un gas inerte y gas reactivo, usando como blanco un elemento específico de acuerdo al compuesto final deseado. Esta técnica es llamada depósito por erosión iónica reactiva y es más práctica cuando se trata de blancos metálicos.

Para la obtención de un compuesto binario, la composición del material puede ser controlada variando la presión parcial del gas reactivo en la mezcla de gases. Al variar la composición, prácticamente trae consigo un cambio en las propiedades del material resultante. De esta forma se pueden crecer películas delgadas con propiedades variadas, requeridas para algún interés práctico.

Para el crecimiento de las películas delgadas de TiN se utilizó una fuente de erosión tipo magnetrón por plasma de corriente directa. El sistema PVD consiste de una cámara de acero inoxidable de alto vacío (Figura 29). El vacío primario se consigue con una bomba mecánica y posteriormente con una bomba criogénica se realiza el alto vacío alcanzando una presión base de  $10^{-7}$  Torr.

Durante un experimento, el cañón de erosión tipo magnetrón es refrigerado internamente por un flujo constante de agua. Como fuente de material se usó un blanco de titanio de 2" de diámetro con una pureza de 99.998 %. La erosión del blanco se lleva a cabo con una mezcla de gases de argón y nitrógeno, donde el gas argón es el gas inerte y el nitrógeno es el gas reactivo. La presión, así como la composición del gas es controlada con dos válvulas de precisión, una para cada gas. Para la generación del plasma en la fuente de erosión, se utilizó una fuente de alto voltaje, 0 - 1000 Voltios, con una potencia máxima de

1 kwatt. El grosor de las capas de TiN fue controlado por una balanza de cuarzo. Las condiciones experimentales de crecimiento de las capas de TiN están listadas en la Tabla

III.

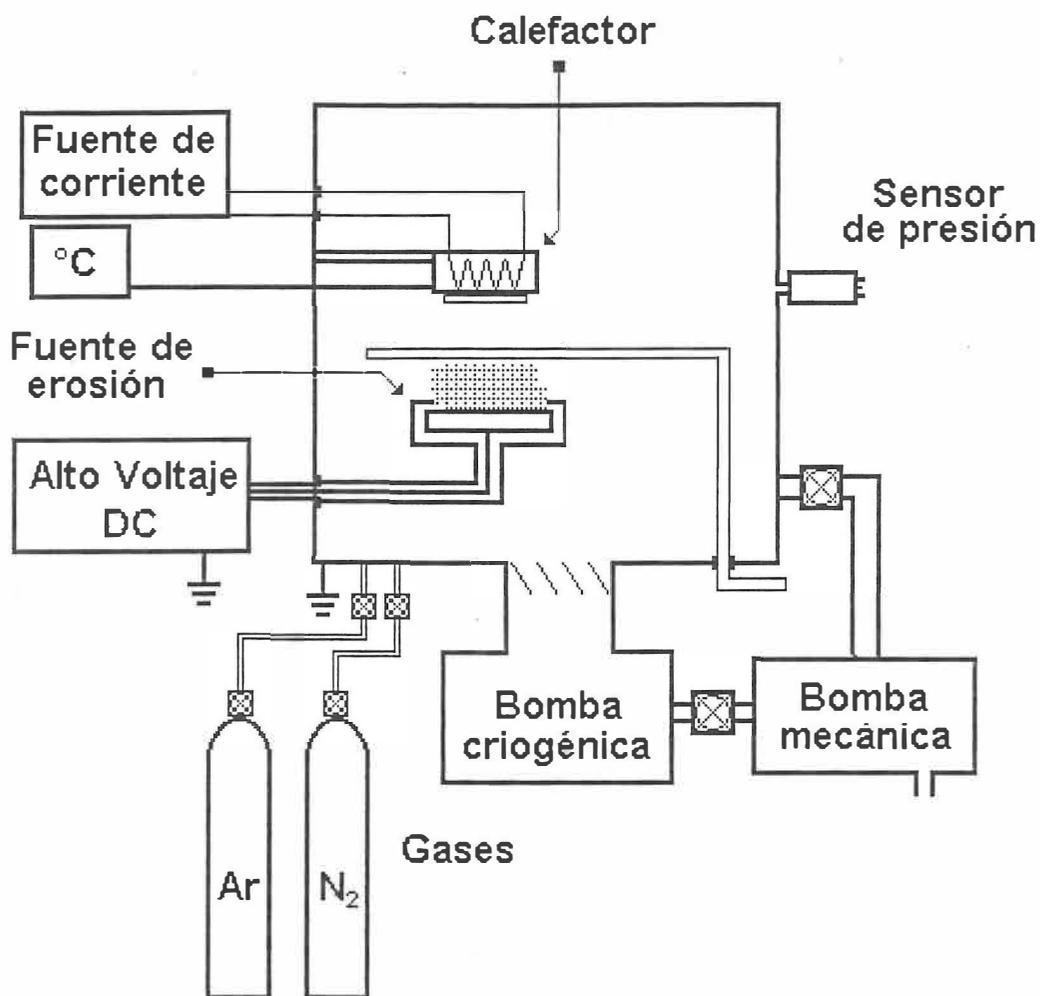


Figura 29. Diagrama esquemático del sistema PVD usado para el crecimiento de las películas de nitruro de titanio.

Tabla III. Condiciones experimentales de crecimiento de las capas de TiN.

Potencia aplicada al blanco	200	watts
presión parcial de N <sub>2</sub>	0.1	$\times 10^{-3}$ Torr
presión total	3	$\times 10^{-3}$ Torr
temperatura del sustrato	400	°C
distancia blanco-sustrato	6	cm

APENDICE B: Preparación de películas delgadas para análisis de sección transversal por TEM.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica analítica para la determinación estructural de materiales. Toda muestra que se quiera analizar por TEM, necesita ser lo suficientemente delgada para que el haz electrónico se transmita a través de la muestra sin grandes pérdidas. En este sentido, TEM es diferente a las otras técnicas de análisis estructural, ya que la preparación de la muestra es generalmente destructiva. Para esta técnica de análisis, el proceso de preparación de la muestra es mucho más importante que para cualquier otra técnica. El análisis estructural por TEM será tan bueno como lo sea la preparación de la muestra. Por lo tanto, un análisis por TEM es usualmente realizado como el último paso en la historia de una muestra. Para el estudio de nucleación de diamante sobre TiN, es necesario visualizar la interfaz diamante-TiN de sección transversal.

A continuación se presentan los pasos elementales que se toman en la preparación de la muestra partiendo de una película delgada depositada sobre un sustrato.

Paso 1. Se toman dos secciones rectangulares, de 3 mm de ancho, del espécimen. Los cortes se realizan con un disco con filo de diamante. Igualmente, se toman dos o más cortes de un sustrato limpio, de preferencia silicio.

Paso 2. Se recubren con resina termofija la superficie de las dos secciones de las muestras, por el lado de la película. Estas dos secciones se unen cara a cara formando un emparedado, con la película en medio (Figura 30a). A este emparedado, se pegan por cada lado una o dos secciones de sustrato usando la misma resina termofija. Por ambos lados del

ensamble, se presiona constantemente (Figura 30b), consiguiendo así que el grosor de la capa de resina entre las caras sea mínimo. Posteriormente se introduce a un horno para el endurecimiento de la resina termofija: a un proceso de “curado”, con el cual la resina ya no podrá disolverse o fundirse durante el resto del proceso de preparación.

Paso 3. Se desgastan los bordes de la muestra a lo largo del ensamble hasta conseguir las dimensiones adecuadas para poder introducirlo en un tubo cilíndrico con 2.3 mm de diámetro interior (Figura 30c). Se debe conseguir que la interfaz de interés cruce por el centro del anillo. Una vez realizado esto, se recubre con resina termofija el interior del tubo, se introduce la muestra dentro del tubo y nuevamente se somete al proceso de curado de la resina.

Paso 4. Se remueve el exceso de resina del tubo metálico. Se cortan dos o más rebanadas del tubo (tubo metálico + ensamble de sustratos, Figura 30d). En estas rebanadas, el anillo metálico tiene la función principal de proteger la sección transversal de la muestra original (Figura 30e). De esta forma, la muestra final tendrá más resistencia al movimiento de operación.

Paso 5. Se procede ahora a pulir a espejo una de las caras de los discos cortados. Para esto, se monta en un pulidor mecánico especial, pegando el disco en el sujetador con una resina de bajo punto de fusión y soluble en acetona (120 °C, wax glue GATAN). El pulido mecánico se inicia con una lija de diamante de 50  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano, reduciendo el tamaño de grano hasta llegar a un pulido a espejo con un paño de tela con alúmina de 0.05  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano. En esta etapa se debe conseguir una cara plana pulida a espejo.

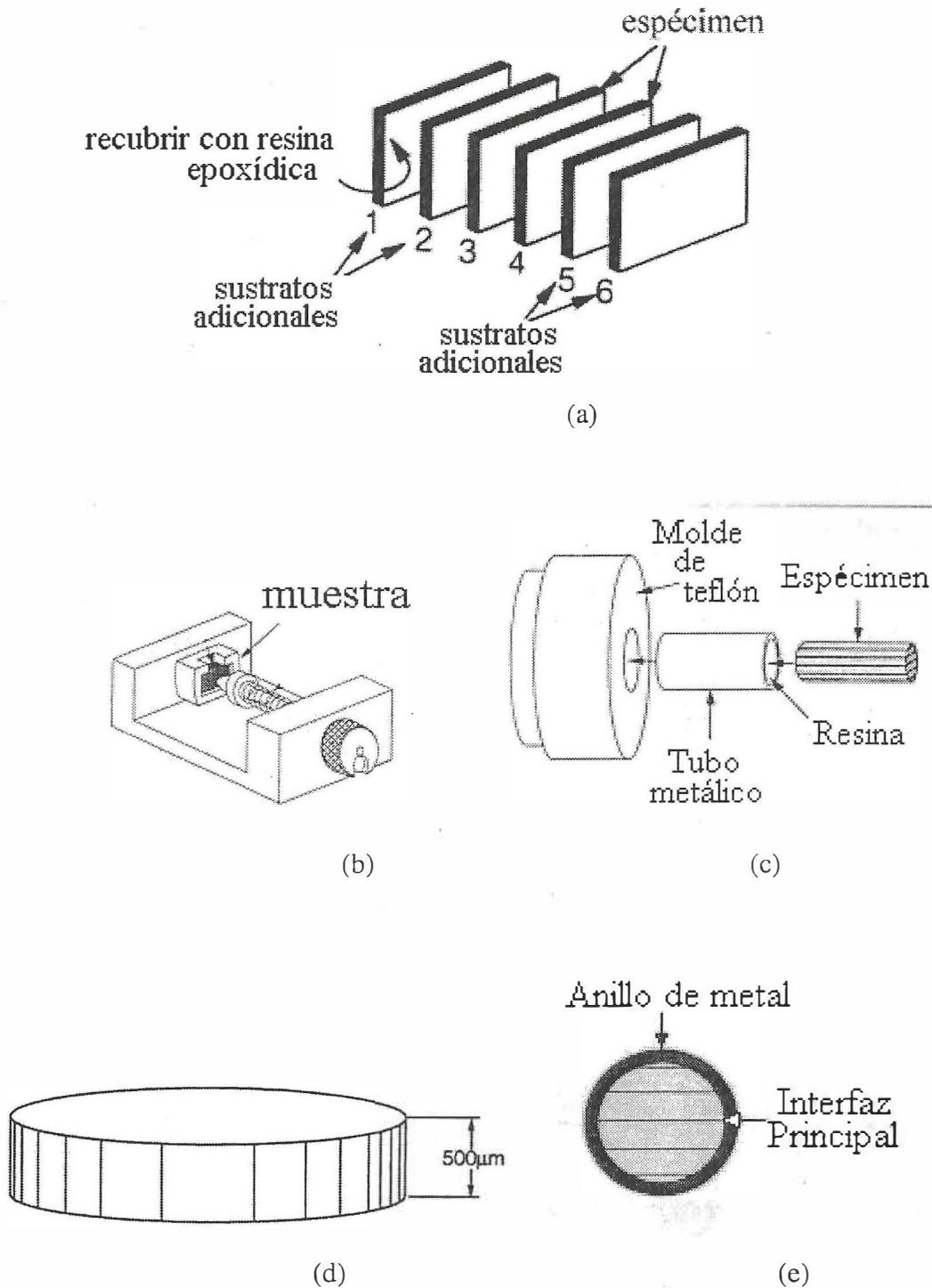
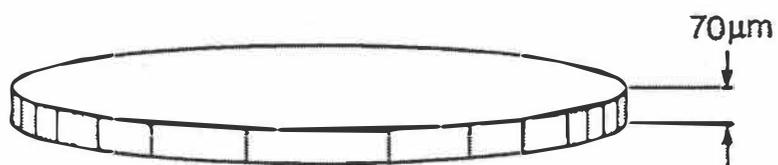


Figura 30. Procedimiento elemental para la preparación de la sección transversal de la muestra, para analizarse por TEM.

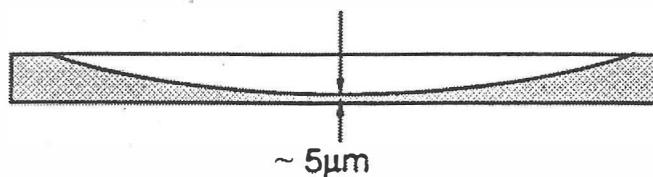
Paso 6. Se despega la muestra, disolviendo la resina con acetona y se vuelve a pegar con la cara pulida de frente a la superficie del soporte del pulidor. Se desgasta la cara sin pulir, con lija de diamante de  $50\mu\text{m}$ , hasta un grosor de  $100\mu\text{m}$ . Luego, se desgasta hasta un grosor final de  $70\mu\text{m}$ , con lija de diamante de  $5\mu\text{m}$  (Figura 31a).

Paso 7. Adelgazamiento de la zona central de la muestra. La zona centro de la muestra es desgastada hasta un grosor de  $5\text{-}8\mu\text{m}$ , sin llegar a perforar la muestra (Figura 31b). Esto se consigue generando un perfil cóncavo de la cara de la muestra utilizando un equipo especial para ello, conocido como Dimpling Instrument (Figura 31c,d). El adelgazamiento se realiza con discos de bronce de  $1.6\text{ mm}$  de diámetro con un perfil redondo en la superficie de contacto con la muestra y una suspensión de diamante con tamaño de grano de  $1\mu\text{m}$ . Una vez llegado al grosor final de  $5\text{-}8\mu\text{m}$  (a estos grosores, el silicio comienza a transmitir luz), se pule a espejo el perfil cóncavo (dimple) conseguido.

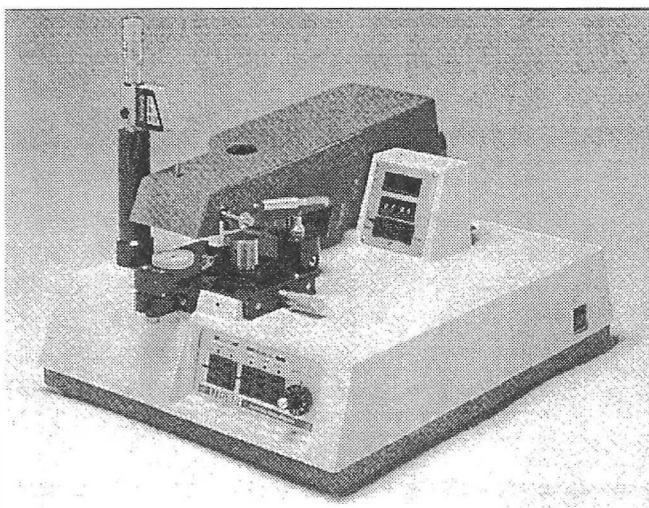
Paso 8. Pulido por erosión iónica. La muestra se introduce a un equipo de pulido por erosión iónica (Precision Ion Polishing System 691 de la GATAN) (Figura 32a). El sistema consiste básicamente de un par de haces de iones de argón que erosionan la parte central de la muestra (Figura 32a). El proceso de pulido se finaliza al conseguir una pequeña perforación controlada por un microscopio óptico. Llegado a este punto, la muestra se encuentra lista para ser observada en el TEM.



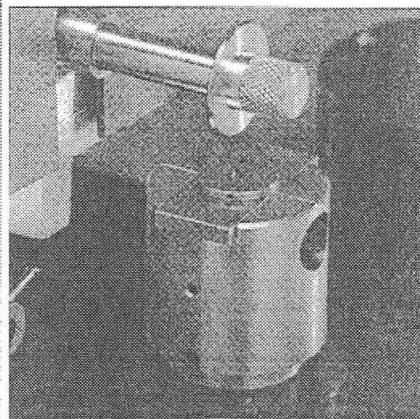
(a)



(b)

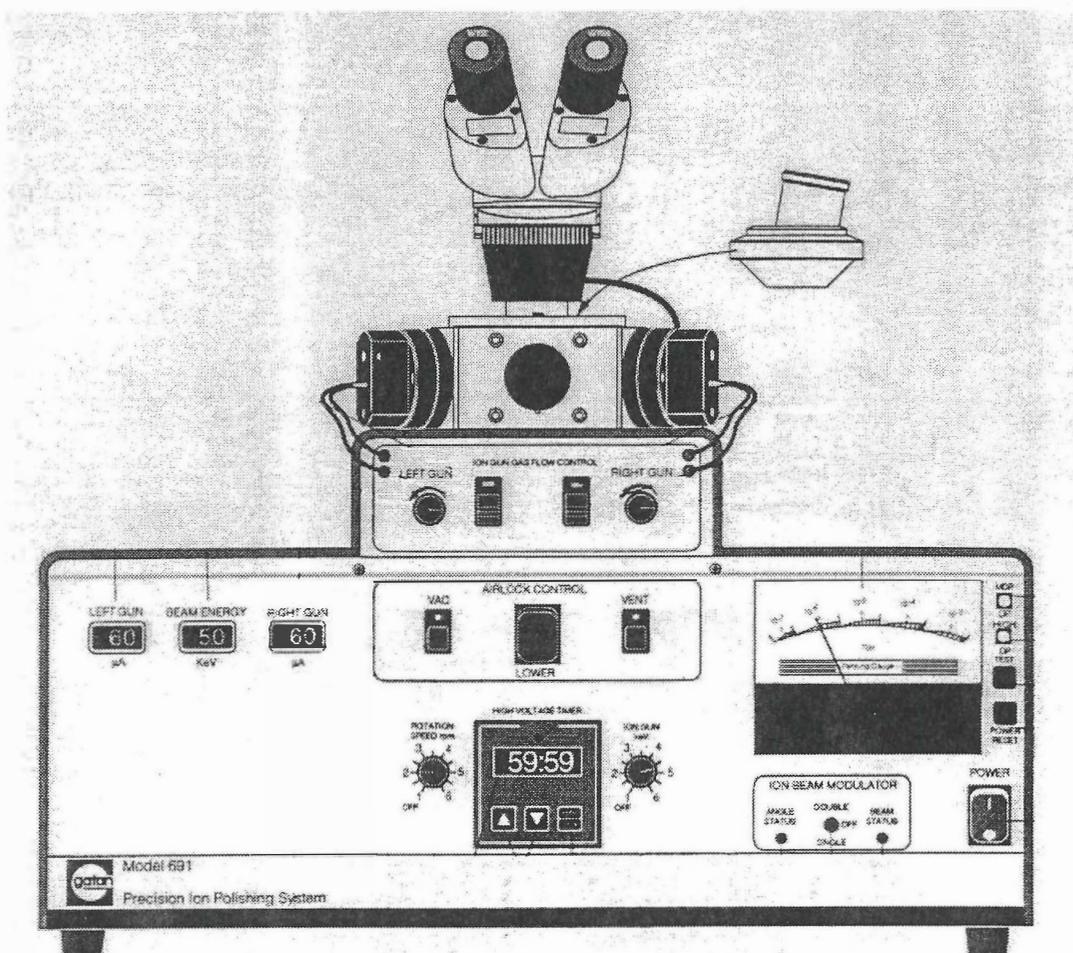


(c)

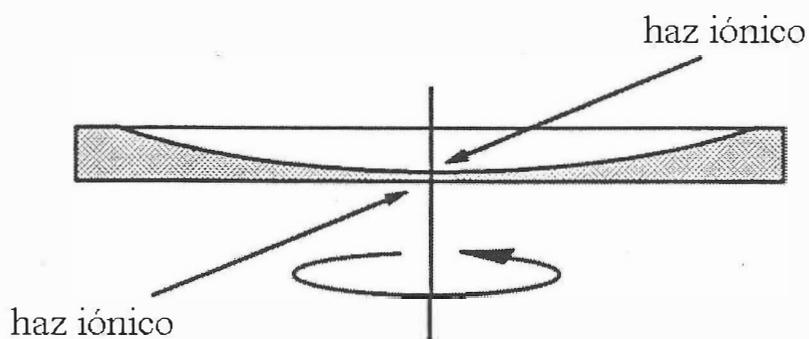


(d)

Figura 31.(a) Adelgazamiento final del anillo. (b) Adelgazamiento de la zona central del anillo. (c) y (d) Instrumento de pulido de precisión (Precision Dimpling Instrument, South Bay Technology inc, Modelo 515).



(a)



(b)

Figura 32. (a) Sistema de pulido iónico (Precision Ion Polishing System). (b) Pulido iónico de la zona central.

APENDICE C: Gráficas y tarjetas diversas de los materiales que intervienen en esta tesis.

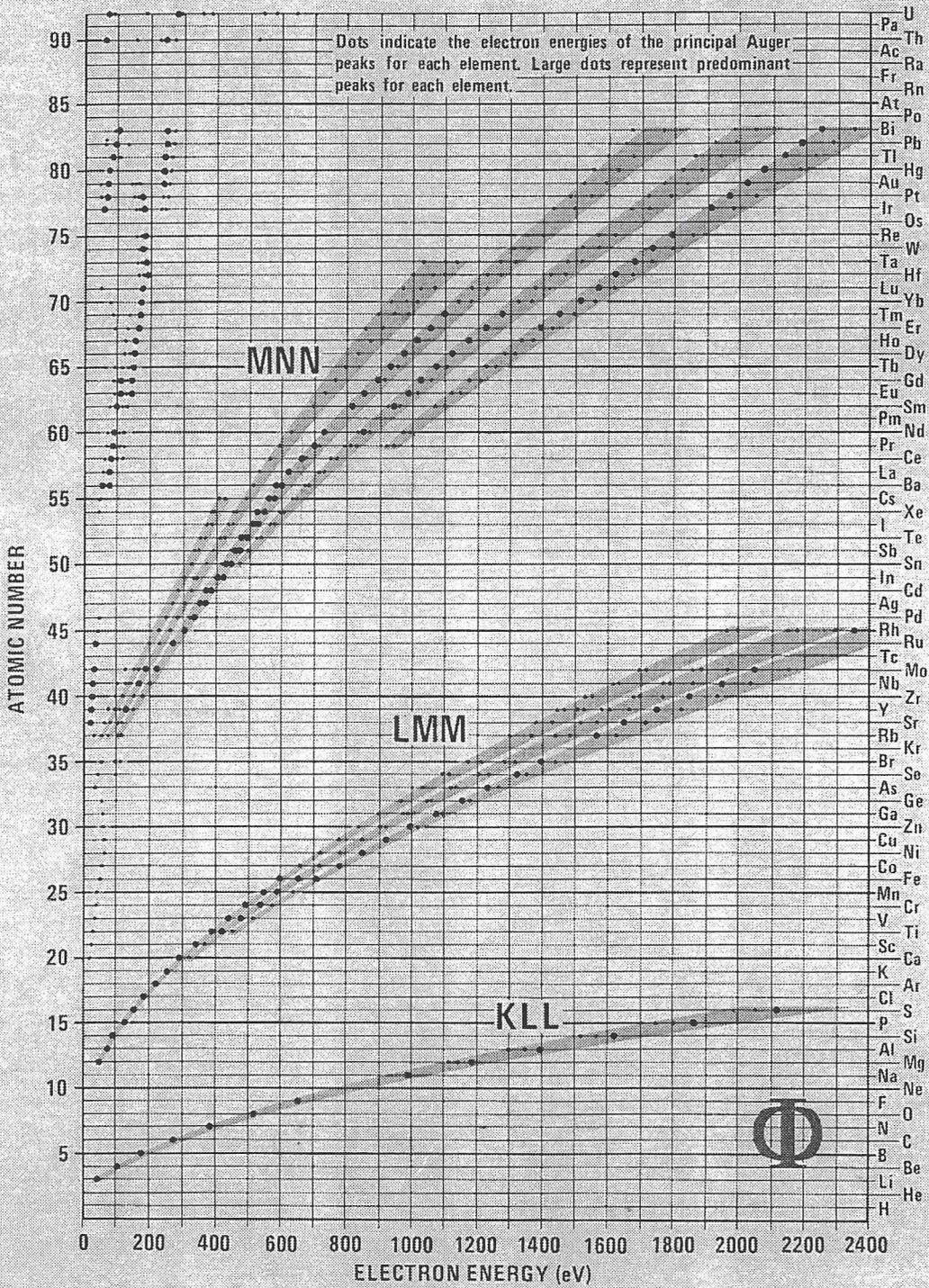
Tabla IV. Energía de los electrones Auger y factores de sensibilidad relativa.

Elemento	Transición Auger	Energía (eV)	Factor de sensibilidad relativo, $S_x$
N	KL <sub>23</sub> L <sub>23</sub>	282	0.3
Ti	L <sub>3</sub> M <sub>23</sub> M <sub>23</sub>	387	0.4
	L <sub>3</sub> M <sub>23</sub> M <sub>45</sub>	418	

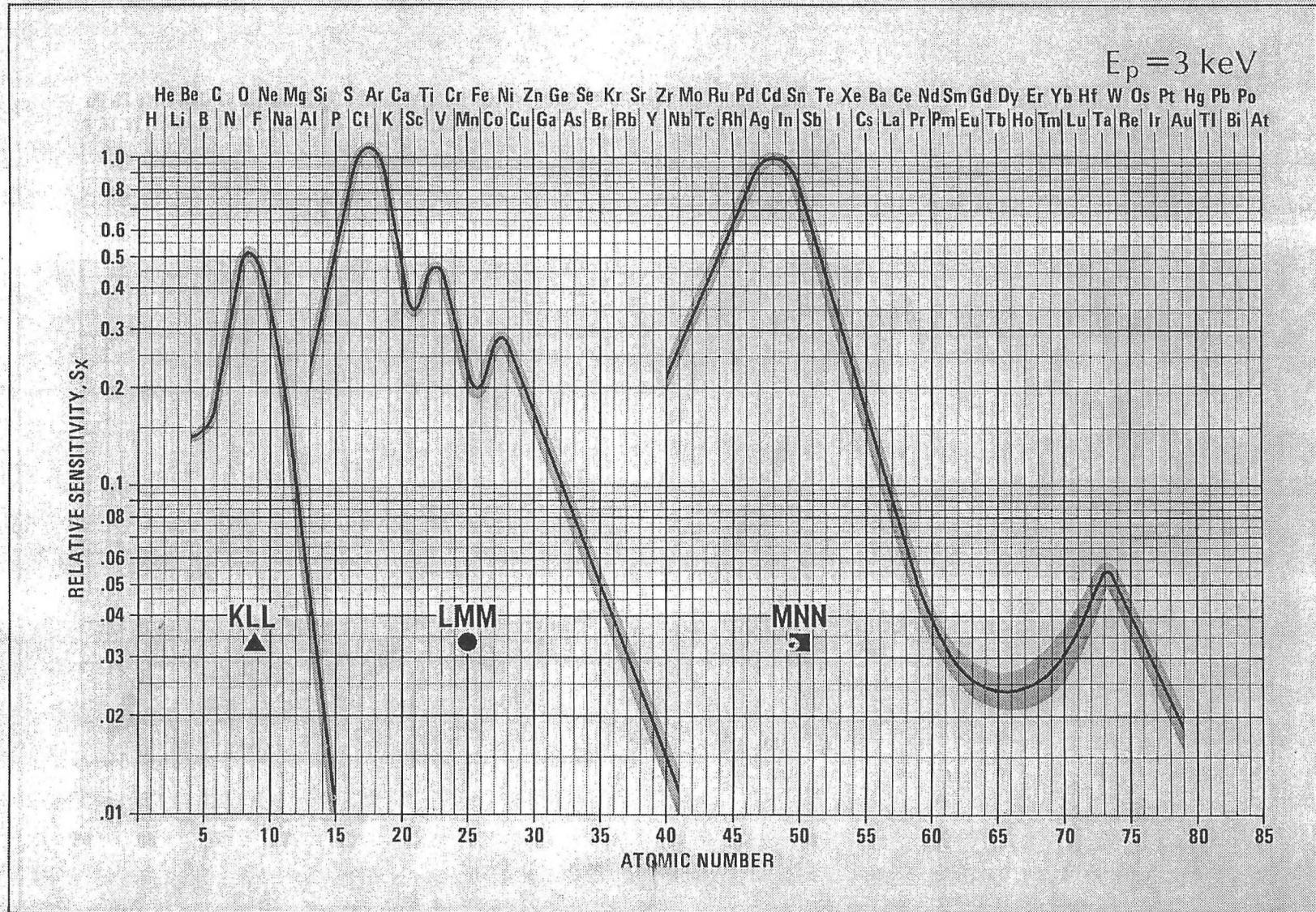
Tabla V. Estructuras cristalinas de los materiales implicados en este trabajo.

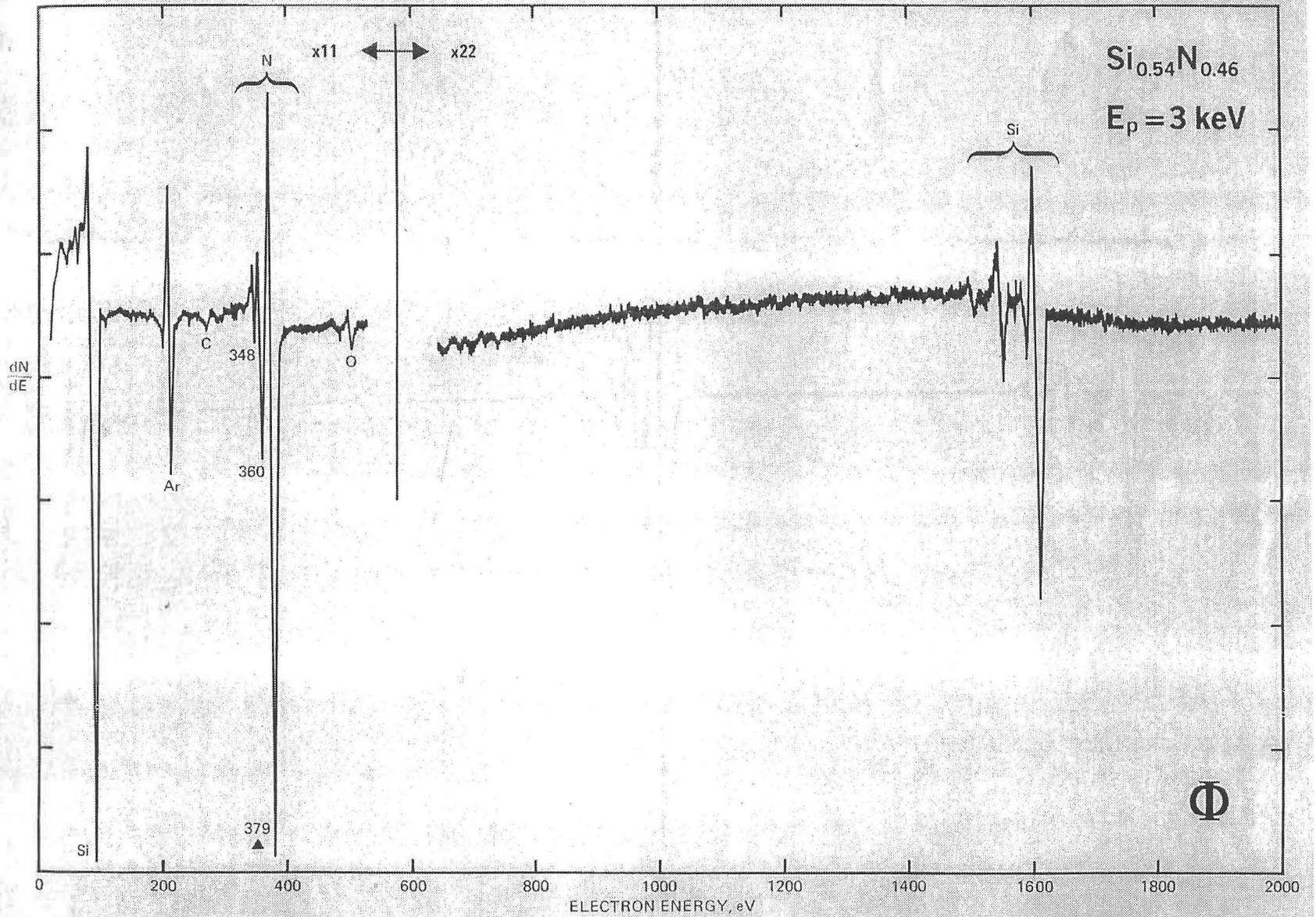
Material	Grupo espacial	Constante de red (nm)	Posiciones atómicas relativas
Diamante	Fd3m (227)	a= 0.356	C: (0; 0; 0) y (¼; ¼; ¼)
Grafito	P6 <sub>3</sub> mc (186)	a=0.247 c=0.672	C: (0; 0; 0) y (⅔; ⅓; ½)
TiN	Fm $\bar{3}$ m (225)	a=0.424	Ti: (0; 0; 0) N: (½; ½; ½)
Si	Fd3m (227)	a=0.541	Si: (0; 0; 0) y (¼; ¼; ¼)

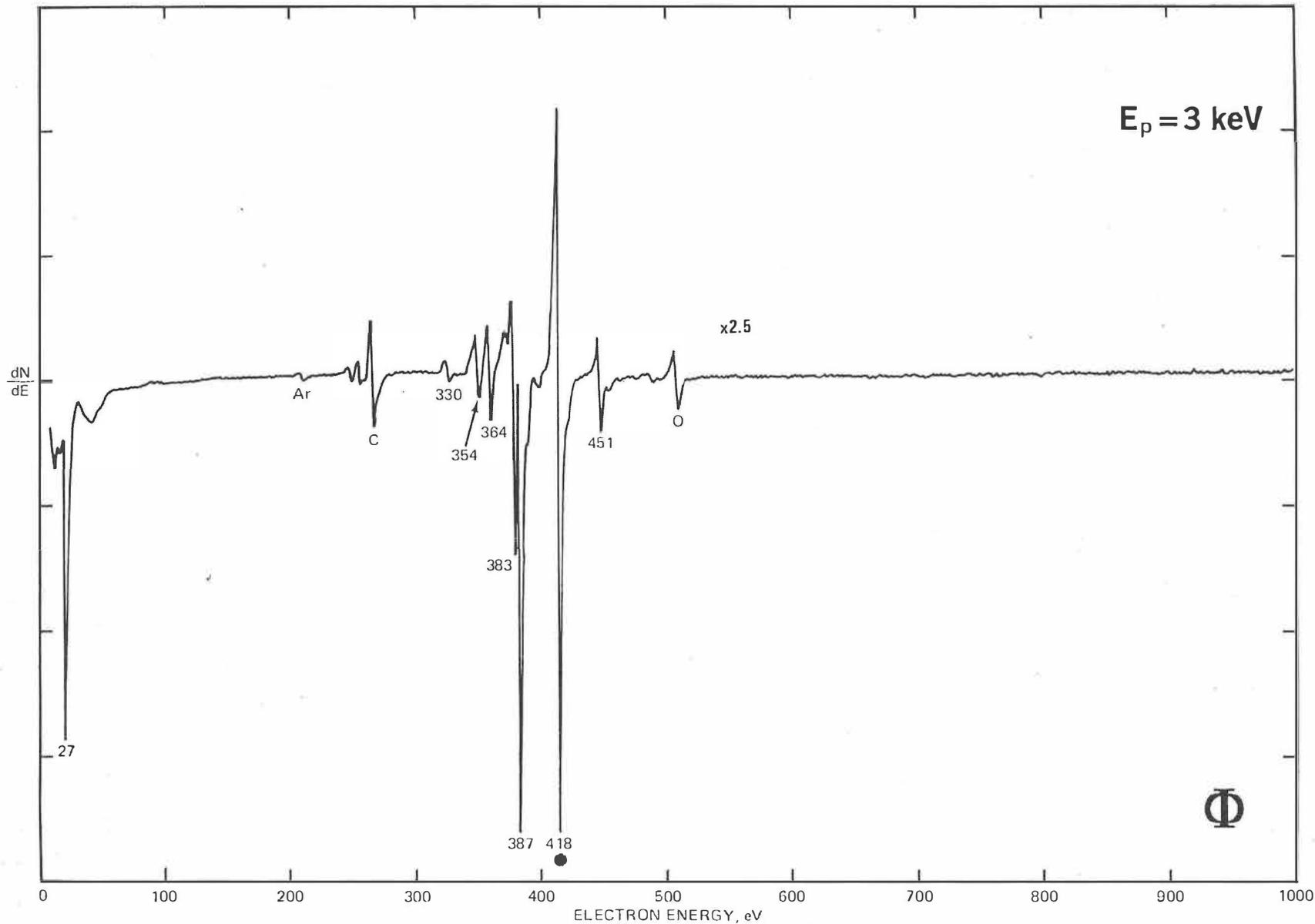
# 3. Chart of Principal Auger Electron Energies



# Relative Auger Sensitivities of the Elements







C	2θ	Int	h	k	l
Carbon	43.914	100	1	1	1
	75.298	25	2	2	0
	91.491	16	3	1	1
Diamond	119.514	8	4	0	0
	140.575	16	3	3	1

Rad.: CuKα1 λ: 1.5405 Filter: Ni Beta d-sp:  
 Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.:  
 Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, II, 5 (1953)

Sys.: Cubic S.G.: Fd3m (227)  
 a: 3.5667 b: c: A: C:  
 α: β: γ: Z: 8 mp:  
 Ref: Ibid.

Dx: 3.517 Dm: 3.511 SS/FOM: F<sub>5</sub> = 73(.0115, 6)

εα: ηωβ: 2.4195 εγ: Sign: 2V:

Ref: Ibid.

Color: Colorless

Pattern taken at 26 C. Specimen was an industrial abrasive powder.

CAS #: 7782-40-3. C type. Diamond group. Also called: borl.

PSC: cF8. To replace 1-1249. Mwt: 12.01. Volume[CD]: 45.37.

C	2 $\theta$	Int	h	k	l
Carbon	26.228	999*	0	0	2
	42.214	29	1	0	0
	44.365	138	1	0	1
Graphite	50.381	26	1	0	2
Rad.: CuK $\alpha$ 1 $\lambda$ : 1.54060 Filter:	53.974	50	0	0	4
	59.404	36	1	0	3
	70.804	6	1	0	4
	77.177	31	1	1	0
	83.167	48	1	1	2
	84.425	9	1	0	5
	85.793	7	0	0	6

Rad.: CuK $\alpha$ 1  $\lambda$ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated  
 S.G.: P6<sub>3</sub>mc (186)  
 a: 2.47 b: c: 6.79 A: C: 2.7490  
 $\alpha$ :  $\beta$ :  $\gamma$ : Z: 4 mp:

Ref: *ibid.*

Dx: 2.224 Dm: ICSD # : 031170

Peak height intensity. R-factor: 0.066. PSC: hP4. Mwt:  
 12.01. Volume[CD]: 35.88.

Si	2 $\theta$	Int	h	k	l
Silicon	28.444	999*	1	1	1
	47.305	551	2	2	0
	56.125	299	3	1	1
	58.859	1	2	2	2
	69.133	69	4	0	0
	76.380	96	3	3	1
	88.035	115	4	2	2

Rad.: CuK $\alpha$ 1  $\lambda$ : 1.54060 Filler: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 4.55

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

Ref: Bond, W.L., Kaiser, W., J. Phys. Chem. Solids, 16, 44 (1960)

Sys.: Cubic S.G.: Fd3m (227)  
 a: 5.43071(1) b: c: A: C:  
 $\alpha$ :  $\beta$ :  $\gamma$ : Z: 8 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 2.329 Dm: ICSD // : 029287

Peak height intensity. R-factor: 0.054. PSC: cF8. Mwt:  
 28.09. Volume[CD]: 160.17.

TiN	2θ	Int	h	k	l
Titanium Nitride	36.663	72	1	1	1
	42.597	100	2	0	0
	61.814	45	2	2	0
Osbornite, syn	74.070	19	3	1	1
	77.964	12	2	2	2
Rad.: CuKα1 λ: 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	93.172	5	4	0	0
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/Icor.:	104.677	6	3	3	1
	108.611	14	4	2	0
Ref: Wong-Ng, W., McMurdie, H., Paretzkin, B., Hubbard, C., Dragoo, A., NBS, Gaithersburg, MD, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1987)	125.678	12	4	2	2
	141.320	7	5	1	1

Sys.: Cubic S.G.: Fm3m (225)  
a: 4.24173(12) b: c: A: C:  
α: β: γ: Z: 4 mp:

Ref: Wong-Ng, W et al., Powder Diffraction, 2, 200 (1987)

Dx: 5.388 Dm: SS/FOM: F<sub>10</sub> = 176(.0057, 10)

Color: Dark greenish brown

Peak height intensity. The mean temperature of data collection was 26.2 C. The sample was obtained from City Chemical Corporation, NY, USA. CAS #: 12033-66-8. No impurity found by SEM with Energy Dispersive Spectrometer (EDS). The structure was determined by Christensen (1). Cl Na type. Halite group, periclase subgroup. Silicon used as an internal stand. PSC: cF8. To replace 6-642 (2). Mwt: 61.91. Volume[CD]: 76.32.