TESIS DEFENDIDA POR

Karla Paola Valdez Núñez

Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ

Dr. Wencel De La Cruz Hernández

Director del Comité

Dr. David Salazar Miranda

Miembro del Comité

Dr. Mario Farías Sánchez

Miembro del Comité

Dr. Laura Viana Castrillón

Coordinador del programa de posgrado en Física de materiales

Dr. David Hilario Covarrubias Rosales

Director de Estudios de posgrado

Septiembre de 2009

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR DE ENSENADA

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS EN FÍSICA DE MATERIALES

CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE NITRURO DE TÁNTALO SINTETIZADAS POR ABLACIÓN LÁSER

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta:

KARLA PAOLA VALDEZ NÚÑEZ

Ensenada, Baja California, México, septiembre 2009.

RESUMEN de la tesis de Karla Paola Valdez Núñez**,** presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS en Física de materiales con orientación en físicoquímica. Ensenada, Baja California. Septiembre de 2009.

CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE NITRURO DE TÁNTALO SINTETIZADAS POR ABLACIÓN LÁSER

Resumen aprobado por: _____

Dr. Wencel De La Cruz Hernández

Director de Tesis

El nitruro de tántalo es un material que presenta propiedades mecánicas y térmicas muy interesantes, lo cual lo hace muy atractivo para aplicaciones tecnológicas en la industria electrónica y de herramienta. En este trabajo se estudió la formación de nitruro de tántalo sintetizado por medio de la técnica de ablación de láser pulsado. El objetivo de este trabajo fue encontrar las condiciones experimentales que permitan depositar películas delgadas de nitruro de tántalo con altos valores de dureza y encontrar la relación de esta propiedad con la estequiometría de las películas, las propiedades morfológicas y estructurales. Durante el desarrollo de este proyecto de tesis, se estudió la composición química en función de parámetros de depósitos tales como: la fluencia del láser, la temperatura del sustrato, la presión de nitrógeno en el sistema de depósito, la orientación cristalográfica y el grosor de las películas, entre otros.

Las caracterizaciones que se realizaron son de cuatro tipos: fisicoquímica, morfológica, estructural y mecánica. El primer tipo de caracterización se realizó de manera *in situ* mediante espectroscopía de fotoelectones de rayos X y espectroscopía de electrones Auger con el objetivo de obtener información de la composición química. Se sintetizaron dos estequiometrias, la de TaN y la de Ta_2N. El resto de las caracterizaciones se realizaron de manera *ex situ*, las cuales comprendieron principalmente: difracción de rayos X para obtener información de la estructura cristalina para TaN y Ta_2N, ambas mostraron fase hexagonal; microscopia electrónica de barrido para estudiar su morfología, la cual fue relativamente uniforme y; nanoindentación, que reveló sus propiedades mecánicas, destacando durezas con intervalos de 22.3 a 33.9 GPa, y módulo de elasticidad de 285 a 379 GPa. Cabe resaltar que las películas con altos valores de dureza y módulo de Young se obtuvieron cuando los depósitos presentaban la estequiometría TaN y una esructura cristalina definida, para tal fin se tuvieron que realizar los depósitos a una presión de 40 mTorr de N_2 durante el crecimiento y una temperatura de sustrato igual a 600 °C.

Palabras Clave: Ablación láser, nitruro de tántalo, nanoindentación.

ABSTRACT of the thesis presented by Karla Paola Valdez Núñez as a partial requirement to obtain the MASTER OF SCIENCE degree in Physics of Materials. Ensenada, Baja California, september 2009.

Tantalum nitrate is a material with promising technological applications due to interesting mechanical and thermal applications. This work consists of a study on the nature of tantalum nitrate synthesized by pulsed laser ablation technique. The objective of this study is to determine the experimental conditions which result in tantalum nitrate deposits with strong mechanical properties and determine the relation between these properties and the film composition stoichiometry, morphological properties and structure. In this thesis a study on the relationship between chemical composition and deposit parameters such as laser fluence, substrate temperature, nitrogen pressure in the deposit system, crystallographic orientation and film thickness, among others, is carried out.

The characterizations carried out are of four types: physic-chemical, morphological, structural and mechanical. The first type of characterization was realized in situ by XPS and Auger electron spectroscopy, in order to obtain information on the chemical composition. Two stoichiometri composition were obtained, TaN and Ta_2N. The rest of the characterizations, which were carried out ex situ, are mainly X-ray diffraction to determine crystalline structure, SEM to study film morphology and nanoindentation to study mechanical properties. Both, TaN and Ta_2N, showed a hexagonal crystalline phase, uniform surface morphology, and mechanical hardness in an interval of 22.3 to 33.9 GPa and elasticity modulus of 285 to 379 GPa. The mechanical properties were TaN films with good crystallographic quality, by depositing at a 40mTorr N_2 pressure and a substrate temperature of 600 °C.

Keywords: Pulsed laser deposition, tantalum nitride, nanoindentation.

DEDICATORIA

A Dios por bendecirme todos los días y porque nada es casualidad.

A mis padres Ramón y Alma, y a mi hermana Almita porque no pude haber nacido y crecido en una familia mejor, los amo mucho.

A mi amigo y compañero de vida Naún por brindarme la oportunidad de compartir mi vida contigo, te amo.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, Ramón y Alma por su apoyo incondicional.

A mi hermana Almita por transmitirme su alegría y darme ánimos en todo momento.

A Naún por motivarme a enfrentarme a retos nuevos y correr conmigo para superarlos.

A las familias Valdez y Núñez por sentirse orgullosos de mí y porque siempre me han dado palabras de aliento.

A una gran maestra que tiene todo mi respeto y admiración, y que gracias a su pasión por la ciencia me ha motivado a cumplir uno más de mis sueños, gracias tía Cande.

A mi mamá María y mi papá Ramón, me gustaría tanto que vieran un logro más en mi vida, siempre me acuerdo de ustedes y los tengo en mi corazón, gracias por cuidarme.

Al Dr. Wencel de la Cruz por su paciencia, y por creer en mí.

Al Dr. Fernando Rojas por confiar en mí en el momento más importante de mi maestría, y porque sin su apoyo no estaría escribiendo estas líneas.

Al Dr. Juan Muñoz Saldaña por su apoyo en la medición de propiedades mecánicas.

A todos mis amigos y compañeros, aunque algunos están lejos, gracias por darme su cariño, amistad y respeto.

A Alex Tiznado, Ana Patrón, Eloisa Aparicio, Eric Flores, Enrique Sámano, Fabián Alonso, Georgina Navarrete, Gerardo Soto, Guadalupe Moreno, Israel Gradilla, Javier Dávalos, Juan Antonio Díaz, Juan Peralta, Jorge Palomares, Margot Sainz, Mario Farías por su apoyo técnico y, a Carlos Gallardo, David Cervantes, Fabio Chalé, Felipe Castillón, Felipe Ramirez, Gustavo Hirata, Isabel Ponce, Josefina Alvarado Rivera, Juan Manuel Alvarado Orozco, Lizbeth Prieto , Nina Bogdanchikova, Oscar Edel, Philipe Robin por sus valiosos comentarios.

A Citlali Romero, Dolores Sarracino, Ivonne Best y Norma Fuentes por su amistad y apoyo administrativo.

Al Centro de Investigación Científica de Educación Superior de Ensenada y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología-UNAM por brindarme la oportunidad de desarrollarme profesionalmente.

A CONACYT por otorgarme el apoyo de la beca de maestría.

A los proyectos CONACYT 50203 y DGAPA IN107508.

CONTENIDO

I. Introducción 1

I. 1. Antecedentes 1

I. 2. Hipótesis de investigación 8

I. 3. Objetivos 9

I. 3. 1. Objetivos específicos 9

II. Técnicas y procedimientos experimentales 10

II.1. Depósitos por ablación de láser pulsado 10

II.1. 1. Equipo utilizado para la síntesis 10

II. 2. Preparación de blancos y sustratos 12

II. 3. Crecimiento de las películas 14

II. 4. Caracterización 14

II. 4. 1. Caracterización *in situ* 14

II. 4. 1. 1. Principio de la espectroscopia de fotoelectrón de rayos X 14

II. 4. 1. 2. Principio de la espectroscopía electrónica Auger 17

II. 4. 2. Caracterización *ex situ* 18

II. 4. 2. 1. Microscopía electrónica de barrido 19

II. 4. 2. 2. Difracción de rayos X 20

II. 4. 2. 3. Perfiles de concentración 22

II. 4. 2. 4. Perfilometría mecánica 23

II. 4. 2. 5. Propiedades mecánicas 23

II. 4. 2. 5. 1. Dureza 24

II. 4. 2. 5. 2. Módulo de elasticidad o módulo de Young 28

III.- Resultados y discusiones 32

III. 1. Espectroscopia de fotoelectrón de rayos X 32

III. 2. Espectroscopía electrónica Auger 40

III. 3. Microscopía electrónica de barrido 46

III. 4. Difracción de rayos X 49

III. 5. Perfiles de concentración 54

III. 6. Perfilometría 58

III. 7. Dureza 59

III. 8. Módulo de Young 68

IV. Conclusiones 69

V. Bibliografía 71

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1.	Configuración esquemática del blanco utilizado para los depósitos de la superred de TaN/TiN por Wang *et al*. (2003). Las flechas indican la rotación del blanco y la dirección de la radiación laser.	4
2.	Fotografía que muestra el sistema Riber LDM-32.	11
3.	Fotografía que muestra las partes básicas que conforman la cámara de crecimiento del sistema Riber LDM-32.	12
4.	Fotografías de (a) muestra de sustrato de silicio, (b) muestra de sustrato de acero inoxidable, después de su limpieza.	13
5.	Esquema del procedimiento para el pulido y limpieza de los sustratos de acero inoxidable.	13
6.	Diagrama que muestra el efecto físico del proceso de la técnica XPS. El nivel de vacío representa el nivel al cual el electrón no se encuentra enlazado al átomo. En la parte de abajo, BE representa la energía de enlace del electrón, *hv* representa la energía del fotón incidente y KE es la energía cinética asociada al electrón expulsado.	15
7.	Diagrama de la transición Auger del tipo KMN.	18
8.	Fotografía del microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5300.	20
9.	Dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal, en donde la desviación (2θ) puede producir interferencia constructiva (figura izquierda) o destructiva (figura derecha).	21
10.	Fotografía del equipo de rayos X Philips X'Pert-MED.	22
11.	Esquema de un corte transversal de la indentación, durante y después de la descarga.	28
12.	Esquema de un hilo metálico sometido a un esfuerzo de tensión.	29

LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura		Página
13.	Esfuerzo en función de la deformación unitaria para un metal.	30
14.	Espectro típico de XPS de baja resolución para la muestra de TaN crecida sobre silicio.	32
15.	Espectro XPS de alta resolución para el doblete Ta 4f de la muestra de TaN depositada sobre silicio a 40 mTorr de N_2 y a temperatura ambiente.	33
16.	Espectro XPS de alta resolución para el pico N 1s de la muestra de TaN depositada sobre silicio a 40 mTorr de N_2 y a temperatura ambiente.	33
17.	Espectro XPS de baja resolución en energía cinética de la muestra de TaN depositada sobre silicio a temperatura ambiente.	41
18.	Espectro XPS derivado de la muestra TaN depositada sobre silicio a temperatura ambiente.	42
19.	Espectro AES derivado de TaN depositado a una temperatura de 600 °C sobre: (a) silicio y (b) acero inoxidable.	43
20.	Espectro AES derivado de Ta_2N depositado a una temperatura ambiente sobre: (a) silicio y (b) acero inoxidable.	44
21.	Imagen de SEM de la muestra de Ta puro depositada sobre silicio a temperatura ambiente, con el blanco localizado en el punto focal de la lente de enfoque del láser.	47
22.	Imagen de SEM de la muestra de TaN depositada sobre silicio a 40 mTorr de N_2 y temperatura de 600 °C, distancia de desenfoque de la lente de 1.5 cm.	47
23.	Imagen de SEM, muestra de TaN depositada sobre acero a 40 mTorr de N_2 y temperatura de 600 °C, distancia de desenfoque de la lente de 1.5 cm.	48
24.	Imagen de SEM de la muestra de Ta_2N depositada sobre acero a 1 mTorr de N_2 y a temperatura de 600 °C, distancia de desenfoque de la lente de 1.5 cm.	48

LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura		Página
25.	Difractogramas de rayos X de la muestra de Ta depositada sobre silicio: (a) simulado y (b) experimental.	49
26.	Simulación de un difractograma de rayos X para una muestra con estequiometría TaN (a), comparado con las muestras depositadas sobre silicio a las siguientes temperaturas de sustrato: (b) temperatura ambiente, (c) 200 °C, (d) 400 °C y (d) 600 °C.	50
27.	Simulación de un difractograma de rayos X para una muestra con estequiometría Ta_2N (a), comparado con las muestras depositadas sobre silicio a las siguientes temperaturas de sustrato: (b) temperatura ambiente, (c) 200 °C, (d) 400 °C y (d) 600 °C.	51
28.	Simulación de un difractograma de rayos X para una muestra con estequiometría TaN (a), comparado con las muestras depositadas sobre acero inoxidable a las siguientes temperaturas de sustrato: (b) temperatura ambiente, (c) 300 °C, (d) 600 °C.	52
29.	Simulación de un difractograma de rayos X para una muestra con estequiometría Ta_2N (a), comparado con las muestras depositadas sobre acero inoxidable a las siguientes temperaturas de sustrato: (b) temperatura ambiente, (c) 300 °C, (d) 600 °C.	53
30.	Espectro típico de AES antes de realizar el perfil de concentración.	55
31.	Perfil de concentración en % atómico *vs.* profundidad (nm) de la película de TaN depositada sobre silicio a temperatura ambiente, mostrando las señales de C, O, Ta, N y Si.	55
32.	Perfil de concentración en % atómico *vs.* profundidad (nm) de TaN depositada sobre silicio a temperatura de 600 °C, mostrando las señales de C, O, Ta, N y Si.	56
33.	Perfil de concentración en % atómico *vs.* profundidad (nm) de Ta_2N depositada sobre silicio a temperatura ambiente, mostrando las señales de C, O, Ta, N y Si.	56

LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura		Página
34.	Perfil de concentración en % atómico v*s.* profundidad (nm) de Ta_2N depositada sobre silicio a temperatura de 600 °C, mostrando las señales de C, O, Ta, N y Si.	57
35.	Espectro típico de AES después de realizar el perfil de concentración de una película depositada sobre silicio.	57
36.	Perfil de los cráteres dejados por la erosión de iones argón en la muestra TaN depositada sobre silicio a las siguientes temperaturas de sustrato: (a) temperatura ambiente, (b) 600 °C. El perfil (a) muestra un grosor de 600 nm, mientras que el perfil de (b) muestra un grosor aproximado de 530 nm.	59
37.	Imágenes de la topografía de las muestras de TaN depositadas a temperatura ambiente sobre: (a) silicio y (b) acero inoxidable (con huellas dejadas por el indentador). El recuadro muestra un acercamiento de la imagen.	60
38.	Imágenes de la topografía de las muestras Ta_2N depositadas a temperatura ambiente sobre: (a) silicio (con huellas dejadas por el indentador y algunas irregularidades debidas a la adquisición de la imagen) y (b) acero inoxidable, donde el recuadro muestra un acercamiento de la imagen.	61
39.	Curvas de carga y descarga de la muestra de TaN depositada a temperatura de 600°C.	62
40.	Curvas de carga y descarga de la muestra de Ta_2N depositada a temperatura de 600°C.	63
41.	Ajuste Korsunsky de la muestra de TaN depositada a temperatura ambiente. Los triángulos representan la dureza del silicio, los círculos a la dureza de los depósitos y la línea continua al ajuste Korsunsky.	64
42.	Ajuste Korsunsky de la muestra de TaN depositada a 600 °C. Los triángulos representan la dureza del silicio, los círculos a la dureza de los depósitos y la línea continua al ajuste Korsunsky.	64

LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura		Página
43.	Korsunsky de la muestra de Ta_2N depositada a temperatura ambiente. Los triángulos representan la dureza del silicio, los círculos a la dureza de los depósitos y la línea continua al ajuste Korsunsky.	65
44.	Ajuste Korsunsky de la muestra Ta_2N a temperatura de 600 °C. Los triángulos representan la dureza del silicio, los círculos a la dureza de los depósitos y la línea continua al ajuste Korsunsky.	65
45.	Curva de carga y descarga típica de las muestras crecidas sobre acero inoxidable.	67
46.	Gráfico de dureza (H) v*s.* desplazamiento (hc) de la muestra TaN depositada sobre acero a temperatura ambiente	67

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
I.	Posiciones de los picos de N 1s y Ta 4f obtenidos de forma experimental y reportados en la literatura.	34
II.	Condiciones de crecimiento de las películas sintetizadas sobre silicio, los porcentajes de Ta y N calculados y su correspondiente estequiometría.	38
III.	Temperatura de sustrato, porcentajes de los elementos presentes y la estequiometría calculada mediante los espectros XPS de las películas sintetizadas sobre silicio a 40 mTorr de N_2.	38
IV.	Temperatura de sustrato, porcentajes de Ta y N, así como la estequiometría calculada por medio de los espectros de XPS de las películas sintetizadas sobre silicio a 1 mTorr de N_2.	39
V.	Presión de N_2 en las películas sintetizadas sobre silicio a 600 °C, así como los porcentajes de Ta y N con sus respectivas estequiometrias.	39
VI.	Condiciones de crecimiento (presión de N_2 y temperatura) de las películas sintetizadas sobre acero, sus respectivos porcentajes atómicos y la estequiometría calculada por medio de espectros XPS.	40
VII.	Posiciones de los picos Auger en energía cinética para el Ta, N y O, encontrados para las muestras más representativas.	45
VIII.	Porcentajes de Ta y N calculados a partir de los espectros AES en las muestras más representativas.	46
IX.	Cargas aplicadas y valores de dureza para las muestras de mayor interés en este trabajo.	66
X	Módulo de Young reducido y módulo de Young de las películas depositadas sobre silicio.	68

I. INTRODUCCIÓN

I. 1. Antecedentes

Los carburos y nitruros de metales de transición tienen características físicas típicas de las cerámicas y propiedades electrónicas similares a los metales. La gran solidez y durabilidad de estos materiales han sido tradicionalmente usadas en condiciones extremas de temperatura y presión, por ejemplo, en la punta de los cohetes y en puntas de brocas para taladros. La dureza le ha dado aplicaciones en herramientas de corte, puntas de zapatos para golf y llantas para la nieve. En aleaciones ferrosas, estos materiales son los componentes responsables de la resistencia del acero. También tienen interesantes propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas, que han permitido su uso en la fabricación de dispositivos electrónicos.

En lo relacionado a las propiedades físicas de los carburos y nitruros de los metales de transición, podemos mencionar sus altos valores de dureza, módulo de elasticidad y punto de fusión en relación a los metales de transición puros. Recordemos que la dureza es una medición de la resistencia que presenta un material a las deformaciones localizadas, el módulo de elasticidad es un parámetro que representa la resistencia a la tensión elástica y, el punto de fusión es la temperatura a la cual una sustancia pasa del estado sólido al estado líquido.

Por otro lado, es interesante mencionar que los enlaces de los carburos y nitruros surgen de la interacción de los orbitales *2s* y 2*p* del carbono o del nitrógeno, con los orbitales *d* del metal. Existe una controversia sobre los enlaces de estos compuestos en cuanto a la transferencia de electrones. Las mediciones físicas por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés de *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) y absorción de rayos en la cercanía de la estructura fina realizados por Chen *et al.* (1993), muestran que la carga negativa está concentrada alrededor del carbono y el nitrógeno.

En lo relacionado a la síntesis de los carburos y nitruros de metales de transición, podemos decir que los métodos de preparación se clasifican dentro de tres categorías, dependiendo de la forma y de la composición de los productos. Los métodos son básicamente para películas, materiales de baja área superficial y polvos.

En cuanto al crecimiento de películas delgadas de nitruros y carburos de metales de transición, los métodos más utilizados son los que se describen a continuación:

a) Depósito de vapor químico (CVD, por sus siglas en inglés de *Chemical Vapor Deposition*). Las películas son formadas por una reacción química de especies en fase gaseosa en la superficie caliente de un sustrato. Las capas producidas por CVD son aplicadas en la electrónica, herramientas, cogeneración de combustible e industrias aeroespaciales. Si el precursor utilizado es un metalorgánico, la técnica se llamará depósito de vapor químico por medio de metalorgánicos (MOCVD, por sus siglas en inglés de *Metal Organic Chemical Vapor Deposition*). Oyama *et al.* (1996) describen el uso de 28 precursores metalorgánicos para obtener TiC, TiN, VC y VN.

b) Depósito de vapor físico. Esta técnica se distingue de la CVD por la ausencia de reacción química en la superficie que libera ligandos u otros productos extraños durante la formación de la película. Los depósitos de vapor físico pueden ser resumidos como la condensación sobre una superficie de un gas con la misma composición de la película.

c) Métodos de plasma. Estos métodos son utilizados directamente en la síntesis de polvos finos o de películas. Los plasmas se producen en un gas a baja presión en un intervalo de 0.01-0.02 Pa. Las especies reactivas son generadas por impactos electrónicos e intervienen en las reacciones cuando están en fase gaseosa.

Por otro lado, los carburos y nitruros de metales de transición han sido producidos en formas diferentes a las de películas delgadas, tales como monocristales, partículas y polvos. Para tal fin, se han utilizado técnicas como el método de autopropagación (Merzhanov, 1972), de descomposición de haluros metálicos y de temperatura programada (Marchand *et al,* 1991), entre otras.

La técnica de ablación de láser pulsado (PLD, por sus siglas en inglés de *Pulsed Laser Deposition*) ha sido utilizada sólo para el depósito de películas delgadas (Miller, 1991). Este proceso tiene muchas ventajas respecto a otras técnicas de depósito convencionales, como la rápida velocidad de crecimiento, la habilidad de evaporar congruentemente fuentes de multicomponentes y la producción de átomos, moléculas, iones y cúmulos con alta energía que realza la producción de películas epitaxiales. PLD ha sido usada para la producción de películas dieléctricas, ferroeléctricas, piezoeléctricas, capas semiconductoras, superredes y, más recientemente, para la producción de superconductores de alta temperatura.

Dentro del grupo de nitruros de metales de transición, vale la pena resaltar al nitruro de tántalo (TaN), ya que es un buen candidato para ser utilizado como barrera de difusión por resistir altas temperaturas. Actualmente se piensa que este nitruro puede evitar la difusión de cobre sobre silicio. En la tecnología a base de silicio, se sabe que el cobre se difunde dentro de las capas de Si o SiO_2 durante estos procesos, por lo que esto origina un problema que puede ser solucionado empleando barreras de difusión entre la capa de cobre y el sustrato de silicio. Además, el TaN es usado en condiciones extremas de presión y temperatura por la gran dureza que presenta, así como en herramientas de corte gracias a dicha propiedad.

Otra de las cualidades que presenta el nitruro de tántalo son sus propiedades mecánicas y estructurales. Estas propiedades han permitido proponer al nitruro de tántalo como una de las capas en la formación de superredes, junto al nitruro de titanio. Las superredes son formadas con el fin de obtener materiales superduros.

Por lo anterior, este trabajo de tesis está enfocado a la síntesis de películas delgadas de TaN por PLD. A continuación se mostrarán los antecedentes relacionados con este tema.

La técnica de ablación láser ha sido utilizada por muchos grupos de investigación, para la síntesis de nitruros de metales de transición, y en particular, para el nitruro de tántalo. Entre los trabajos reportados en la literatura se encuentra el de Kawasaki *et al.* (2001), quienes utilizaron la técnica de PLD con un láser pulsado de Nd:YAG para realizar los depósitos. En este trabajo se investigó el mecanismo de crecimiento de las películas TaN depositadas sobre sustratos de silicio, mostrando que las propiedades de estas películas tienen una fuerte dependencia con la temperatura del sustrato y la presión de nitrógeno a la cual se realizó el depósito. Otro grupo que trabajó con el método de PLD son Soto *et al.* (2004), quienes sintetizaron películas delgadas que contienen nitrógeno, partiendo de la ablación de blancos que contienen el elemento metálico del que se desea tener en la película y una atmósfera de nitrógeno en la cámara de crecimiento. Este grupo de investigadores mostró que la técnica de PLD es una herramienta útil para la síntesis de estos materiales. También se encuentra reportado el trabajo de Wang *et al.* (2003), quienes depositaron estructuras de superredes epitaxiales de TaN y TiN crecida sobre un sustrato de silicio utilizando la técnica de PLD. Para este experimento fue diseñado un blanco especial, el cual estaba formado por una combinación de TiN y TaN, tal como se ilustra en la figura 1; el blanco estaba rotando a una velocidad constante durante el crecimiento de tal forma que era posible manipular el grosor de cada capa del depósito.

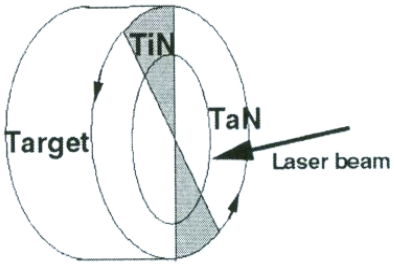

Figura 1. Configuración esquemática del blanco utilizado para los depósitos de la superred de TaN/TiN por Wang *et al*. (2003). Las flechas indican la rotación del blanco y la dirección de la radiación laser.

Otros equipos de investigadores han sintetizado películas delgadas de nitruro de tántalo, por distintos métodos. Entre estos trabajos se encuentran los de Maung *et al*. (2001), Tsukimoto *et al.* (2004), Zier *et al.* (2005) y Min Na *et al.* (2007) quienes realizaron depósitos de TaN por el método de pulverización catódica reactiva. Por otro lado, Lei *et al.* (2007) presentaron un método para la producción en masa de nanocristales de TaN mediante la técnica de descarga de arco de corriente directa. Así mismo, Li *et al.* (2007), depositaron películas delgadas de nitruro de tántalo sobre sustratos de acero inoxidable de la serie AISI 317L por la técnica de depósito de arco catódico.

En lo que respecta al estudio del nitruro de tántalo, se tiene gran interés por encontrar métodos óptimos para el crecimiento de películas delgadas de este material, ya que actualmente se utiliza en superredes para desarrollar tecnología optoelectrónica y el TaN/TiN es uno de los materiales más prometedores. Esta superred fue estudiada por Wang *et al.* (2003) debido a que el TaN ha llegado a ser un material prometedor como barrera de difusión para interconectores de cobre, ya que posee alta estabilidad térmica, estructura intersticial relativamente densa y baja difusión, factores que satisfacen los requerimientos de circuitos integrados de ultra gran escala. La razón del porqué se eligió TiN como el otro componente es porque posee buenas propiedades como barrera de difusión, baja resistividad eléctrica, además de ser un material bien establecido en la tecnología de procesos de fabricación de circuitos integrados. Trabajos como el reportado por Tsukimoto *et al.* (2004), Maung *et al*. (2001) y Min Na *et al.* (2007) tienen la finalidad de investigar la posible aplicación del TaN como barrera de difusión para el cobre. El trabajo de Maung *et al*. (2001) se enfocó en estudiar la estabilidad de barreras de difusión de películas delgadas de TaN con diferentes grosores, depositadas por el método de pulverización catódica sobre dióxido de silicio en la estructura multicapa Cu/TaN/SiO_2/Si. Estos investigadores encontraron que al aplicar un calentamiento a alta temperatura, el deterioro de las propiedades de la barrera de difusión se debe principalmente a la difusión del Ta hacia la capa de Cu. Estructuras menos comunes como la Ta_3N_5 y la TaON fueron estudiadas por Kerlau *et al.* (2004), donde las películas de Ta_3N_5 fueron investigadas por sus eficientes propiedades como barreras de difusión y el TaON porque al cambiar su gap de acuerdo a su

contenido de nitrógeno, modifica las propiedades eléctricas del material y estos cambios permiten aplicaciones como por ejemplo, sensores de gases.

Una de las caracterizaciones más utilizadas en el estudio de nitruros de tántalo es la de tipo estructural, entre los trabajos reportados en la literatura relacionados con esta caracterización se encuentra el de Kawasaki *et al.* (2001), quienes utilizaron la técnica de difracción de rayos X por ángulo rasante para determinar su estructura cristalina. Este reporte sugiere que en el método de síntesis de PLD, la fase de reacción en la pluma del plasma y la superficie del sustrato son importantes para la preparación de películas cristalinas de TaN. En el estudio reportado por Tsukimoto *et al.* (2004) se realizó la caracterización estructural mediante la técnica de la difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés de *X-Ray Diffraction*) y se muestra que las películas amorfas de TaN no presentan necesariamente buenas propiedades como barrera de difusión comparada con las películas cristalinas de TaN. Las muestras producidas por Wang *et al*. (2003) mostraron un crecimiento en fase cúbica para la fase TaN. Este reporte indica que la superred TaN/TiN presenta mejores resultados como barrera de difusión que el TaN o TiN por separado. De igual manera, Hsieh *et al*. (2006) estudiaron películas delgadas de TaN-Cu encontrando la fase TaN, donde comprobaron que la adición de Cu puede ser la causa de la formación de estructuras nanocristalinas de TaN o amorfas y que el recocido no afecta a la estructura de TaN encontrada, ya que, antes del recocido, los átomos de Cu son solamente atrapados, mientras que, después del recocido, algunos se convierten en partículas finas de Cu. Por otro lado, Li *et al.* (2007) mostraron la presencia de una estructura hexagonal de TaN con plano preferencial (300), cuando las películas de TaN son crecidas por el método de depósito por arco aplicándole un voltaje negativo al sustrato de 200 V, mientras que, si se le aplica un voltaje negativo de 50 V al sustrato, las películas resultan amorfas. En el trabajo de Lee *et al.* (2007) las películas de nitruro de tántalo depositadas presentaron la fase hexagonal de Ta_2N y una mezcla de fases hexagonal de Ta_2N y cúbica de TaN. Los investigadores Na *et al.* (2007) sintetizaron la estructura TaN y Ta_3N_5, enfocando su estudio a la obtención de multicapas de Ta/TaN y Ta/Ta_3N_5; entre los resultados más destacados de este trabajo señalan que de acuerdo a la cantidad de presión parcial de N_2 en

el depósito hay una tendencia estructural; bajas presiones parciales de N_2 favorecen la formación de una mezcla de fases de TaN hexagonal y TaN cúbico, mientras que la fase ortorrómbica se presenta en el Ta_3N_5. Mientras tanto, las investigaciones de Lei *et al.* (2007) muestran nanocristales de TaN de fase cúbica con tamaño de grano entre 5-10 nm, donde bajas presiones de N_2 favorecen la formación de esta fase cúbica metaestable.

Otro tipo de caracterizaciones ampliamente utilizadas son la XPS y la espectroscopía electrónica Auger (AES, por sus siglas en inglés de *Auger Electron Spectroscopy*), las cuales permiten conocer la composición química del material de estudio. Entre los trabajos que se enfocan en el estudio de nitruro de tántalo utilizando estas técnicas se encuentra el de Soto *et al.* (2004), quienes estudiaron el comportamiento de las señales en energía de enlace del estado 1s del N y del pico principal del metal; de igual manera el comportamiento de las señales Auger del nitrógeno y del metal para las distintas películas delgadas de nitruros depositadas, entre ellas la de TaN. Otros investigadores fueron Li *et al.* (2007) y Lei *et al.* (2007), quienes presentan las energías de enlace de acuerdo la posición de los picos de Ta 4f, lo que confirmó la existencia de enlaces Ta-N en las películas sintetizadas en su trabajo.

En lo relacionado a la caracterización morfológica de la superficie de películas delgadas de nitruro de tántalo, una técnica muy utilizada es la de miscroscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés de *Scanning Electron Microscopy*). En el trabajo de Kerlau *et al.* (2004) muestran que tanto las películas de Ta_3N_5 y TaON presentan buena homogeneidad en la superficie. Por otro lado, en el trabajo de An y Zhang (2005) se realizó la caracterización morfológica mediante microscopía de fuerza atómica; los resultados muestran que las capas de TiN/TaN tienen valores de rugosidad entre 0.66 nm y 5.56 nm.

Otros trabajos están enfocados al estudio de las propiedades mecánicas del nitruro de tántalo, donde la dureza y el módulo de Young son determinados aplicando el método desarrollado por Oliver y Pharr (1992), el cual consiste en realizar una indentación sobre la muestra de interés con una punta de diamante. Este método es conocido como nanoindentación (si la escala de desplazamiento está dada en nm). Entre estos trabajos de

propiedades mecánicas, se encuentra el de Lee *et al.* (2007), quienes depositaron las películas de nitruro de tántalo encontrando una variación de la microdureza de 28 hasta 70 GPa. Otro trabajo reportado en la literatura es el de An y Zhang (2005), quienes caracterizaron las propiedades mecánicas de sistemas de TiN/TaN mediante la técnica de nanoindentación. Los resultados de las propiedades mecánicas mostraron valores de dureza que oscilan entre 27.3 y 35.7 GPa y valores de módulo de Young entre 351.3 a 418.1 GPa. Este mismo par de investigadores en el 2007 añadieron resultados de propiedades tribológicas y desgaste mecánico a su estudio, utilizando pruebas de bola sobre disco y perfil de superficie en 3-D. En este trabajo de 2007, a diferencia del trabajo anterior de 2005, mostraron que los periodos de modulación (grosores de la bicapa) afectan los valores de dureza y que la resistencia al desgaste fue mejor para TiN/TaN comparándola con la fase amorfa del TiN. De igual manera, Wang *et al*. (2003) enfocaron su estudio a las propiedades mecánicas de la superred de TaN/TiN, registrando un valor de dureza de 26 GPa. Por otro lado, Hsieh *et al*. (2006) estudiaron los valores de dureza y módulo de Young de nanocompositos de TaN-Cu, encontrando que las propiedades mecánicas de este tipo de material depende del Cu y el N contenido en el sistema, así como de la orientación preferencial del TaN y el recocido aplicado. En este trabajo, las mediciones de dureza se realizaron utilizando un nanoindentador, encontrando un valor máximo de 32 GPa.

I. 2. Hipótesis de investigación

Debido a estos antecedentes, se propone la siguiente hipótesis de investigación para este trabajo de tesis:

La técnica de ablación láser permite obtener películas de nitruro de tántalo con alta calidad cristalográfica. La concentración de nitrógeno y la temperatura del sustrato durante el depósito influyen en las propiedades de las películas de nitruro de tántalo, además, cualquier variación de estos dos parámetros influirán notablemente en las propiedades de dureza de las películas.

I. 3. Objetivos

El objetivo de este trabajo es encontrar las condiciones experimentales que permitan depositar películas delgadas con fases estables de nitruro de tántalo por la técnica de ablación láser y encontrar la relación entre la estequiometría de las películas y las propiedades morfológicas, estructurales y mecánicas.

I. 3. 1. Objetivos específicos:

1. Encontrar las condiciones experimentales a las cuales se deben de realizar los depósitos de nitruro de tántalo por ablación láser para obtener fases estables de dicho material.

2. Determinar las propiedades mecánicas de las películas delgadas de nitruro de tántalo, esencialmente la dureza y el módulo de Young.

3. Estudiar el efecto que ejercen los parámetros de crecimiento tales como la presión de N_2 en el sistema y la temperatura del sustrato respecto a la composición, morfología, estructura cristalina y propiedades mecánicas de las películas sintetizadas.

4. Correlacionar la composición química de las películas con sus propiedades morfológicas, estructurales y mecánicas.

II. TÉCNICAS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

II.1. Depósitos por ablación de láser pulsado

El proceso de ablación láser consiste en que un material en bulto es vaporizado en su superficie por el pulso de un láser. En ocasiones se realiza la vaporización en una atmósfera gaseosa de tal forma que el gas reaccione con el material evaporado formando un compuesto y, subsecuentemente, el vapor es condensado sobre un sustrato para producir una película. El proceso de producción de películas delgadas por el método PLD ocurre en tres pasos:

1) Absorción de fotones y ablación sobre la superficie del blanco.
2) El transporte y reacción de la fase gaseosa del material ablado, que se conoce como pluma de ablación.
3) Condensación y crecimiento del material sobre el sustrato.

Por la dificultad del monitoreo en tiempo real del proceso de ablación, muchos estudios se han concentrado en la pluma de ablación, esto con el fin de tener información de lo que sucede en los pasos que se llevan a cabo en el proceso. Para fines de diagnóstico, se han aplicado con cierto éxito diferentes espectroscopias ópticas; aunado a esto, se encuentran las técnicas de espectrometría de masas que han sido usadas buscando un mejor entendimiento del evento de ablación.

La técnica de ablación láser presenta algunas ventajas sobre las técnicas tradicionales de depósito de películas delgadas, entre ellas tenemos: amplio intervalo de condiciones de depósito, amplia selección de materiales, alta velocidad de depósito y el control del crecimiento de las películas a escala atómica.

II.1. 1. Equipo utilizado para la síntesis

La técnica de ablación láser se encuentra disponible en un sistema Riber LDM-32 (ver figura 2) que se tiene en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología. El sistema consta de

tres cámaras de ultra alto vacío, interconectadas entre sí y separadas cada una por válvulas de compuerta. Estas cámaras se encuentran intercomunicadas por medio de una barra transportadora que permite el traspaso de las muestras de una cámara a otra. Cada cámara tiene su propio sistema de ultra alto vacío mediante bomba iónica acompañada de una bomba sublimadora de titanio y su propio medidor de vacío. La cámara de crecimiento (ver figura 3) cuenta con técnicas de caracterización estructural y óptica en tiempo real, tales como la reflexión de electrones de alta energía y elipsometría. En la figura 4 se pueden observar los diferentes aditamentos básicos que se utilizaron para la síntesis de nitruro de tántalo, tales como la válvula micrométrica para la introducción de gases, lente de enfoque del láser sobre el blanco, motores giratorios, entre otros. La ablación se llevó a cabo mediante un láser pulsado de excímero Lambda Physik LEXTRA 210 de KrF con una longitud de onda de 248 nm, energía máxima de 1 joule, una duración del pulso de 20 ns y frecuencia máxima de repetición de 100 Hz.

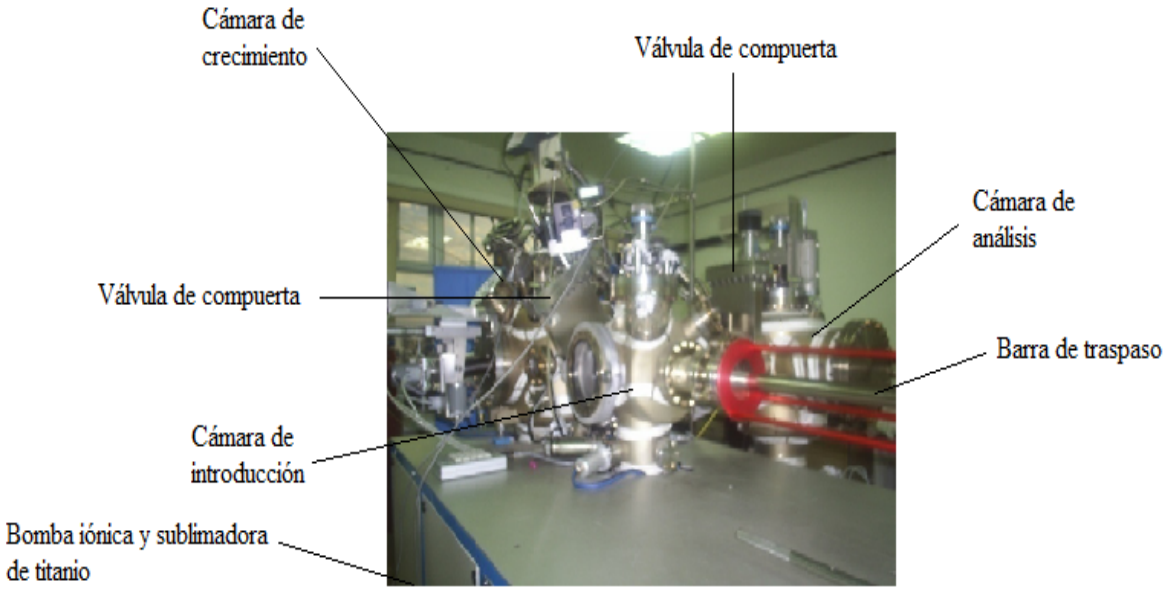

Figura 2. Fotografía que muestra el sistema Riber LDM-32.

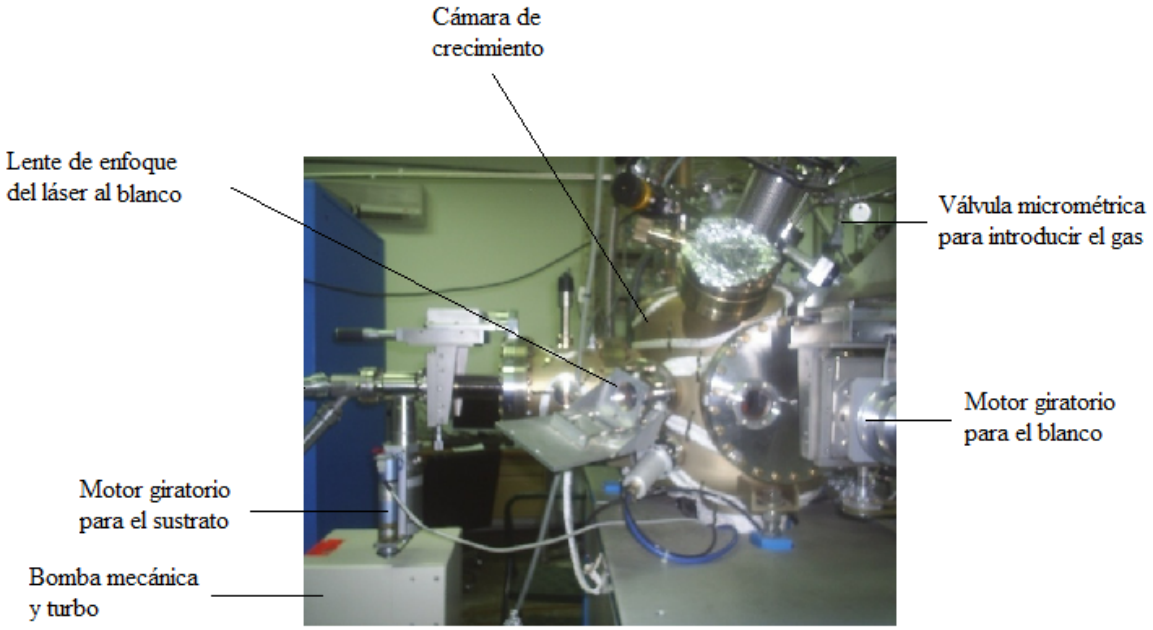

Figura 3. Fotografía que muestra las partes básicas que conforman la cámara de crecimiento del sistema Riber LDM-32.

II. 2. Preparación de blancos y sustratos

Los depósitos de nitruro de tántalo se realizaron sobre sustratos de silicio (111) y de acero inoxidable; el blanco utilizado fue de tántalo con una pureza del 99.9% y 2 pulgadas de diámetro. Todos estos fueron obtenidos comercialmente; los sustratos de silicio (ver figura 4) se compraron en University Wafer, el blanco de tántalo en Target Materials. Antes de colocar los sustratos en la cámara de introducción, éstos fueron limpiados de la siguiente manera: los sustratos de silicio se limpiaron con acetona y aire comprimido y para la limpieza de los sustratos de acero inoxidable se siguió el procedimiento que se muestra en la figura 5. Los blancos sin limpieza "química" previa, se limpiaron mediante la misma técnica de depósito (con el láser). Antes de empezar los depósitos, los sustratos fueron monitoreados por AES y por XPS para asegurar la limpieza de su superficie.

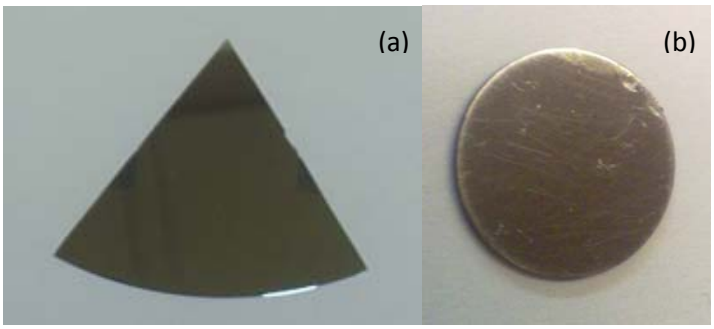

Figura 4. Fotografías de (a) muestra de sustrato de silicio, (b) muestra de sustrato de acero inoxidable, después de su limpieza.

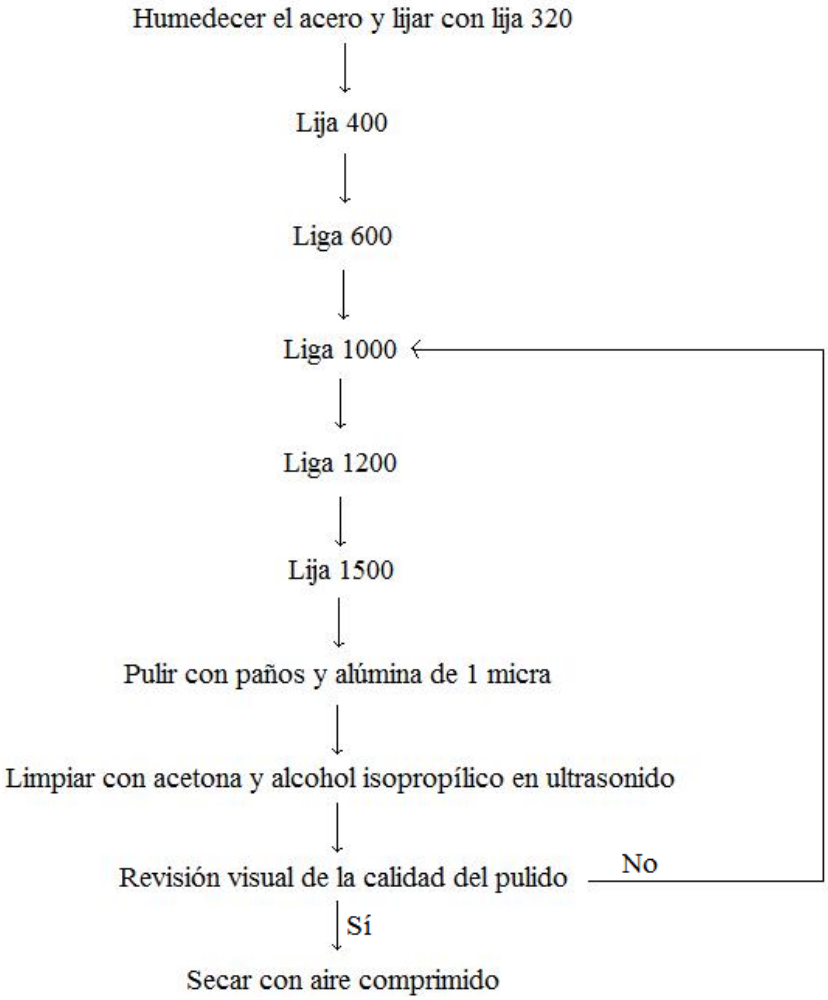

Figura 5. Esquema del procedimiento para el pulido y limpieza de los sustratos de acero inoxidable.

II. 3. Crecimiento de las películas

Después de analizar y limpiar los blancos y los sustratos, se inició el proceso de depósito, que consistió en hacer ablación sobre el blanco de tántalo puro, en presencia de nitrógeno molecular con presiones desde 1 hasta 40 mTorr. Durante el desarrollo de esta tesis, se estudió la composición química en función de parámetros de depósitos tales como la fluencia del láser, temperatura del sustrato, la presión de nitrógeno en el sistema de depósito y el grosor de las películas, entre otros.

II. 4. Caracterización

Las caracterizaciones que se realizaron fueron de cuatro tipos: fisicoquímica, morfológica, estructural y mecánica. El primer tipo de caracterización se realizó de manera *in situ* ya que el sistema donde se crecieron las películas de nitruro de tántalo posee la habilidad de realizar mediciones de XPS y AES. El resto de las caracterizaciones se realizaron de manera *ex situ*. De ahí que en este trabajo se presente la subdivisión de caracterización *in situ* y *ex situ*.

II. 4. 1. Caracterización *in situ*

La importancia de la caracterización de manera *in situ*, es analizar los depósitos antes de exponerlos a algún tipo de contaminantes en el ambiente, que produzcan alteración química en la superficie de las películas. Después de realizar el depósito, se transfirió la muestra a la cámara de análisis para ser monitoreadas por XPS y AES con el objetivo de obtener información de las películas tales como; la composición química y los tipos de enlace entre los componentes.

II. 4. 1. 1. Principio de la espectroscopía de fotoelectrón de rayos X

La espectroscopía de fotoelectrón de rayos X también es conocida como espectroscopía electrónica de análisis químico (ESCA, por sus siglas en inglés de *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*). Esta espectroscopía es el método de caracterización de superficies (de 5 a 30 Å) más utilizado hoy en día y su popularidad deriva del alto contenido de

información que suministra y la flexibilidad para ser utilizada en una amplia variedad de materiales.

En XPS se mide la energía con la que se emiten los electrones, la cual está directamente relacionada con la energía con la que estaba enlazado al átomo del cual proviene. De una manera muy sencilla, podemos decir que la espectroscopía XPS está basada en el proceso de la entrada de un fotón de una energía dada en los primeros 10 µm de un material y la expulsión de un electrón con otro valor de energía. Podemos observar la explicación de este fenómeno en la figura 6.

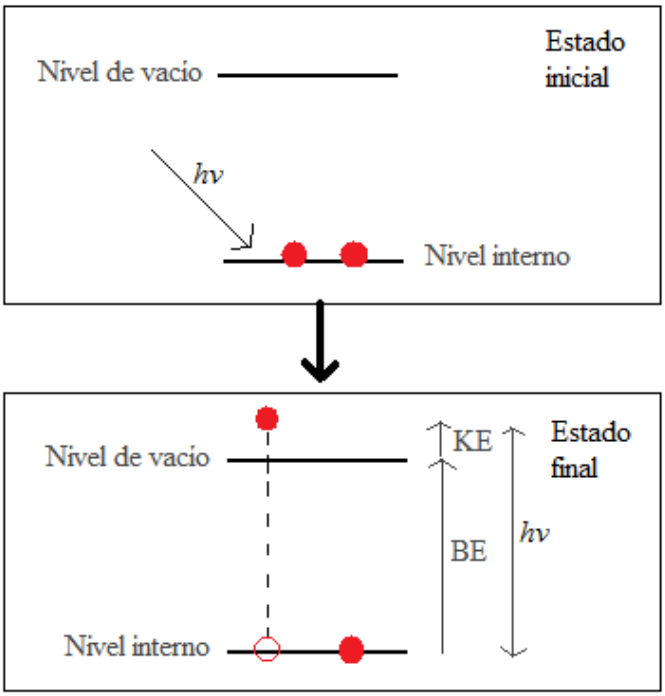

Figura 6. Diagrama que muestra el efecto físico del proceso de la técnica XPS. El nivel de vacío representa el nivel al cual el electrón ya no se encuentra enlazado al átomo. En la parte de abajo, BE representa la energía de enlace del electrón, *hν* representa la energía del fotón incidente y KE es la energía cinética asociada al electrón expulsado.

Retomando que la energía de un fotón está dada por la relación de Einstein:

$$E = h\nu \qquad (1)$$

donde E es la energía de un fotón, $h=6.62x10^{-34}$ Js y v es la frecuencia de la radiación en Hz.

Podemos expresar este fenómeno matemáticamente de la siguiente manera:

$$A + hv \rightarrow A^{+} + e- \quad (2)$$

donde A representa al átomo neutro, A^{+} representa al átomo ionizado, e- es el electrón.

Si hacemos un balance de energía tendremos que:

$$E (A) + hv = E (A+) + E (e-) \quad (3)$$

donde: E (A) representa la energía del átomo sin ionizar, hv representa la energía del fotón incidente, E (A+) representa la energía del átomo ionizado, E (e-) representa la energía asociada al electrón, la cual es siempre energía cinética (KE) asociada a la velocidad con la que sale expulsado el electrón.

Si despejamos esta energía cinética en la ecuación (3), tenemos el siguiente resultado:

$$KE = E (e-) = hv – (E (A+) – E (A)) \quad (4)$$

Se define energía de enlace como la diferencia de términos que aparecen dentro del paréntesis (BE), así que podemos expresar la energía cinética como:

$$KE = hv – BE \quad (5)$$

De esta última ecuación, podemos ver que el valor de la hv debe ser lo suficientemente grande para vencer el umbral de la energía de enlace y lograr la expulsión del electrón de modo que el átomo quede ionizado.

La técnica de XPS nos permite identificar todos los elementos presentes en la muestra (excepto H) en concentraciones mayores al 0.1 % atómico, determinar cuantitativamente la composición elemental de la superficie y nos da información acerca del entorno molecular, tal como: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, entre otros.

Las mediciones de XPS fueron realizadas de la siguiente manera: la muestra fue expuesta a un haz de rayos X producido por un ánodo de Al(Kα), que tienen una energía del fotón de 1486.6 eV. Los espectros de baja resolución se adquirieron de 1200 a 0 eV de energía de enlace, con un paso de 1 eV, tiempo de toma de datos de 100 milisegundos (ms), 10 ciclos y resolución nominal de 3 eV. Para los espectros de alta resolución se monitorearon los picos de tántalo $4f_{5/2}$ y $4f_{7/2}$, oxígeno 1s y nitrógeno 1s, con un paso de 0.1 eV, tiempo de toma de datos de 100 ms, 50 ciclos y resolución nominal de 0.5 eV.

II. 4. 1. 2. Principio de la espectroscopía electrónica Auger

La espectroscopía electrónica Auger, es una técnica que permite obtener información cualitativa y cuantitativa de los elementos que constituyen la superficie de un sólido (de 5 a 30 Å). La emisión Auger y la emisión de rayos X son procesos que se derivan de la desexcitación de un átomo ionizado a un nivel de menor energía.

Cuando un átomo se ioniza (al removerse un electrón de sus capas internas, por ejemplo la capa K) debido al bombardeo de un haz de electrones o de un haz de rayos X, el átomo trata de rearreglar sus niveles de energía haciendo que un electrón de una capa superior (en este ejemplo, capa M) baje a ocupar el hueco inicial y esto origina una liberación de energía $E_{(K)}$-$E_{(M)}$. Esta energía puede disiparse en forma de emisión de un fotón o puede ser transferida a un tercer electrón que se encuentre en una capa superior (en este caso la capa N), si este electrón adquiere la suficiente energía para escapar del átomo, se le conoce como electrón Auger (ver figura 7), el análisis en energía de estos electrones es lo que da origen a la espectroscopía Auger.

Al proceso descrito en el párrafo anterior se le llama transición Auger KMN (para este ejemplo característico), aunque también se pueden presentar otros tipos de transiciones, tales como KLL, LMN, MNN y otras. Teniendo cada una de ellas diferentes posibilidades de ocurrencia.

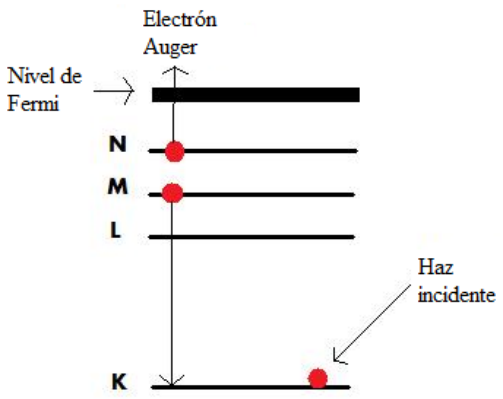

Figura 7. Diagrama de la transición Auger del tipo KMN.

Debido a que al menos dos niveles de energía y tres electrones toman parte en el proceso Auger, cada elemento químico a partir del litio tiene un espectro Auger característico. Al medir la energía cinética, la intensidad y la función de distribución de los electrones Auger, se puede identificar cada uno de los elementos que componen la superficie del material y determinar la concentración relativa de los elementos presentes, lo que permite realizar un análisis cualitativo y cuantitativo.

Para obtener los espectros AES, las muestras se expusieron a un haz de electrones de energía de 3 KeV, el cual es uno de los valores estándares para realizar dicha espectroscopia. La adquisición se tomó de 25 eV hasta 1000 eV, con un paso de 1 eV, tiempo de toma de datos de 100 ms, 5 ciclos y resolución nominal de 3 eV. Cabe mencionar que todos los electrones emitidos por la muestra, como consecuencia de los diferentes haces que se hagan incidir (fotones para XPS y electrones para AES), son energéticamente separados con un analizador de electrones del sistema Riber CAMECA Mac-3, el cual puede analizar en un intervalo de energía de 0 eV hasta 2500 eV con resolución variable o constante en función de la energía.

II. 4. 2. Caracterización *ex situ*

Inmediatamente después de sacar las muestras del sistema de depósito, se analizaron mediante difracción de rayos X para obtener información de la estructura cristalina de las

películas, después se estudió su morfología con el uso de la microscopia electrónica de barrido. Además, las muestras se cortaron en tamaños adecuados para su caracterización por AES en una microsonda Auger de barrido (SAM, conocido por sus siglas en inglés de *Scanning Auger Microprobe*), esta última caracterización nos permitió saber si al exponer las películas al ambiente, presentan algún tipo de degradación y también nos permitió realizar perfiles de concentración, es decir, cómo es la composición química de las películas en función de la profundidad (ver sección II.4.2.3). Los resultados de los perfil de profundidad fueron complementados con las mediciones de perfilometría, por último se obtuvieron sus propiedades mecánicas por medio de la técnica de nanoindentación.

II. 4. 2. 1. Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido nos permite obtener un análisis morfológico de la superficie de una muestra, es decir, obtendremos una imagen de la superficie amplificada hasta unas 200,000 veces. Su funcionamiento inicia en el cañón de electrones del microscopio, donde se lleva a cabo la aceleración de los electrones por una diferencia de potencial de 1000 a 30000 volts, los electrones acelerados salen del cañón y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible, esto con el fin de tener una mayor resolución. Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra punto por punto y línea por línea.

Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz y los átomos de la muestra, entre ellos se encuentran los electrones secundarios, rayos X, electrones Auger, etc. En el microscopio electrónico de barrido, el detector más utilizado es el de electrones secundarios, los cuales dan información sobre la superficie, permitiendo obtener la imagen topográfica de la misma. Esto se logra al barrer un área de interés punto por punto, enseguida se registran las intensidades de acuerdo al número de electrones secundarios que recibe el detector, dicha intensidad es utilizada para formar la imagen en un monitor.

Las imágenes de SEM mostradas en este trabajo fueron adquiridas con un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5300, operado a una diferencia de potencial de 15 KV y una magnificación de 2000x (ver figura 8).

Figura 8. Fotografía del microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5300.

II. 4. 2. 2. Difracción de rayos X

Los rayos X se encuentran de forma natural en el medio ambiente y son emitidos por el sol, forman parte del espectro electromagnético con una longitud de onda de 0.01 nm a 10 nm, se localizan entre la luz ultravioleta y los rayos gamma, no son visibles para el ojo humano y se distinguen por tener la propiedad de penetrar la materia.

Los rayos X se producen en un laboratorio cuando bombardeamos un metal con electrones de alta energía, cuando los electrones penetran en el metal, éstos son dispersados por el entorno ordenado de un cristal. Cuando se bombardea el metal con el haz de electrones, éstos se desaceleran, por lo tanto pierden energía y como la energía se tiene que conservar, ésta se manifiesta en una emisión de radiación continua que se denomina Bremsstrahlung (palabra en alemán donde Bremsse significa freno y Strahlung rayo).

Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ, una porción del haz es dispersado por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión,

producida por los centros regularmente espaciados del cristal, es lo que se conoce como haz difractado (ver figura 9).

Los requisitos para que se lleve a cabo una difracción de rayos X son:

1) Que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente del mismo orden que la longitud de onda de la radiación incidente.
2) Que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

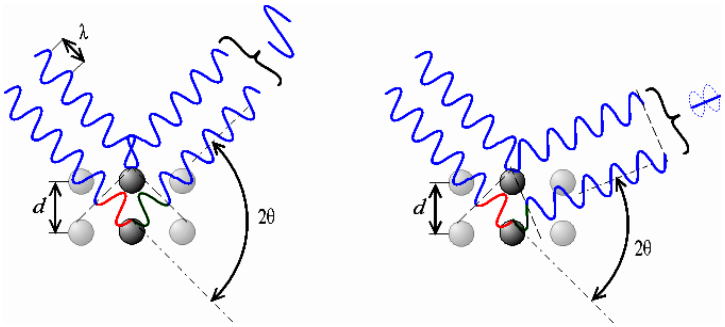

Figura 9. Dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal, en donde la desviación (2θ) puede producir interferencia constructiva (figura izquierda) o destructiva (figura derecha).

Si la diferencia de caminos entre los haces difractados es múltiplo de la longitud de onda incidente, nλ, el cristal parecerá reflejar los rayos X. Así, se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal es:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \qquad (6)$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y, θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

La ecuación (6) es conocida como la ecuación de Bragg y es la ecuación básica de la cristalografía de rayos X. La utilización principal de la ecuación de Bragg está en la

determinación del espacio entre los planos de la red, porque una vez que se ha determinado el ángulo θ correspondiente a un máximo de intensidad, d se puede calcular fácilmente.

El equipo utilizado para obtener los difractogramas de rayos X en este trabajo es un difractómetro Philips X'Pert-MED (ver figura 10), usado para muestras en bulto. Las condiciones de operación fueron: 45 KV y 40 mA, paso de 0.02° y tiempo entre la adquisición de datos de 0.5 segundos.

Figura 10. Fotografía del equipo de rayos X Philips X'Pert-MED.

II. 4. 2. 3. Perfiles de concentración

La técnica de AES ha sido adaptada para su uso en perfiles de profundidad; este análisis consiste en bombardear la muestra con un haz de iones de un gas inerte (argón) de energía entre 0.5 KeV a 5 KeV. Este haz de argón excava la muestra a un ritmo aproximadamente constante y, al mismo tiempo que se realiza la excavación, se monitorean las intensidades de las transiciones Auger correspondientes a los elementos de interés. El equipo utilizado fue un sistema PHI-595, con las siguientes condiciones de operación para la adquisición de datos: 4.5 KV de energía de los iones de argón, presión base 8.2×10^{-10} Torr, al introducir el gas argón la presión de trabajo fue de 5.0×10^{-8} Torr, los valores de las lentes condensadora

y objetiva se manejaron de manera que el haz de iones de argón fuera lo más puntual posible.

II. 4. 2. 4. Perfilometría mecánica

La técnica de perfilometría se utiliza para la determinación de rugosidades en distintos tipos de muestras, en este caso, se utilizó para estimar el espesor de las películas de nitruro de tántalo depositadas, además de predecir la profundidad del cráter dejado durante el análisis de los perfiles de concentración (ver sección II. 4. 2. 3). Este método consiste en aportar un peso a una punta, siendo ésta el medio para registrar las variaciones topográficas de la superficie. Para este trabajo se utilizó una punta de tungsteno (en algunos equipos se utilizan puntas de diamante con diversos radios, desde 12.5 μm hasta 2.5 μm para una mayor resolución lateral) y un peso de 1 mg. De esta manera, se hace un recorrido longitudinal a través de la muestra, de tal forma que la punta sube o baja dependiendo de la rugosidad de la muestra, así va registrando las variaciones de la topografía de la superficie y el software del equipo registra estos movimientos codificándolos en un gráfico de recorrido del barrido (en unidades de longitud) *vs*. rugosidad (en unidades de longitud). El equipo utilizado fue un perfilómetro mecánico DEKTAK^3 ST con sistema de visualización y sistema de adquisición de datos e imágenes. Cabe mencionar que este sistema de visualización consta de un microscopio óptico y una cámara, que nos permiten observar la muestra y, con ello, el fácil posicionamiento de la punta para realizar la medición en el lugar deseado.

II. 4. 2. 5. Propiedades mecánicas

La prueba de indentación es un método que consiste esencialmente en el contacto de un material de interés (cuyas propiedades mecánicas tales como módulo elástico y dureza no se conocen) con otro material cuyas propiedades son conocidas. Esta técnica tiene sus orígenes en la escala de durezas de Moh desde 1822, en la cual se clasificaban los materiales que son capaces de dejar un rayado permanente en cualquier otro material, asignándoles un valor del 1 al 10, correspondiendo al diamante el valor de 10 (Fischer,

2002). Después de Moh vinieron las pruebas Brinell, Knoop, Vickers y Rockwell, todas éstas basadas en un refinamiento de la identificación de un material con respecto a otro.

En las últimas décadas, se ha dado gran interés a la caracterización de películas delgadas con pruebas de nanoindentación utilizando indentores con puntas de forma esférica o piramidal, de manera que la punta de diamante penetre el material de interés. Usualmente el principal propósito de estas pruebas es obtener valores de módulo de elasticidad y durezas de diversos materiales a partir de lecturas experimentales de descargas de indentores y penetración de profundidad. Las fuerzas involucradas están usualmente en el intervalo de miliNewtons y la escala de la profundidad de penetración está dada en el orden de nanómetros, de ahí el término nanoindentación. En las pruebas de indentación, el área de contacto (entre el indentador y la muestra) se calcula por medio de la impresión residual en la superficie de la muestra después de la descarga, es decir, una vez retirada la carga aplicada. Así, se mide la profundidad de penetración del indentor dentro de la superficie de la muestra y, teniendo presente la geometría del indentor, se tiene una medición indirecta del área de contacto de la descarga total. La dureza y el módulo de elasticidad no son las únicas propiedades de interés para los científicos, las técnicas de indentación también pueden ser usadas para calcular resistencia a fracturas (para materiales quebradizos) y propiedades viscoelásticas.

II. 4. 2. 5. 1. Dureza

Es fácil comprender el concepto general de la dureza como una cualidad de la materia asociada con la solidez y la firmeza, pero todavía no se ha definido un método que se aplique de manera mundial y que permita reportar valores de dureza que sean aplicables a todos los materiales, ya que la física fundamental de la dureza aún no se ha entendido claramente. Por esta razón, un gran número de definiciones arbitrarias de dureza forman la base para los distintos tipos de ensayos de dureza que actualmente se realizan, entre ellos se encuentra la resistencia a la indentación permanente bajo cargas estáticas o dinámicas (dureza por penetración).

En los últimos años se realizaron grandes avances para el desarrollo de métodos para medir propiedades mecánicas de materiales en escalas micro y nanométricas. Estos avances han sido posibles por el desarrollo de instrumentos que simultáneamente miden fuerza y desplazamiento mientras se realiza la indentación. Las dos propiedades mecánicas medidas más frecuentemente usando técnicas de indentación son el módulo elástico (E) y la dureza (H), los datos para encontrar estos valores son obtenidos desde un ciclo completo de carga y descarga, enseguida se analizan los datos de descarga conforme a algún modelo. El modelo utilizado en este trabajo fue el de Oliver y Pharr (1992). Dicho modelo relaciona la carga máxima con el área de contacto para proveer información de E y H.

El área de contacto (A) está relacionada con la profundidad (hc) según la ecuación (7).

$$A(hc) = C0hc^{2}+C1hc+C2hc^{1/2}+C3hc^{1/4}+C4hc^{1/8} \qquad (7)$$

donde C0, C1, C2, C3, C4 son obtenidas del ajuste a mediciones que son realizadas a muestras patrón. Oliver y Pharr (1992) encontraron que el área de contacto utilizando un indentor Berkovich (sin desgaste) se puede expresar como:

$$A\ (hc) = 24.5\ hc^{2}$$

Los siguientes parámetros a determinar son la carga máxima (Pmax) y desplazamiento máximo (hmax), los cuales se obtienen directamente de las curvas de carga y descarga, después se aplica el Método de Ley de Potencia descrita en la ecuación (9), a la primera sección de la curva de descarga.

$$P = k\ (h-hf)^{m} \qquad (9)$$

donde P es la carga aplicada, k es una constante y m es un exponente que depende de la geometría del indentor. Para este trabajo m tiene un valor de 1.5.

La ley de potencia propuesta por Oliver y Pharr para obtener la Pmax está dada por la siguiente ecuación:

$$P = Pmax\left(\frac{h - hf}{hmax - hf}\right)^{m} \qquad (10)$$

donde la constante m y hf son determinadas por un ajuste de mínimos cuadrados.

La rigidez de contacto S, está dada por la derivada de la carga en función de la profundidad, en el punto de máxima profundidad, la cual es mostrada en la ecuación (11).

$$S = \left(\frac{dP}{dh}\right)_{max} = m\,P_{max}\left[\frac{(h_m - h_f)^{m-1}}{(h_m - h_f)^{m}}\right] \qquad (11)$$

$$S = m\,P_{max}\,(h_m - h_f)^{-1}$$

Para determinar la profundidad de contacto a partir de datos experimentales, es necesario recordar que en cualquier momento de la indentación, el desplazamiento total está dado por:

$$h_c = h_c + h_s \qquad (12)$$

donde hc es la profundidad de contacto y hs es el desplazamiento de la superficie sobre el perímetro de contacto (ver figura 11).

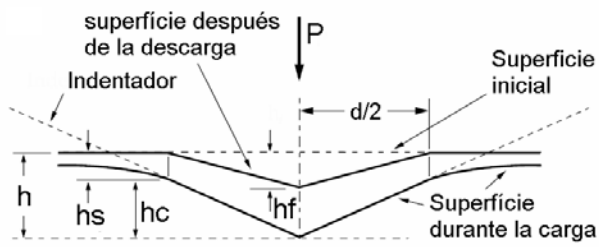

Figura 11. Esquema de un corte transversal de la indentación, durante y después de la descarga.

Tomando en cuenta el análisis en la carga máxima, podemos reescribir la ecuación (12) de la siguiente manera:

$$h_c = h_{max} - h_s \qquad (13)$$

La huella dejada en la superficie sobre el perímetro de contacto también depende de la geometría del indentor, quedando generalizada de esta manera:

$$h_s = \epsilon \frac{P_{max}}{S} \tag{14}$$

donde Є=0.75 ya que se tiene un comportamiento paraboloide en la sección inicial de la curva de descarga.

Sustituyendo la ecuación (14) en la (13), obtenemos una expresión que nos permite calcular hc (ver ecuación 15), conociendo el valor de hc, es posible calcular el área de contacto usando la ecuación (7):

$$h_c = h_{max} - \epsilon \frac{P_{max}}{S} \tag{15}$$

Una vez obtenida hc, se calcula el área y se puede calcular la dureza del material, definiéndola como la presión promedio que soporta el material al estar sometido a una carga, matemáticamente se expresa de la siguiente manera:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \tag{16}$$

Los valores de las mediciones de dureza para películas delgadas son difíciles de obtener, ya que las mediciones generalmente engloban aportaciones de la dureza tanto de la película como del sustrato, debido a la naturaleza tan compleja de la zona plástica así como de las interacciones que proporciona el sustrato. Se han propuesto distintos métodos para obtener valores de la dureza del recubrimiento y del sustrato individualmente a partir de la medición de la dureza del sistema película más sustrato.

En el presente trabajo se utiliza el método propuesto por Korsunsky *et al*. (1998) para obtener los valores de dureza de las películas, el cual se basa en una función sencilla que considera la dureza tanto del sustrato como del recubrimiento y la profundidad de indentación normalizada con respecto al espesor del recubrimiento (lo que se denomina como profundidad relativa, β). Esta función contiene un sólo parámetro de ajuste, k, el cual

engloba un amplio intervalo de factores, tales como el tipo de recubrimiento, las propiedades y geometría del indentador, así como la fuerza interfacial. Además, este modelo es aplicable a una amplia variedad de situaciones como: diversos espesores de recubrimientos, distintas técnicas de depósito, desigualdad de dureza entre el recubrimiento y el sustrato y comportamientos donde el recubrimiento es dominado por plasticidad o fracturas. Aunque debemos enfatizar que la calidad de estos ajustes dependen en gran medida de la obtención de los datos experimentales de dureza en amplios intervalos de valores de β.

La ecuación que engloba todos los requerimientos mencionados anteriormente es la siguiente:

$$Hc = Hs + \frac{Hf - Hs}{1 + k\beta^2} \tag{17}$$

donde Hc es la dureza compuesta por la película y el sustrato, Hs es la dureza del sustrato, Hf es la dureza de la película, β es considerada hc/t, t es el espesor de la película, k es la relación t/α, α es un parámetro que depende de Gc/Hs para casos dominados por fractura (Gc denomina la resistencia a la fractura a través del espesor de la película) o depende de Hf/Hs y t en casos donde domine la plasticidad.

En este trabajo las mediciones de nanoindentación se realizaron programando el equipo Hysitron-Ubil para 25 indentaciones consecutivas, variando la aplicación de la carga desde 600 a 9000 μN; así, se obtuvieron 25 curvas de carga y descarga, las cuales nos permiten hacer el Ajuste Korsunsky y con ello discernir cuál es la dureza de la película sin efecto aparente del sustrato.

II. 4. 2. 5. 2. Módulo de Elasticidad o Módulo de Young

Se denomina módulo de elasticidad a la razón entre el incremento de esfuerzo y el cambio correspondiente a la deformación unitaria. Si el esfuerzo es una tensión o una compresión, el módulo se denomina módulo de Young y tiene el mismo valor para una tensión que para una compresión, siendo una constante independiente del esfuerzo, siempre y cuando no

exceda de un valor máximo denominado límite elástico. El hecho de que la variación de deformación unitaria sea directamente proporcional a la variación de esfuerzo, se conoce como la ley de Hooke (siempre que no se sobrepase el límite elástico). Para ilustrar esta definición analizaremos el siguiente ejemplo:

Un hilo metálico se somete a un esfuerzo de tensión sufriendo una deformación que consiste en el aumento de longitud y en una contracción de su sección transversal (ver figura 12). Supondremos que el aumento de longitud es el efecto dominante, que se da sobre todo en hilos largos y de pequeña sección transversal. Estudiando el comportamiento elástico de los hilos, aquél en el que existe una relación de proporcionalidad entre la fuerza F aplicada al hilo y el incremento ΔL de su longitud o bien, entre el esfuerzo F/S y la deformación unitaria $\Delta L/L_0$, tenemos:

$$\frac{F}{S} = Y\frac{\Delta L}{L_0} \tag{18}$$

donde S es la sección transversal del hilo (para este ejemplo se considera un círculo, $S=\pi r^2$) y Y es el módulo de elasticidad o módulo de Young.

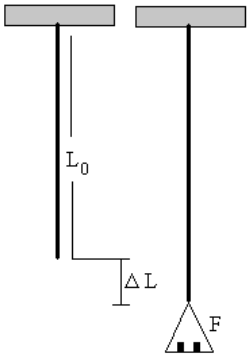

Figura 12. Esquema de un hilo metálico sometido a un esfuerzo de tensión.

Representando el esfuerzo en función de la deformación unitaria para un metal obtenemos una curva característica semejante a la que se muestra en la figura 13. Durante la primera parte de la curva, el esfuerzo es proporcional a la deformación unitaria, esa es la zona

elástica del material, cuando se disminuye el esfuerzo, el material vuelve a su longitud inicial, lo que se conoce como deformación elástica, de ahí que la línea recta termina en un punto denominado límite elástico. Si se sigue aumentando el esfuerzo, la deformación unitaria aumenta rápidamente, pero al reducir el esfuerzo, el material ya no recobra su longitud inicial, ocurre lo que se denomina deformación plástica, es decir, el material ha adquirido una deformación permanente. El material puede deformarse hasta un máximo, denominado punto de ruptura.

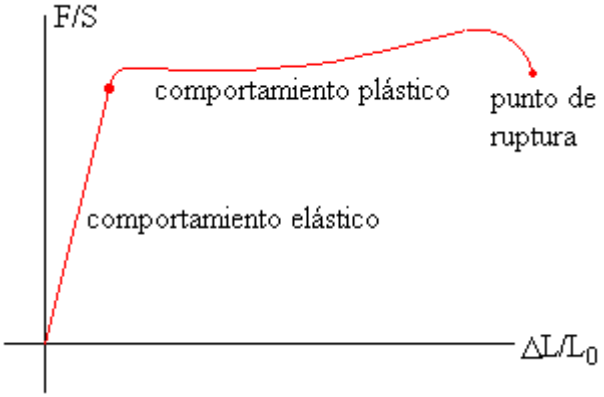

Figura 13. Esfuerzo en función de la deformación unitaria para un metal.

Mediante el método presentado por Oliver y Pharr (1992), se puede calcular el valor del módulo de Young reducido (Er) que involucra tanto el módulo de elasticidad del recubrimiento como del indentor y está expresado en la siguiente ecuación:

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} Er \sqrt{A} \tag{19}$$

Despejando Er tenemos:

$$Er = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \tag{20}$$

Para fines de este trabajo, enfocándonos a propiedades mecánicas, definimos matemáticamente el módulo de Young reducido (Oliver y Pharr, 1992):

$$\frac{1}{Er} = \frac{(1-\upsilon^2)}{E} + \frac{(1-\upsilon_i^2)}{E_i} \tag{21}$$

donde E y υ son el módulo de Young y radio de Poisson de la película y E_i y υ_i son los mismos parámetros para el indentor (III. 8). Para obtener el módulo de Young únicamente de la película, se despeja E de la ecuación (21) y se deben conocer los valores de módulo de Young del indentor y los respectivos radio de Poisson.

III.- RESULTADOS Y DISCUSIONES

III. 1. Espectroscopía de fotoelectrón de rayos X

En la figura 14 se presenta un espectro de baja resolución característico de la muestra TaN, donde se señalan los elementos que constituyen la película, distinguiendo las señales características de tántalo, nitrógeno y oxígeno, así como los picos Auger característicos del oxígeno y nitrógeno.

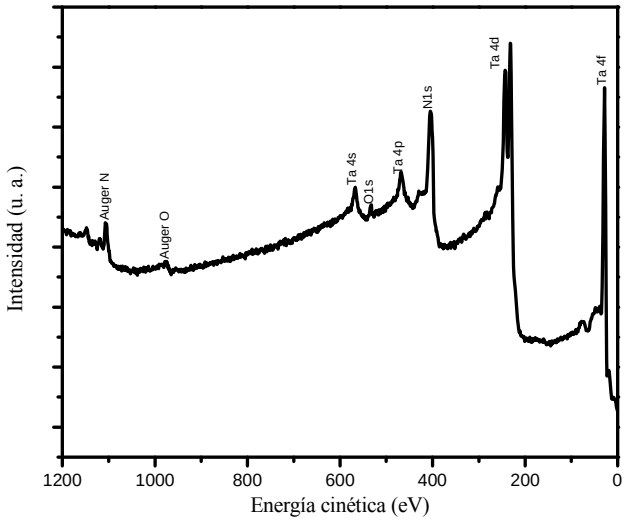

Figura 14. Espectro típico de XPS de baja resolución para la muestra de TaN crecida sobre silicio.

A partir de espectros XPS de alta resolución se obtiene una información más detallada de las muestras. Las figuras 15 y 16 muestran ejemplos de las señales adquiridas en alta resolución de los picos característicos que conforman las muestras de nitruro de tántalo depositada a temperatura ambiente.

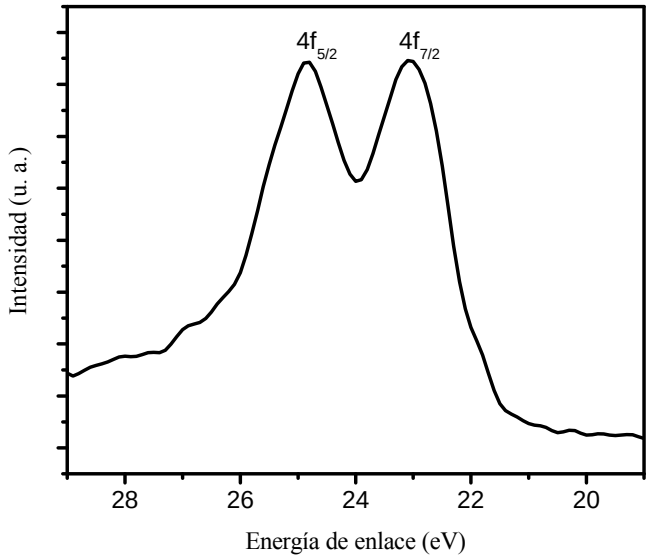

Figura 15. Espectro XPS de alta resolución para el doblete Ta 4f de la muestra de TaN depositada sobre silicio a 40 mTorr de N_2 y a temperatura ambiente.

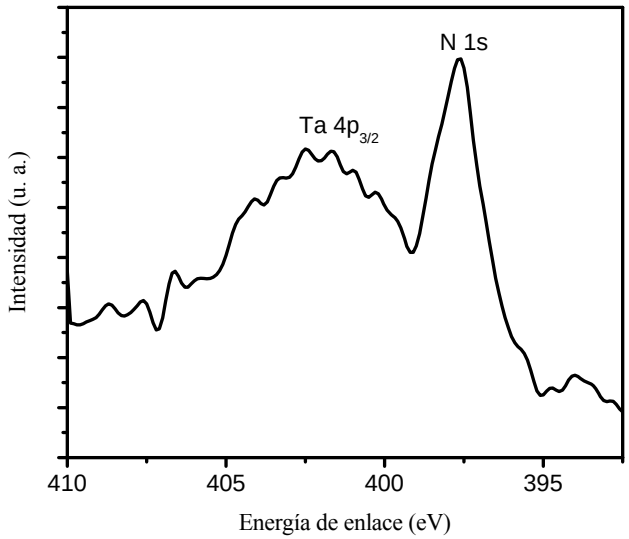

Figura 16. Espectro XPS de alta resolución para el pico N 1s de la muestra de TaN depositada sobre silicio a 40 mTorr de N_2 y a temperatura ambiente.

De las figuras 15 y 16 se pueden obtener las posiciones de los picos de Ta 4f y N 1s con mayor precisión. Hay que recordar que los cambios en la posición de un pico XPS significan que hay un cambio químico en el ambiente de ese elemento. Las posiciones de los picos para las muestras producidas a 40 y 1 mTorr de N_2 se muestran en la tabla I.

Tabla I. Posiciones de los picos de N 1s y Ta $4f_{7/2}$ obtenidos de forma experimental y reportados en la literatura.

Presión de N_2 (mTorr)	**N 1s (eV)**	**Ta $4f_{7/2}$ (eV)**
TaN	397.6	23
Ta_2N	397.9	22.2
Literatura	397.3	23.5

En la tabla I se puede observar una variación de 1 eV en la posición del pico de Ta $4f_{7/2}$, ésto debido al ambiente químico propio del nitruro de tántalo (de TaN y Ta_2N). Esta posición es muy similar con la reportada por Shi *et al.* (2005), donde identifican nitruro de tántalo estequiométrico con el pico de Ta $4f_{7/2}$ en 23.5 eV y el de N 1s en 397.3 eV y también coincide con el reporte de Soto *et al.* (2004). Además, estas posiciones (y forma) de los picos XPS pueden ser utilizadas para determinar la calidad de los depósitos, ya que algún cambio en estos parámetros son indicios de algún problema en los depósitos.

El fondo de una señal ha sido definido por la ASTM (*American Society for Testing and Materials*) para una medición específica, como toda señal presente en una posición particular, debida a procesos u otras fuentes diferentes a aquellas de interés primario. Así, tanto en XPS como en AES, la substracción del fondo debido a electrones secundarios y dispersados inelásticamente, del espectro obtenido, permite medir la intensidad debida a electrones que no han sido dispersados inelásticamente; ésta última es la intensidad de la señal que se utiliza para determinar la concentración atómica.

Hay diversos métodos para la sustracción de la radiación de fondo, entre los que se encuentra la sustracción lineal, horizontal, método de Shirley (Shirley, 1972) y método de

Tougaard (Tougaard, 1988). En el presente trabajo se realizó la sustracción por el método de Tougaard con el apoyo del software integrado al sistema Riber LDM-32 (en el cual se depositaron las películas delgadas de nitruro de tántalo). Una vez que se lleva a cabo la sustracción de la radiación de fondo se procede a realizar los análisis cuantitativos, éstos se llevan a cabo mediante estudio de la relación de áreas bajo la curva de cada pico para los diferentes elementos que integran la muestra. Introduciendo los factores apropiados de sensibilidad se puede determinar un porcentaje de cada elemento presente, es decir, el porcentaje de concentración atómica de cada elemento.

Se puede calcular la concentración atómica de un elemento a partir de la siguiente relación:

$$C_x = \frac{I_x}{S_x} \Big/ \sum_i \frac{I_i}{S_i} \qquad (22)$$

donde: Ix es la intensidad de la señal, también tomado como el área bajo la curva del pico del elemento x, Sx es el factor de sensibilidad, para este trabajo es calculado según la siguiente expresión (Repoux *et al.*, 1990):

$$S = \sigma \, \lambda_{med}(E) \, T(E) \qquad (23)$$

donde: σ es la sección eficaz de fotoionización, su valor depende de la fuente de radiación utilizada, para este trabajo fue la de aluminio, estos valores fueron reportados por Scofield (1976). T(E) es la función de transmisión del espectrómetro, que también depende de la energía cinética de la transición de interés y, de acuerdo a los estudios realizados por Repoux *et al.* (1990), se toma en consideración que para el equipo utilizado en este trabajo la T(E) es igual a 1/E. $\lambda_{med}(E)$ es la profundidad promedio de escape del electrón, descrita por Powell *et al*. (1999), la cual puede ser aproximada al camino libre medio inelástico (λ_{IMFP}) multiplicado por el coseno del ángulo de emisión respecto a la normal de la superficie y depende del material y de la energía cinética de la transición de interés.

El λ_{IMFP} es definido como la distancia que recorre el electrón entre dos colisiones inelásticas sucesivas, al escapar de un sólido y puede ser obtenido en Å mediante la siguiente ecuación:

$$\lambda_{IMFP} = \frac{E}{E_p^{\,2}\left[\beta \ln(\gamma E) \quad \frac{C}{E} + \frac{D}{E^2}\right]} \tag{24}$$

donde:

$$\beta = -0.1 + \frac{0.944}{\left(E_p^{\,2} + E_G\right)^{\frac{1}{2}}} + 0.069\,\rho^{0.1}$$

$$\gamma = 0.191\,\rho^{-0.51}$$

$$C = 1.97 - 0.91U$$

$$D = 53.4 - 20.8U$$

$$U = \frac{N_v \rho}{M} = \frac{E_p^{\,2}}{829.4}$$

En la ecuación (24) la E es la energía cinética del electrón de la transición de interés (eV), Eg es el ancho de banda de la energía prohibida (eV), Ep es la energía del plasmón (eV), ρ es la densidad (g/cm^3), Nv es el número de electrones de valencia y M es el peso atómico (g/mol). Siguiendo estos argumentos, los valores para los factores de sensibilidad fueron de 0.1208 para el Ta y de 0.0272 para el N.

La tabla II contiene los valores de los porcentajes de concentración atómica de Ta y N presentes en las películas delgadas de nitruro de tántalo sintetizadas sobre silicio, así como su correspondiente estequiometría. Es claro observar que al incrementar la presión de N_2 (manteniendo la temperatura constante) se incrementa el porcentaje de N y disminuye el de

Ta y cuando aumentamos la temperatura a bajas presiones se incrementa el porcentaje de Ta. Esto posiblemente se debe a que la temperatura utilizada a estas bajas presiones no favorece la formación del nitruro. También cabe mencionar que la presión para encontrar la estequiometría TaN (que es la estequiometría más reportada en la literatura), con estas condiciones de crecimiento, es de 20 mTorr para una temperatura de sustrato igual a la temperatura ambiente y una presión de 40 mTorr para la temperatura de sustrato igual a 600 °C. A partir de este momento sólo nos enfocaremos al estudio de los depósitos con estequiometría TaN y Ta_2N sintetizadas sobre sustratos de silicio y de acero inoxidable. En la tabla III se muestra la estequiometría obtenida para los depósitos realizados a 40 mTorr de N_2, en dicha tabla podemos observar que a esta presión de depósito, la temperatura del sustrato no afecta significativamente la estequiometría de las películas. Caso contrario se observa cuando los depósitos son realizados a una presión de N_2 de 1mTorr (ver tabla IV), la temperatura de 600 °C afecta considerablemente la estequiometría del depósito.

La tabla V muestra la influencia que ejercen las diversas presiones de N_2 utilizadas al momento del depósito sobre la estequiometría de las películas, al fijar la máxima temperatura de sustrato a 600 °C, ya que a esta temperatura se pueden observar fases cristalinas bien definidas (ver sección III. 4). En la tabla VI se muestran los resultados para una serie de películas delgadas sintetizadas sobre acero inoxidable, observando nuevamente que a 40 mTorr de N_2 y temperatura de 600 °C se obtuvo la estequiometría TaN.

Tabla II. Condiciones de crecimiento de las películas sintetizadas sobre silicio, los porcentajes de Ta y N calculados y su correspondiente estequiometría.

Presión de N_2 (mTorr)	**Temperatura (°C)**	**Pulsos**	**% Ta**	**% N**	**Estequiometría con XPS**
0	Ambiente	5000	100	0	Ta
1	Ambiente	8000	64	36	Ta_2N
1	600	8000	56	44	$Ta_2N_{1.5}$
10	Ambiente	8000	59	41	$TaN_{0.69}$
20	Ambiente	8000	50	50	TaN
20	600	8000	58	42	$TaN_{0.72}$
25	600	40000	57	43	$TaN_{0.75}$
30	Ambiente	8000	51	49	TaN
40	Ambiente	8000	48	52	TaN
40	600	40000	47	53	TaN

Tabla III. Temperatura de sustrato, porcentajes de los elementos presentes y la estequiometría calculada mediante los espectros XPS de las películas sintetizadas sobre silicio a 40 mTorr de N_2.

Temperatura (°C)	**% Ta**	**% N**	**Estequiometría con XPS**
Ambiente	48	52	TaN
200	55	45	TaN
400	51	49	TaN
600	47	53	TaN

Tabla IV. Temperatura de sustrato, porcentajes de Ta y N, así como la estequiometría calculada por medio de los espectros de XPS de las películas sintetizadas sobre silicio a 1 mTorr de N_2.

Temperatura (°C)	**% Ta**	**% N**	**Estequiometría con XPS**
Ambiente	64	36	Ta_2N
200	62	38	Ta_2N
400	63	37	Ta_2N
600	56	44	$TaN_{0.79}$

Tabla V. Presión de N_2 en las películas sintetizadas sobre silicio a 600 °C, así como los porcentajes de Ta y N con sus respectivas estequiometrías.

Presión de N_2 (mTorr)	**% Ta**	**% N**	**Estequiometría con XPS**
1	56	44	$Ta_2N_{1.58}$
20	58	42	$TaN_{0.72}$
25	57	43	$TaN_{0.75}$
40	47	53	TaN

Tabla VI. Condiciones de crecimiento (presión de N_2 y temperatura) de las películas sintetizadas sobre acero, sus respectivos porcentajes atómicos y la estequiometría calculada por medio de espectros XPS.

Presión N_2 (mTorr)	**Temperatura (°C)**	**% Ta**	**% N**	**Estequiometría con XPS**
40	600	47	53	TaN
40	Ambiente	44	56	$TaN_{1.27}$
40	300	43	57	$TaN_{1.32}$
1	Ambiente	58	42	$Ta_2N_{1.45}$
0	Ambiente	100	0	Ta

En resumen, podemos decir que los resultados de XPS muestran que es posible depositar películas delgadas de nitruro de tántalo con estequiometría TaN y Ta_2N. Dicha estequimetría puede ser sintonizada con la presión de N_2 en la cámara de crecimiento y la temperatura de sustrato durante el depósito, dejando constante los demás parámetros de crecimiento.

III. 2. Espectroscopía electrónica Auger

Bartolo Pérez *et al.* (1998) comentan que para realizar el análisis elemental cuantitativo por medio de la espectroscopía Auger, se debe obtener un espectro del número de electrones Auger emitidos por la muestra, lo que se denomina N(E) o E*N(E), dependiendo de la forma de adquisición del espectro. Estos datos se grafican *vs.* energía cinética de dichos electrones, entonces se toma la derivada de ese espectro, es decir, dN(E)/dE o dE*N(E)/dE, con la finalidad de remover el fondo de los electrones secundarios y para mejorar la detección de los picos; enseguida se mide la amplitud pico a pico como la intensidad de la señal Auger correspondiente. Debemos considerar que para la gran mayoría de los picos Auger, la intensidad del modo derivado depende de la resolución del equipo, además que la acumulación de carga eléctrica en la superficie provoca corrimientos en la posición de la energía cinética de los picos Auger; estos corrimientos deben ser tomados en cuenta cuando

se lleva a cabo el análisis ya sea de forma cualitativa o cuantitativa. Por esta razón se aplicó una metodología para verificar si hay efecto de carga en la superficie de las muestras depositadas; el procedimiento se explica a continuación.

El primer paso para corregir el efecto de carga fue etiquetar en un espectro de XPS de baja resolución que haya sido tomado a la misma muestra, ésto con la finalidad de saber cuáles son los elementos que componen la muestra y en qué posición de energía de enlace se encuentran; una vez identificados los picos, nos enfocamos en la posición de los picos Auger. La figura 17 nos muestra un espectro XPS de la muestra TaN depositada sobre silicio a temperatura ambiente graficado en función de la energía cinética, en el cual podemos observar que el pico Auger de O se encuentra en 511 eV y el pico de N en 380 eV, lo que equivale a una energía de enlace de 977 eV y 1106 eV, respectivamente.

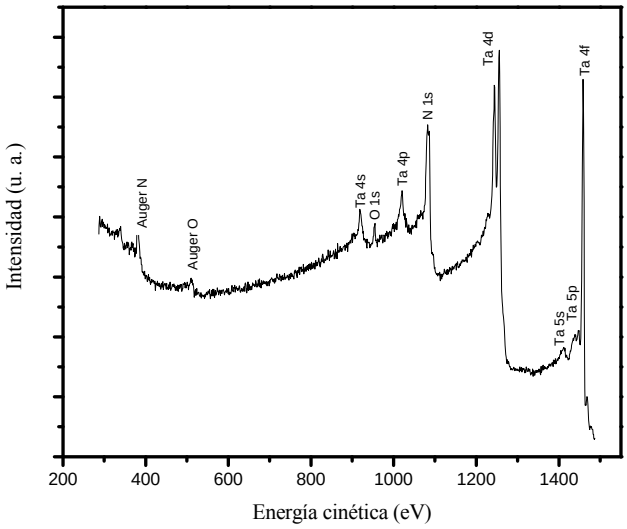

Figura 17. Espectro XPS de baja resolución en energía cinética de la muestra de TaN depositada sobre silicio a temperatura ambiente.

El paso siguiente fue derivar el espectro de XPS en energía cinética (ver figura 18), con la finalidad de comparar la posición de los picos Auger de este espectro de XPS derivado con el espectro AES derivado adquirido directamente de manera *in situ.* En este caso la señal del oxígeno es insignificante, por lo que se tomó como factor de comparación al pico Auger

del nitrógeno. Éste se localizó en 383 eV en el espectro de XPS en energía cinética y derivado (ver figura 18) y en el espectro AES derivado directamente de la adquisición se encontró en 382 eV, habiendo una diferencia de 1 eV. Considerando que al evaluar los espectros en baja resolución de XPS (como fue evaluado el espectro de XPS) se tiene un margen de error de 1 eV (que es equivalente al paso con que fue tomado el espectro), puede considerarse que no existe corrimiento por efecto de carga. Cabe señalar que este procedimiento se llevó a cabo tanto para la muestra de TaN como para la de Ta_2N a temperatura ambiente sobre sustratos de silicio y acero inoxidable y en ambas muestras se presenta este comportamiento.

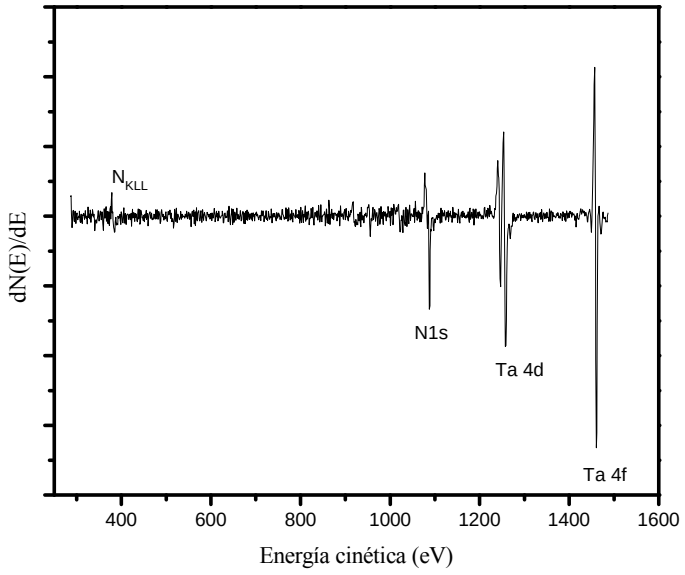

Figura 18. Espectro XPS derivado de la muestra de TaN depositada sobre silicio a temperatura ambiente.

Es sabido que el análisis cualitativo consiste en asociar los picos de los espectros con sus correspondientes elementos. Esta identificación se realiza comparando las posiciones de las señales adquiridas respecto a las reportadas en la literatura y, en este caso, se compararon con el manual publicado por Lawrence *et al.* (1978). La identificación del estado químico de los elementos se obtiene tanto de la medición del corrimiento de los picos Auger, como

de la evaluación de la forma del pico Auger. En la figura 19 y 20 se muestran los espectros AES más representativos de las películas sintetizadas en este trabajo.

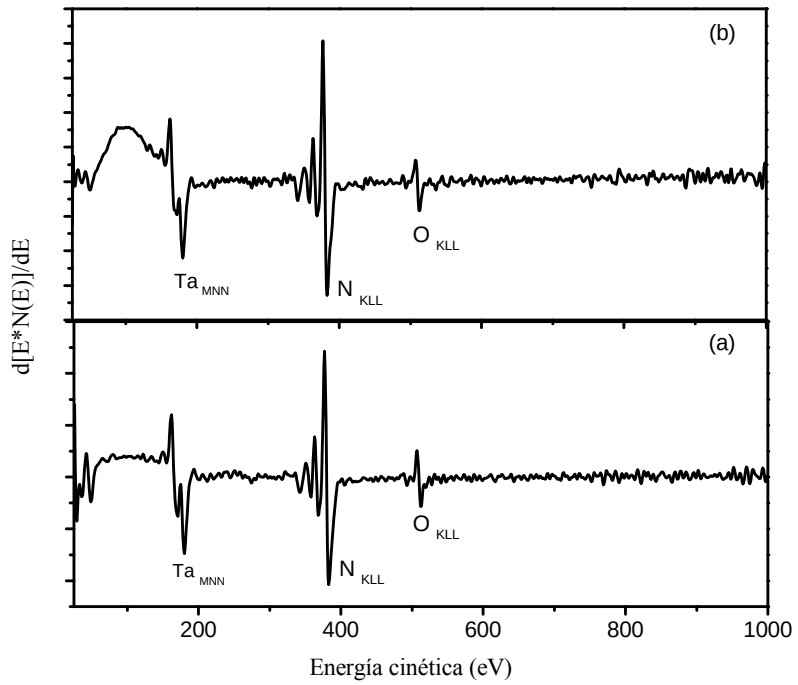

Figura 19. Espectro AES derivado de TaN depositado a una temperatura de 600 °C sobre: (a) silicio y (b) acero inoxidable.

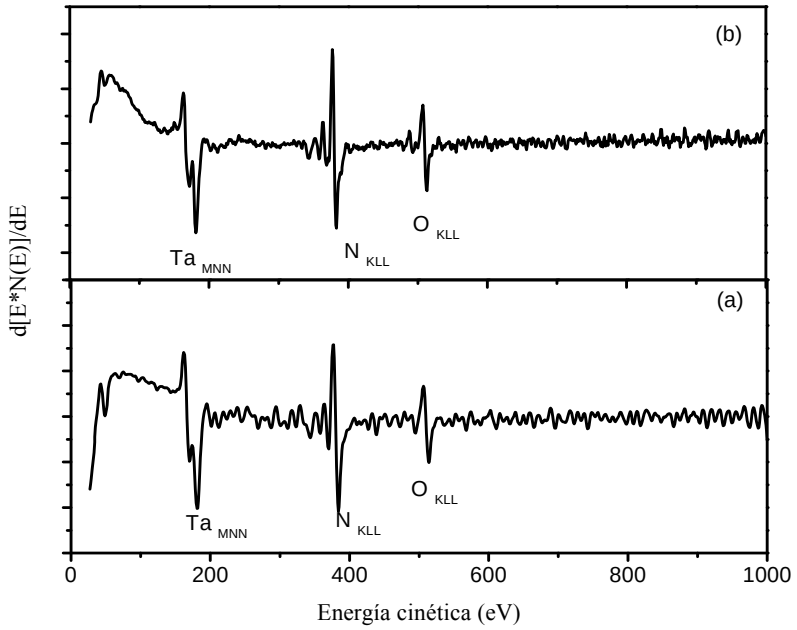

Figura 20. Espectro AES derivado de Ta_2N depositado a una temperatura ambiente sobre: (a) silicio y (b) acero inoxidable.

La tabla VII muestra las posiciones de los picos de los elementos que integran las películas, así como las registradas en la literatura (Lawrence *et al.*, 1976). En esta tabla se observa que el pico de oxígeno se desplaza por 9 eV, el pico de N por 4 eV y el pico de Ta en 1 y 2 eV. Esto es debido al ambiente químico propio del material, ya que se ha verificado que no hay efecto de carga. También, coincide con las mediciones reportadas por Soto *et al.* (2004) donde señalan que, en nitruros de metales de transición, los picos de N se encuentran entre 381 y 384 eV, específicamente 382 eV para TaN.

Tabla VII. Posiciones de los picos Auger en energía cinética para el Ta, N y O, encontrados para las muestras más representativas.

Muestra	**Ta (eV)**	**N (eV)**	**O (eV)**
TaN sobre silicio a T. amb.	181	383	513
TaN sobre silicio a 600 °C	180	383	512
Ta_2N sobre silicio a T. amb.	181	383	513
Ta_2N sobre silicio a 600 °C	181	383	512
TaN sobre acero a T. amb.	180	383	512
TaN sobre acero a 600 °C	180	383	512
Ta_2N sobre acero a T. amb.	182	382	512
Literatura	N/A	382	N/A

Para el análisis cuantitativo se utilizó la ecuación (22), pero ahora la I*x* es tomada como la amplitud pico a pico del espectro AES derivado y la S*x* es la sensibilidad relativa para Auger entre el elemento *x* y la plata.

Cuando se utilizan los espectros Auger para calcular las concentraciones atómicas de algún material formado por varios elementos, suelen cometerse errores considerables al utilizar los factores de sensibilidad reportados por Lawrence *et al.* (1978), debido a que estos factores fueron determinados a partir de elementos puros o de compuestos con estequiometría conocida. La diferencia entre factores de sensibilidad obtenidos con distintos equipos se debe al analizador, a factores geométricos, a la limpieza del material usado como estándar y a la muestra en sí. Para disminuir errores en la cuantificación se deben de usar factores de sensibilidad determinados con el mismo equipo en condiciones experimentales similares a las utilizadas en las muestras a estudiar. Por ello, en el presente trabajo recalculamos los factores de sensibilidad tomando como base la estequiometría TaN obtenida del espectro XPS. Los valores encontrados para los nuevos valores de sensibilidad fueron 0.1064 para Ta y 0.1747 para N. En la tabla VIII se presentan las concentraciones calculadas, las cuales coinciden con los valores reportados en la sección III.1 de este trabajo, excepto los porcentajes de la muestra Ta_2N sobre silicio y TaN sobre acero

inoxidable a temperatura ambiente que son más ricas en N comparadas con los porcentajes de obtenidos por medio de XPS (ver sección III.1), en el caso de esta última muestra se asemeja más a la estequiometría Ta_3N_5.

Tabla VIII. Porcentajes de Ta y N calculados a partir de los espectros AES en las muestras más representativas.

Muestra	**% Ta**	**% N**
TaN sobre silicio a T. amb.	50	50
TaN sobre silicio a 600 °C	49	51
Ta_2N sobre silicio a T. amb.	58	42
Ta_2N sobre silicio a 600 °C	54	46
TaN sobre acero a T. amb.	36	64
TaN sobre acero a 600 °C	45	55
Ta_2N sobre acero a T. amb.	57	43

En general podemos decir que los porcentajes de Ta y N obtenidos no presentan diferencias significativas en películas crecidas tanto en sustratos de silicio como en acero inoxidable, ni se ven afectados al variar las temperaturas del sustrato al momento del depósito, por lo que los cálculos de porcentajes obtenidos por medio de AES refuerzan los cálculos obtenidos por XPS, y se puede decir que se tienen las estequiometrías TaN y Ta_2N.

III. 3. Microscopía electrónica de barrido

De la figura 21 a la 24 se muestran las imágenes de SEM de algunas de las muestras depositadas en este trabajo. En dichas figuras se puede observar que no se presenta un efecto considerable de goteo, indicando que las muestras son relativamente uniformes, por lo que la temperatura del sustrato y la distancia de la lente de enfoque, parámetros a considerar durante el crecimiento de películas delgadas mediante la técnica de ablación láser, no influyen en la morfología de las películas. El ensayar diferentes posiciones de la lente fue con la finalidad de ver si era posible tener una pequeña mejoría en la superficie de

la película (eliminando las pocas gotas que se observan en la figura 21). Este procedimiento ha sido utilizado con éxito por otros autores (Prieto López, 2009).

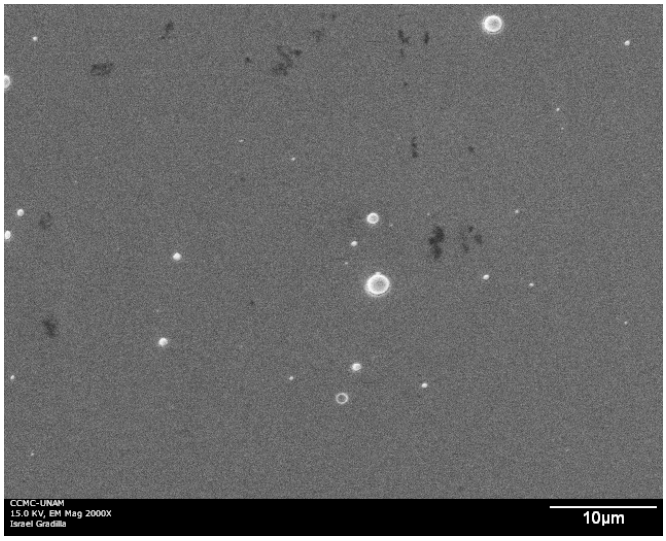

Figura 21. Imagen de SEM de la muestra de Ta puro depositada sobre silicio a temperatura ambiente, con el blanco localizado en el punto focal de la lente de enfoque del láser.

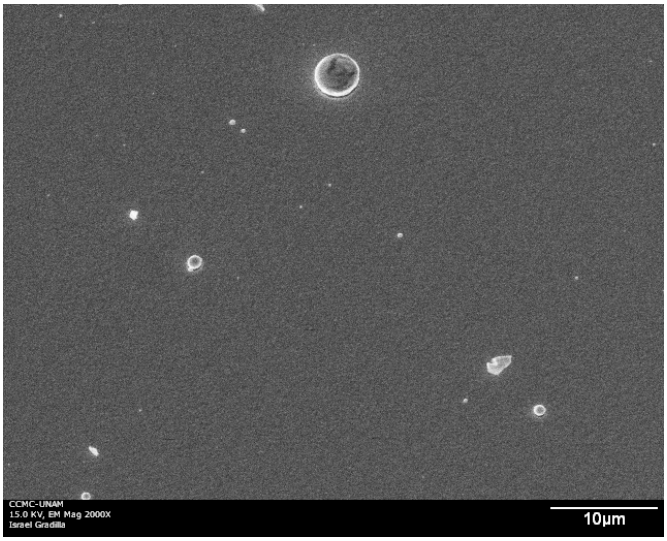

Figura 22. Imagen de SEM de la muestra de TaN depositada sobre silicio a 40 mTorr de N_2 y temperatura de 600 °C, distancia de desenfoque de la lente de 1.5 cm.

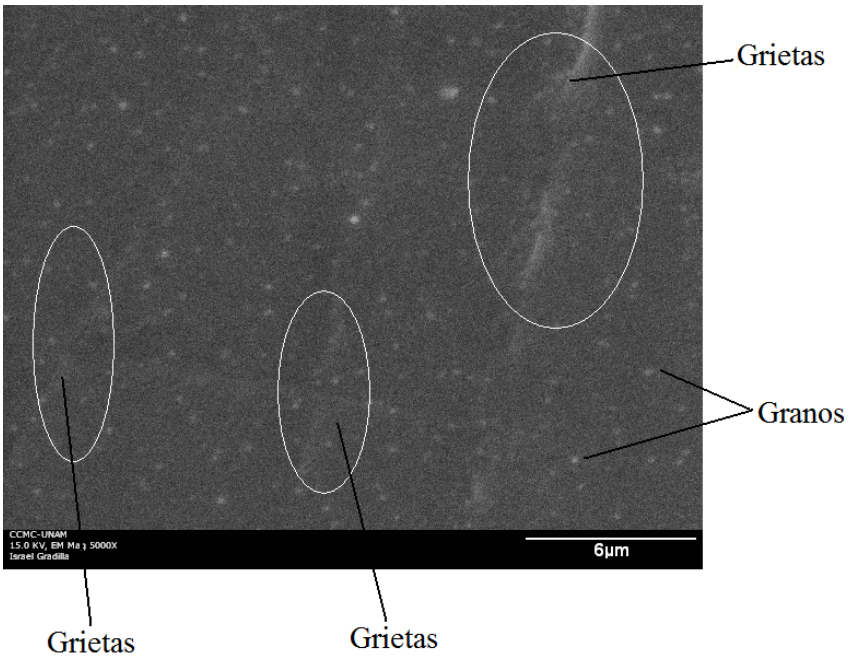

Figura 23. Imagen de SEM, muestra de TaN depositada sobre acero a 40 mTorr de N_2 y temperatura de 600 °C, distancia de desenfoque de la lente de 1.5 cm.

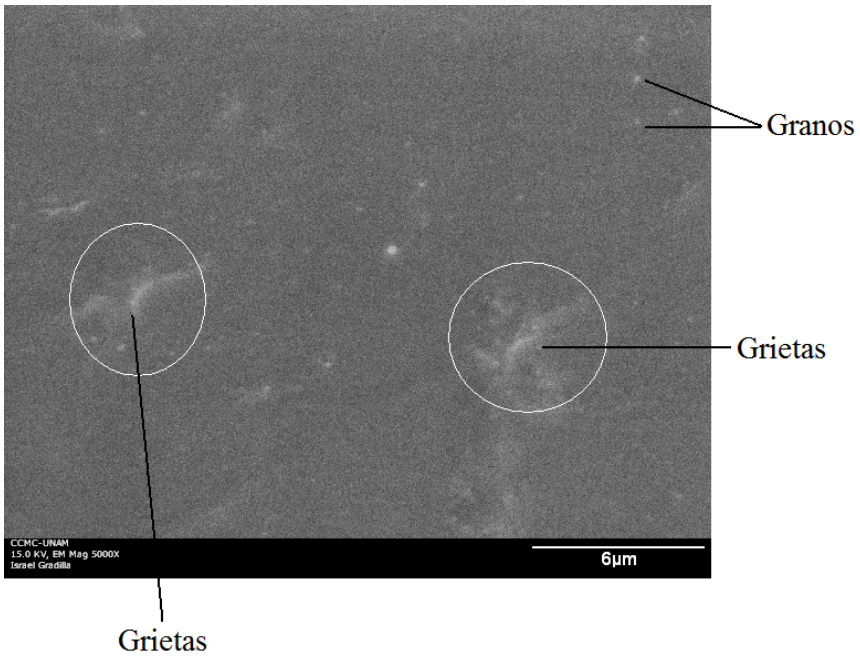

Figura 24. Imagen de SEM de la muestra de Ta_2N depositada sobre acero a 1 mTorr de N_2 y a temperatura de 600 °C, distancia de desenfoque de la lente de 1.5 cm.

En las figuras 23 y 24 observamos que la superficie de las muestras depositadas sobre acero presenta líneas o grietas. Esto posiblemente se deba al deficiente pulido de los sustratos de acero inoxidable. Además, se observan granos muy pequeños y uniformes, esto es debido a los poros propios del sustrato. Por lo tanto, se puede decir que las condiciones de depósito utilizadas en este trabajo no producen gran cantidad de gotas del material ablado sobre la superficie del sustrato.

III. 4. Difracción de rayos X

La figura 25 nos muestra una comparación del difractograma experimental del Ta puro y la tarjeta 04-0788 de la base de datos *Joint Committee for Powder Diffraction Sources* (JCPDS), 2003, de la *International Centre for Difraction Data* (ICDD). En la figura 25 se pueden observar los planos (110) y (211) del Ta en fase cúbica. Cabe mencionar que en el difractograma experimental aparece la señal de silicio en todo momento, esto se debe a que los rayos X penetran toda la película hasta llegar al sustrato y por tanto se obtiene información del silicio. Esta señal del silicio es muy intensa comparada con la señal de la película, por tanto se ha recortado el difractograma para facilitar la visualización de las señales provenientes de los depósitos.

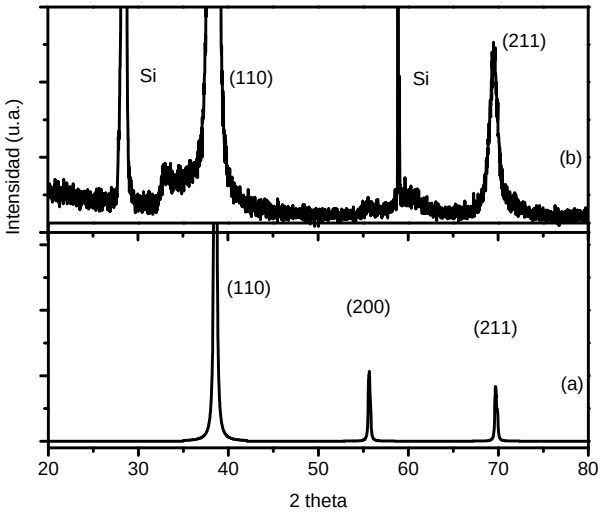

Figura 25. Difractogramas de rayos X de la muestra de Ta depositada sobre silicio: (a) simulado y (b) experimental.

La figura 26 muestra la comparación entre un difractograma del nitruro de tántalo depositado sobre silicio con estequiometría TaN simulado (a) y los difractogramas de las muestras depositados a las temperaturas de sustrato de: (b) temperatura ambiente, (c) 200 °C, (d) 400 °C y (e) 600 °C. En dicha figura se puede observar que al incrementar la temperatura de sustrato de ambiente a 400 °C no se observan cambios significativos en la estructura de la película, pero a 600 °C de temperatura de sustrato se definen claramente los planos cristalinos (110) y (220) de TaN. Cabe resaltar que estos planos cristalinos coinciden en posición con los planos simulados, por tanto podemos decir que las películas crecen en fase hexagonal con constantes de red a=5.1918 Å y c=2.9081 Å al igual que los datos reportados por Shi *et al.* (2005).

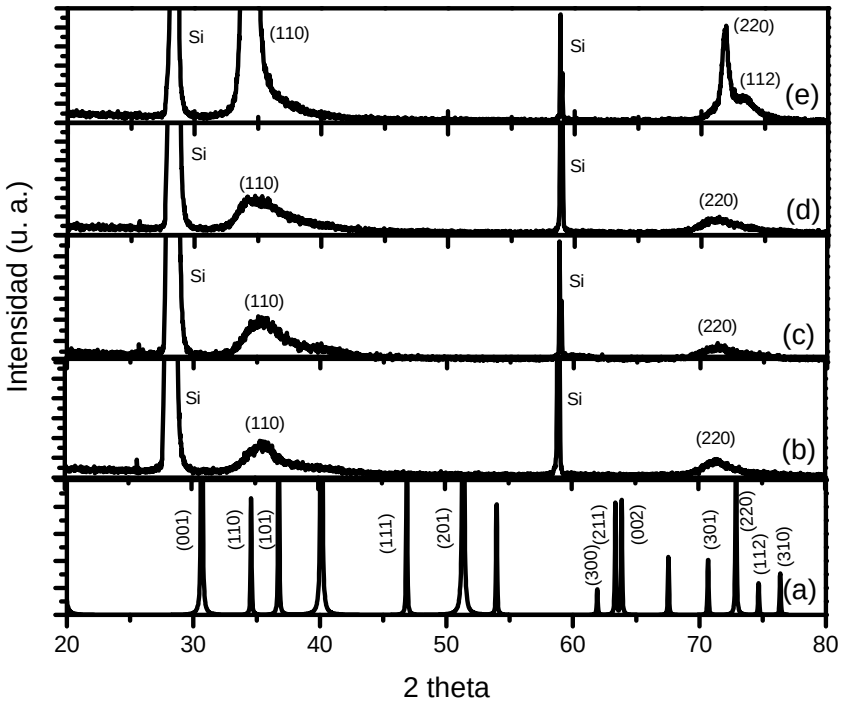

Figura 26. Simulación de un difractograma de rayos X para una muestra con estequiometría TaN (a), comparado con las muestras depositadas sobre silicio a las siguientes temperaturas de sustrato: (b) temperatura ambiente, (c) 200 °C, (d) 400 °C y (d) 600 °C.

La figura 27 muestra una comparación entre un difractograma del nitruro de tántalo depositado sobre silicio con estequiometría Ta_2N simulado (a) y los difractogramas de las muestras depositadas a las siguientes temperaturas de sustrato: (b) temperatura ambiente, (c) 200 °C, (d) 400 °C y (e) 600 °C. En dicha figura se puede observar que la temperatura de sustrato tiene el mismo efecto que tuvo sobre las muestras con estequiometría TaN (ver figura 26), sólo que a 600 °C de temperatura de sustrato se definen claramente los planos cristalinos (100) y (101). Cabe resaltar que estos planos cristalinos coinciden en posición con los planos simulados para Ta_2N, por tanto podemos decir que las películas crecen en fase hexagonal con constante de red a=3.0445 Å y c=4.9141Å al igual que los datos reportados por Han *et al.* (2006).

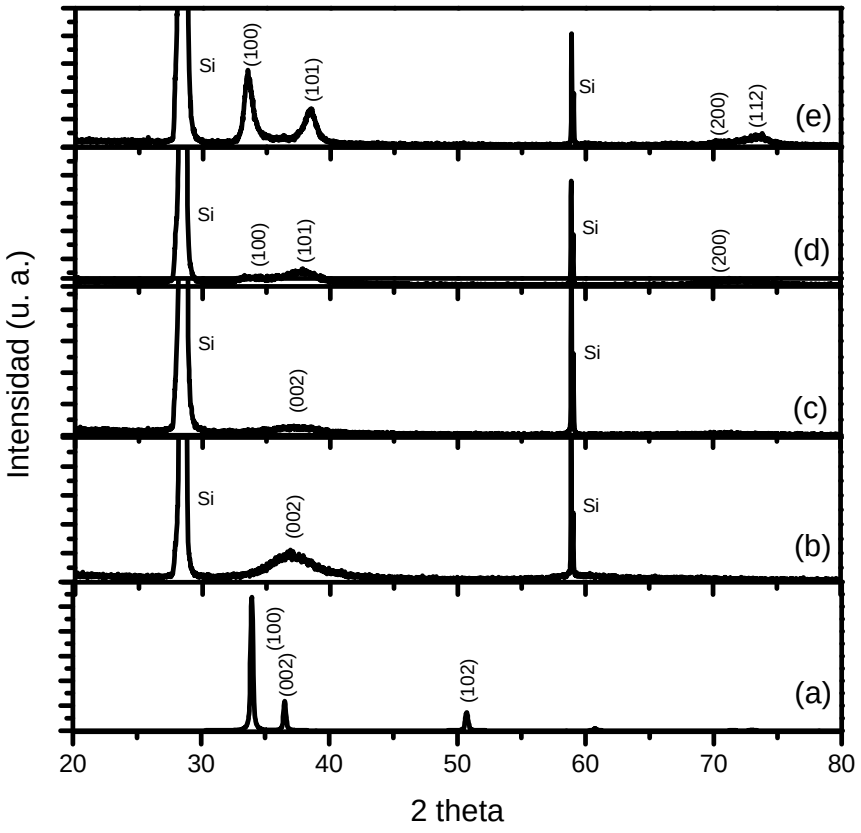

Figura 27. Simulación de un difractograma de rayos X para una muestra con estequiometría Ta_2N (a), comparado con las muestras depositadas sobre silicio a las siguientes temperaturas de sustrato: (b) temperatura ambiente, (c) 200 °C, (d) 400 °C y (d) 600 °C.

En la figura 28 se muestra un comparativo muy similar al que se observa en la figura 26, con la diferencia de que aparecen los picos característicos del sustrato de acero inoxidable. Observamos que a temperatura ambiente, 300 °C y 600 °C el material no cambia su estructura cristalina y, a 600 °C se definen los planos cristalinos. Al comparar este difractograma con la tarjeta 39-1485 de la base de datos JCPDS, confirmamos que estos depósitos presentan una fase hexagonal.

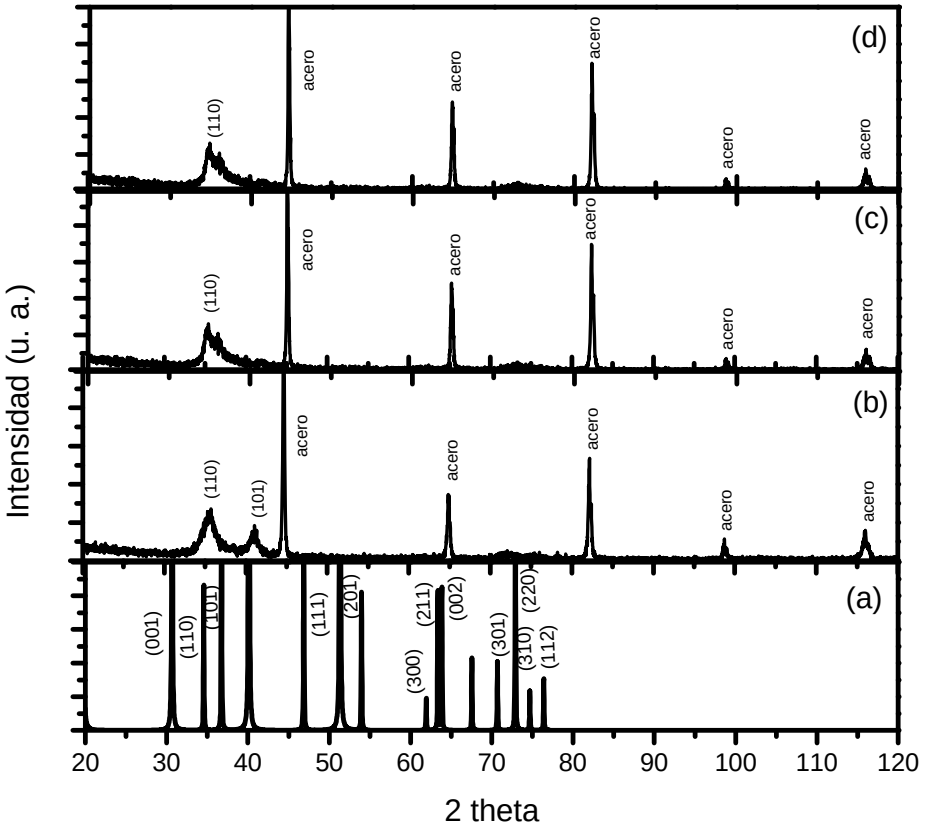

Figura 28. Simulación de un difractograma de rayos X para una muestra con estequiometría TaN (a), comparado con las muestras depositadas sobre acero inoxidable a las siguientes temperaturas de sustrato: (b) temperatura ambiente, (c) 300 °C, (d) 600 °C.

En la figura 29 se muestra un comparativo muy similar al que se observa en la figura 27, con la diferencia de que se observan las señales que corresponden al sustrato de acero inoxidable, además nos muestra que los planos que definen la estequiometría Ta_2N con fase

hexagonal registrada en la tarjeta 26-0985 de la base de datos JCPDS, están dados por los planos (101) y (100).

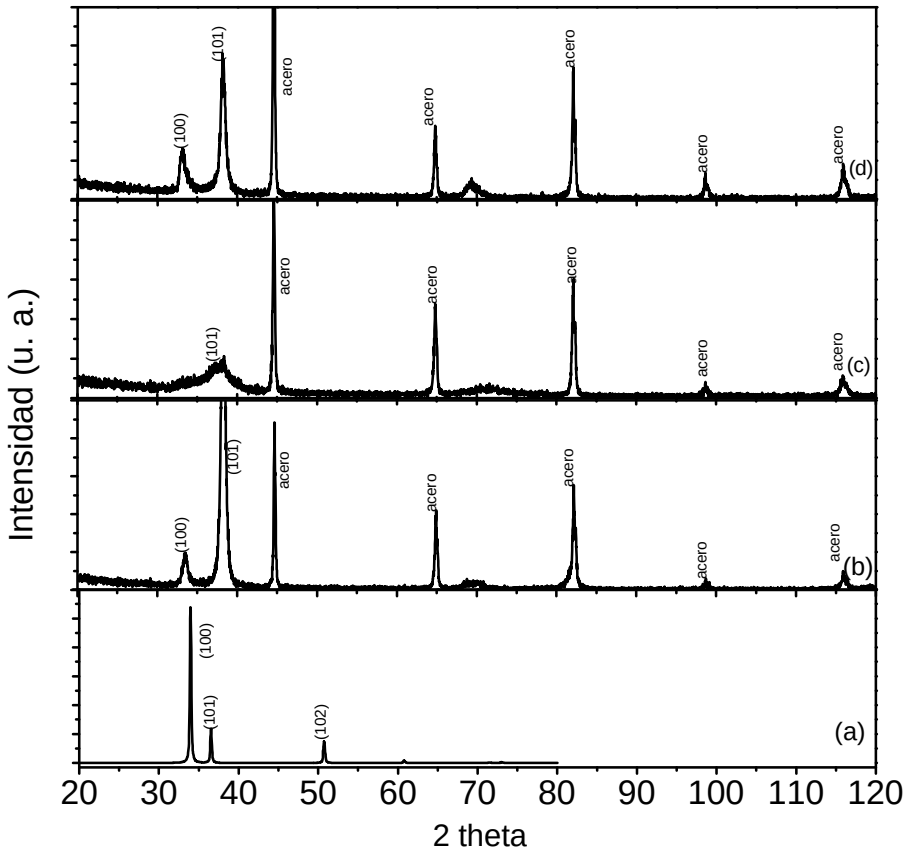

Figura 29. Simulación de un difractograma de rayos X para una muestra con estequiometría Ta_2N (a), comparado con las muestras depositadas sobre acero inoxidable a las siguientes temperaturas de sustrato: (b) temperatura ambiente, (c) 300 °C, (d) 600 °C.

En resumen, se puede decir que la estructura cristalina de los depósitos es indistinta del sustrato utilizado (silicio o acero inoxidable) y que es necesario aplicar al sustrato una temperatura de 600 °C durante el crecimiento para que las películas tengan un mejor ordenamiento cristalino. Por otro lado, cabe resaltar que los depósitos con estequiometría TaN presentaron crecimiento en fase hexagonal según la tarjeta 39-1485 de la base de datos JCPDS y los depósitos con estequiometría Ta_2N también presentan fase hexagonal, pero registrada por la tarjeta 26-0985.

III. 5. Perfiles de concentración

Los perfiles de concentración son una herramienta muy utilizada para monitorear recubrimientos una vez que éstos se exponen al ambiente y conocer si sufren cambios en su composición química, o para visualizar la composición a través de todo el depósito. Además, se pueden estimar los espesores de los depósitos si se conoce la tasa de erosión que realizan los iones de argón en el material de interés. En caso de no conocerse la tasa de erosión para el material de estudio, la perforación hecha por los iones de argón hasta obtener la señal del sustrato es una plataforma para el posterior análisis de perfilometría y, por ende, conocer el espesor de la película. En este trabajo, gracias a las mediciones de perfilometría (ver sección III.6), se obtuvo un valor constante de 2.06 nm/min como tasa de erosión, lo cual nos permitió reportar todos los perfiles de concentración en escala de profundidad (nm). Cabe resaltar que los nm que se observan en los gráficos de perfil de concentración al momento en que aparece la señal del sustrato no pueden ser tomados como el grosor de la película, ya que las propiedades mecánicas para cada muestra es diferente (ver sección III.7).

Antes de realizar el perfil de concentración es necesario obtener un espectro de AES, con la finalidad de monitorear la presencia de oxígeno y carbono presentes en la superficie del recubrimiento, debido a la exposición del mismo al medio ambiente. También se realiza un espectro de AES al finalizar el perfil de concentración, en este caso, con la finalidad de saber si hubo algún cambio dramático en la muestra (efecto del bombardeo de argón) o verificar que la película fue perforada en su totalidad.

En la figura 30 se muestra un espectro AES típico antes de realizar el perfil de concentración, resaltando las señales de O_{KLL} y C_{KLL}, lo que indica que hay contaminantes superficiales. También observamos que aparecen la señal de Ta y N con muy baja intensidad, la razón es que la contaminación superficial no permite observar con claridad las señales de la película. Para realizar el perfil se limpió previamente la superficie de la película, de tal forma que las señales de O_{KLL} y C_{KLL} no aparecen en el inicio del perfil.

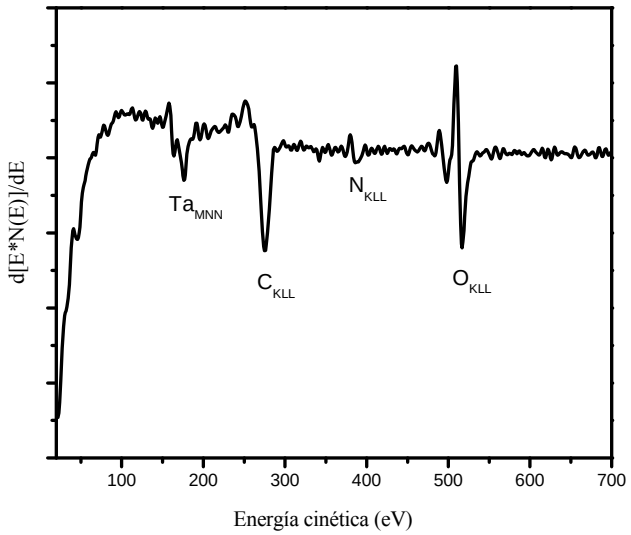

Figura 30. Espectro típico de AES antes de realizar el perfil de concentración.

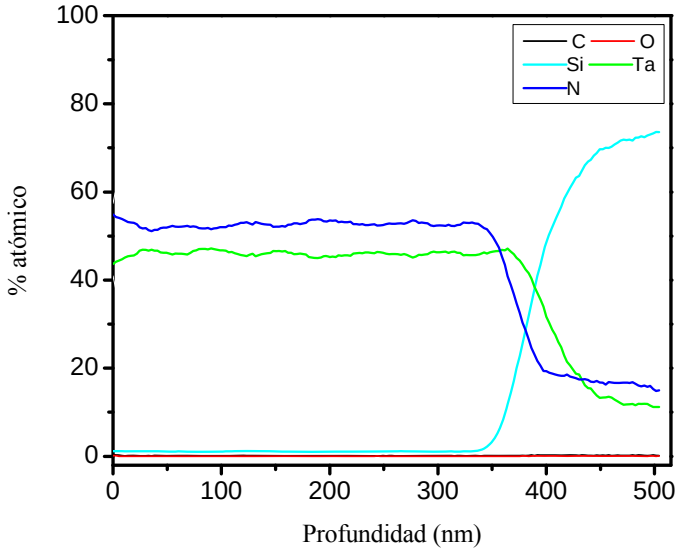

Figura 31. Perfil de concentración en % atómico *vs.* profundidad (nm) de la película de TaN depositada sobre silicio a temperatura ambiente, mostrando las señales de C, O, Ta, N y Si.

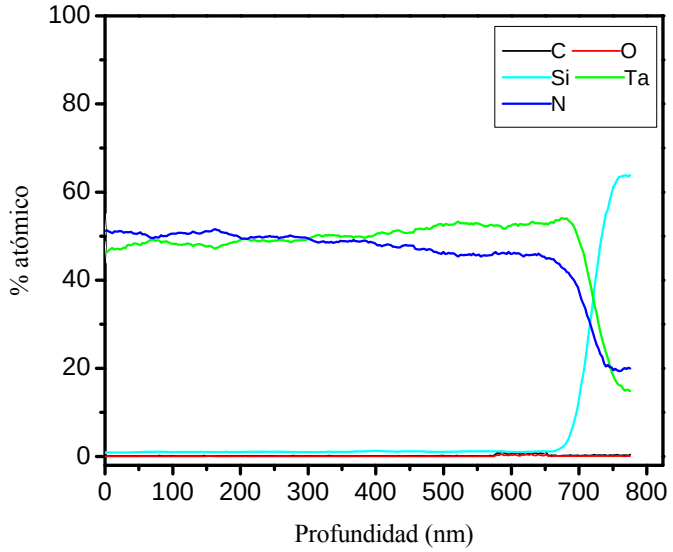

Figura 32. Perfil de concentración en % atómico *vs.* profundidad (nm) de TaN depositada sobre silicio a temperatura de 600 °C, mostrando las señales de C, O, Ta, N y Si.

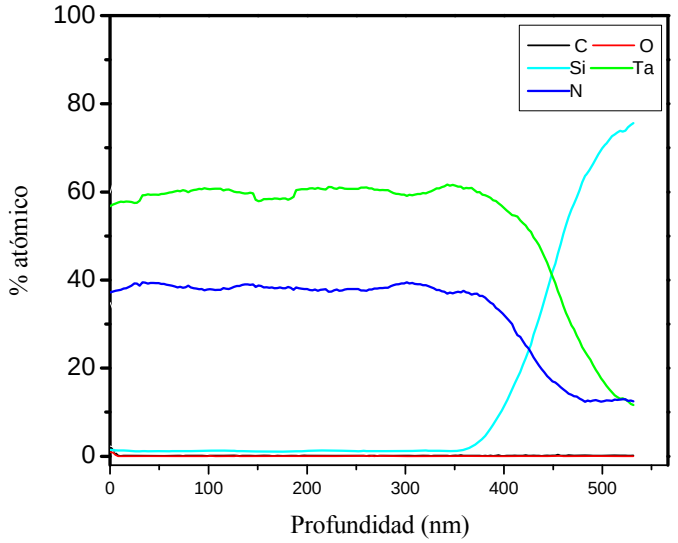

Figura 33. Perfil de concentración en % atómico *vs.* profundidad (nm) de Ta_2N depositada sobre silicio a temperatura ambiente, mostrando las señales de C, O, Ta, N y Si.

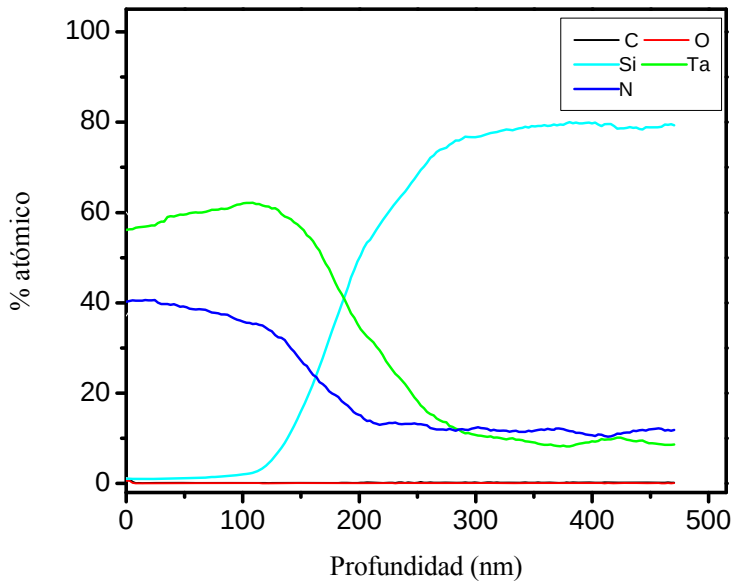

Figura 34. Perfil de concentración en % atómico *vs.* profundidad (nm) de Ta_2N depositada sobre silicio a temperatura de 600 °C, mostrando las señales de C, O, Ta, N y Si.

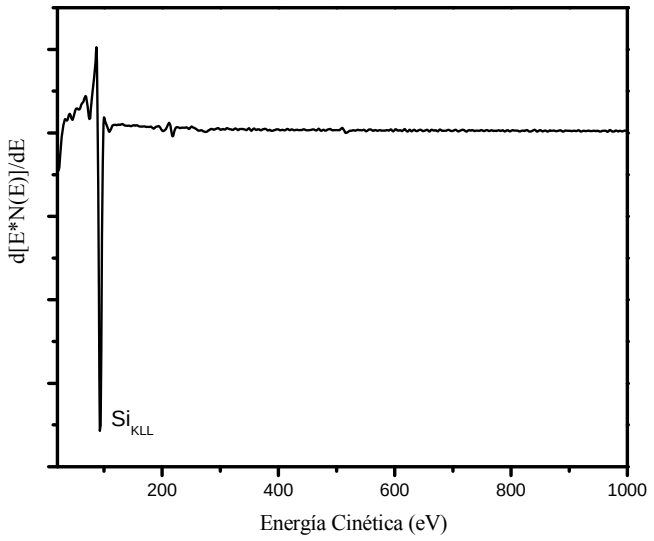

Figura 35. Espectro típico de AES después de realizar el perfil de concentración de una película depositada sobre silicio.

De las figuras 31 a la 34 se muestran los perfiles de concentración de las películas más relevantes en el presente trabajo, en ellas vemos que las señales de O y C no están presentes en el depósito y, por tanto, podemos observar que la composición atómica a lo largo de todo el crecimiento está constituida sólo por N y Ta. También se confirma que las composiciones calculadas coinciden con las estequiometrias encontradas en XPS, tanto para TaN como para Ta_2N. Las figuras 32 y 34 muestran un ligero incremento en la concentración de Ta momentos antes de que decaiga su señal y aparezca la del sustrato, dicho comportamiento sucede porque a las películas sintetizadas con temperatura de sustrato mayor a la temperatura ambiente se les tuvo que depositar una pequeña capa de Ta puro antes de iniciar el depósito de nitruro de tántalo, ésto con el propósito de mejorar la adherencia de los depósitos al sustrato, ya que se tenía este problema al inicio de los experimentos.

En la figura 35 se puede observar un espectro típico de una muestra sobre silicio adquirido después del perfil de concentración, donde sólo aparece la señal del sustrato, en este caso de Si_{KLL}; indicándonos que se perforó toda la película y se confirma que durante el depósito no hubo formación de óxidos ni de carburos.

VI. 6. Perfilometría

Los gráficos obtenidos por perfilometría nos ayudan a estimar el espesor de las películas sintetizadas después de realizar los perfiles de concentración, mostrando el recorrido del barrido (en unidades de longitud) *vs.* rugosidad (en unidades de longitud), asociando la rugosidad como el espesor de nuestras películas. La figura 40 presenta los orificios dejados por la erosión de iones argón durante los perfiles de concentración de la muestra de TaN sobre silicio a las siguientes temperaturas de sustrato: (a) temperatura ambiente y (b) 600 °C, con espesores aproximados de 0.600 y 0.530 μm.

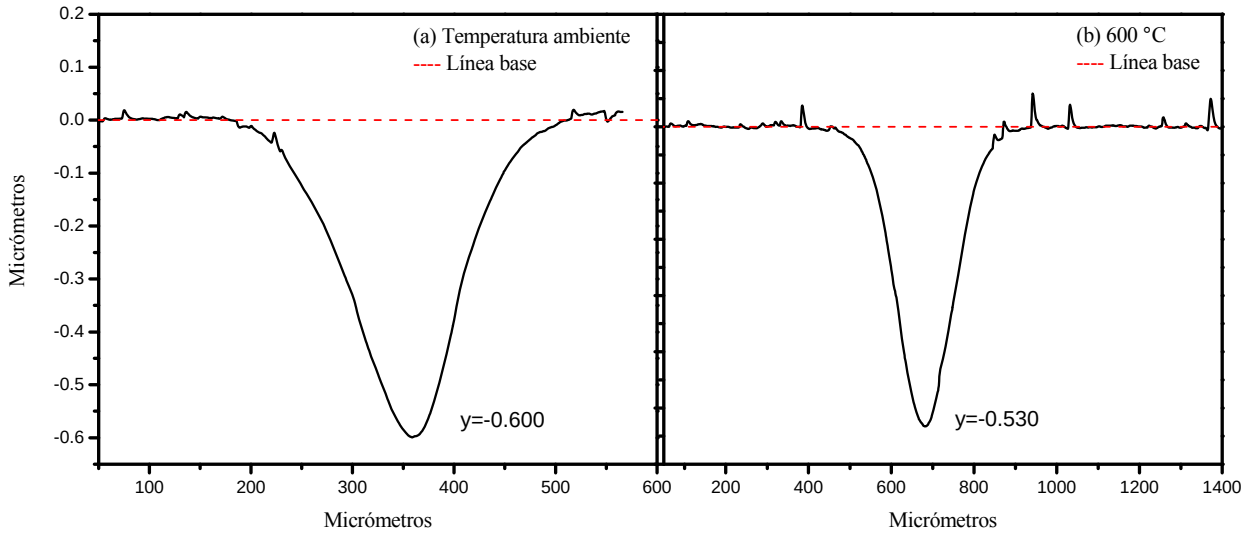

Figura 36. Perfil de los cráteres dejados por la erosión de iones argón en la muestra TaN depositada sobre silicio a las siguientes temperaturas de sustrato: (a) temperatura ambiente, (b) 600 °C. El perfil (a) muestra un grosor de 600 nm mientras que el perfil de (b) muestra un grosor aproximado de 530 nm.

Al medir las muestras más representativas que integran el presente trabajo se encontró que el espesor de las películas tuvieron un valor entre 450 y 700 nm. Dichos grosores nos permitió estimar una velocidad de depósito de 4.3 nm/min, lo que equivale a 69 pulsos/nm.

III. 7. Dureza

Con el programa Hysitron triboView del equipo Hysitron-Ubil fue posible obtener imágenes de la topografía de las muestras, con la finalidad de observar su superficie con mayor resolución. Las imágenes de las figuras 37 y 38 muestran la superficie de los depósitos de TaN y Ta_2N depositadas a temperatura ambiente sobre: (a) silicio y (b) acero inoxidable. Dichas figuras muestran que la topografía de las películas crecidas sobre silicio fue mucho más uniforme que las crecidas sobre acero, estas últimas presentaron numerosas grietas o rayones que también se observan en las imágenes de SEM (ver figuras 23 y 24) debido al deficiente pulido de los sustratos, además se observan claramente una especie de pirámides triangulares lo que provoca en la muestra una superficie irregular y, a su vez, esto complicó la selección del área para indentar.

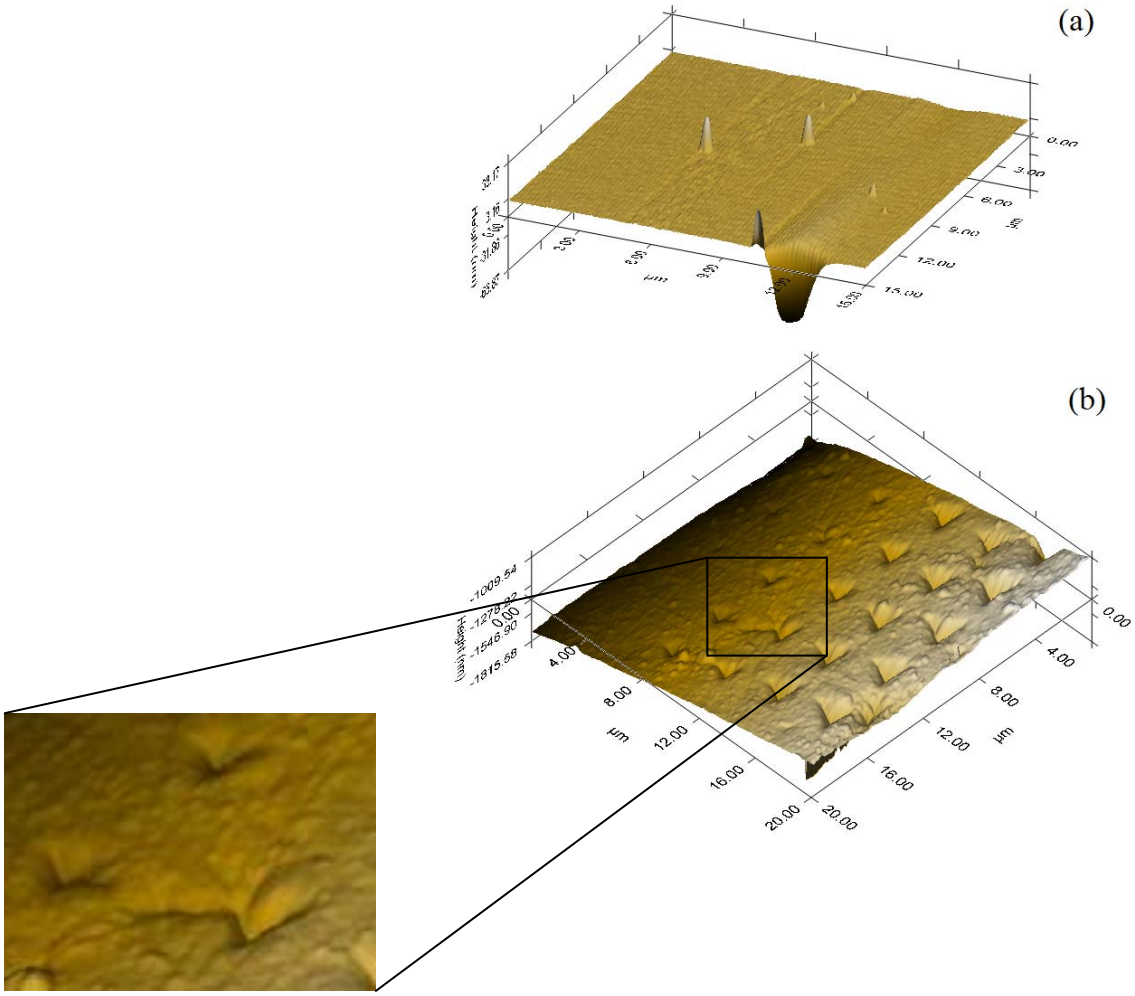

Figura 37. Imágenes de la topografía de las muestras de TaN depositadas a temperatura ambiente sobre: (a) silicio y (b) acero inoxidable (con huellas dejadas por el indentador). El recuadro muestra un acercamiento de la imagen.

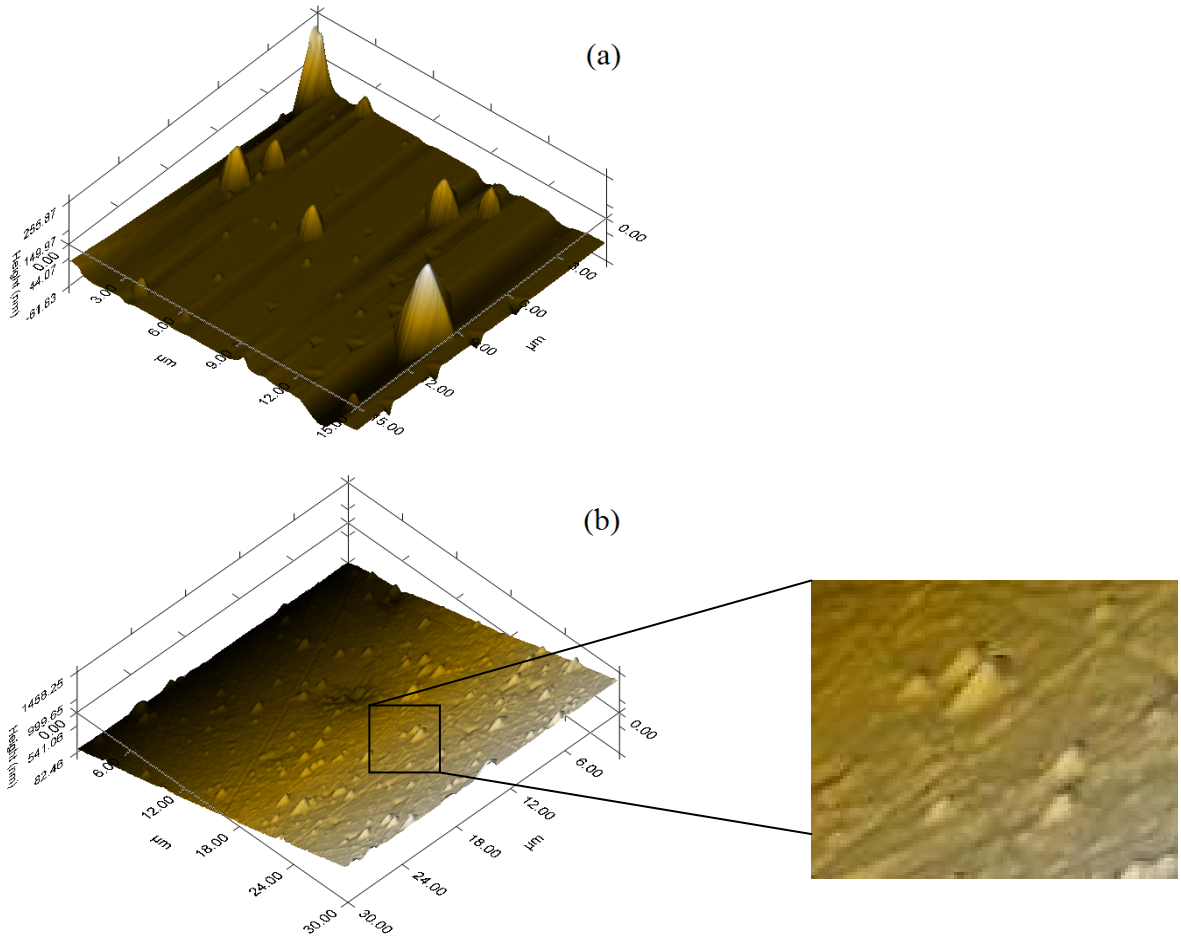

Figura 38. Imágenes de la topografía de las muestras Ta_2N depositadas a temperatura ambiente sobre: (a) silicio (con huellas dejadas por el indentador y algunas irregularidades debidas a la adquisición de la imagen) y (b) acero inoxidable, donde el recuadro muestra un acercamiento de la imagen.

Las figuras 39 y 40 muestran las curvas típicas obtenidas en la medición de dureza, estas curvas de carga y descarga nos permiten identificar parámetros muy importantes como carga máxima (Pmax), desplazamiento máximo (hmax) y rigidez (S). Éste último se obtiene mediante el método de Oliver y Parr, 1992, (ver sección II.2.5.1). Finalmente todos estos parámetros nos ayudan a determinar la dureza (H) del material cuando aplicamos una carga específica (ver tabla IX). Comparando las figuras 39 y 40, se observa que para una carga de 2500 µN en la muestra TaN la punta del indentor penetró 40 nm, mientras que en

la muestra de Ta_2N la penetración fue de 58 nm, lo que nos indica que la muestra TaN es más dura que la Ta_2N.

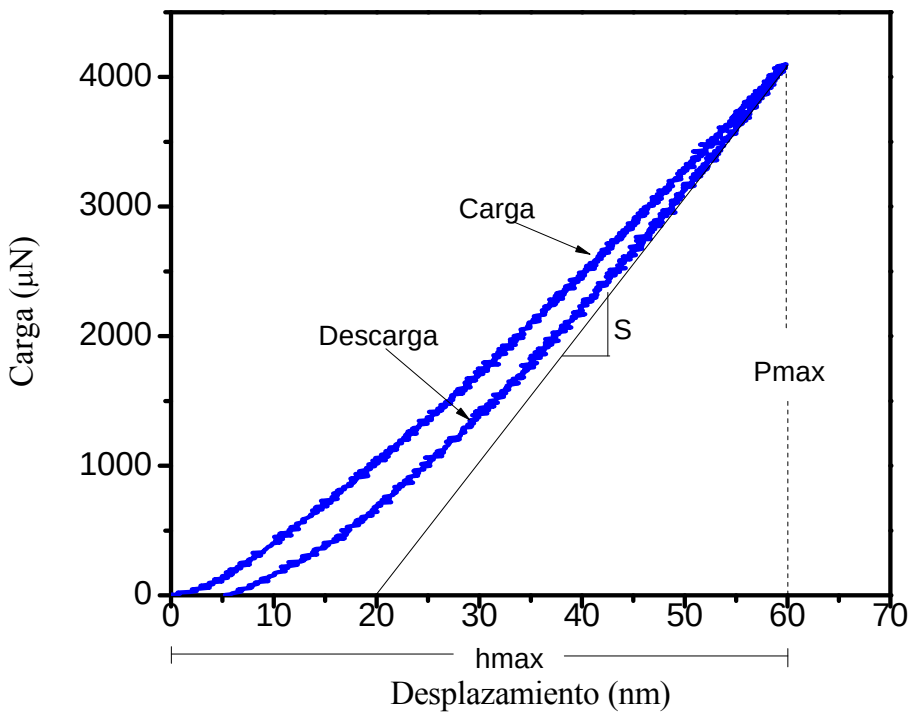

Figura 39. Curvas de carga y descarga de la muestra de TaN depositada a temperatura de 600°C.

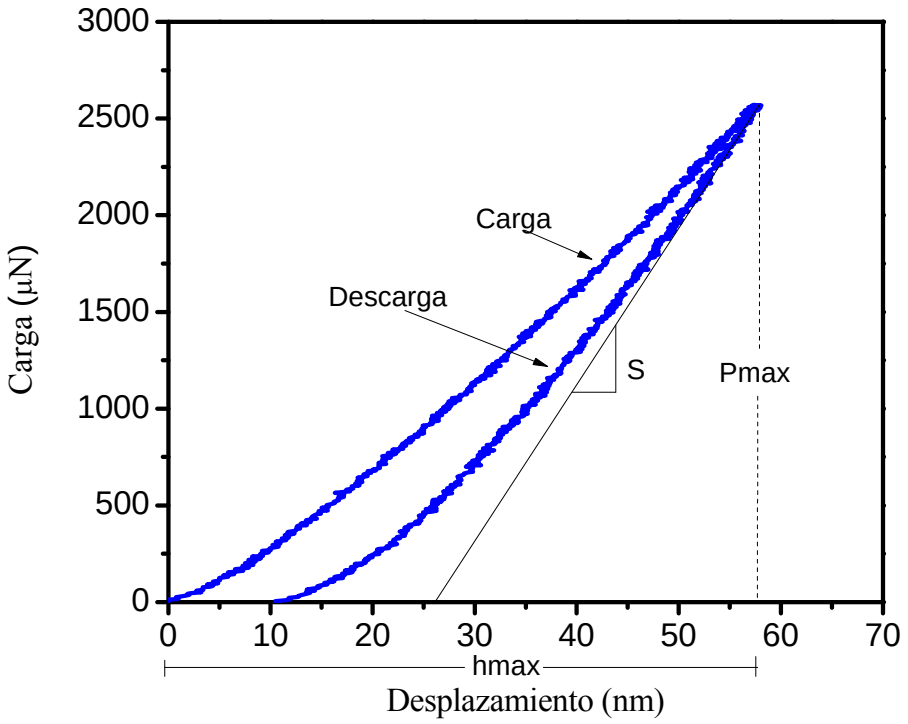

Figura 40. Curvas de carga y descarga de la muestra de Ta_2N depositada a temperatura de 600°C.

El Ajuste Korsunsky *et al*. (1998), se aplica especialmente para identificar la dureza de los recubrimientos, ya que el equipo proporciona la dureza de todo el sistema (película más sustrato). Al utilizar este ajuste podemos discernir cuál es la dureza de la película sin efecto aparente del sustrato. Las figuras 41, 42, 43 y 44 presentan los ajustes Kornsunsky de las muestras de mayor interés en este trabajo. Los valores dentro del círculo señalan la tendencia del valor de dureza de cada una de las películas mostrada en la tabla IX, los puntos por fuera del círculo identifican los valores de dureza de las películas con influencia del sustrato. El ajuste se prolonga hasta valores cercanos a la dureza del sustrato, con la intensión de comprobar el momento del cruce con la señal del silicio, que indica la dureza del sustrato y, de forma indirecta, confirmar el espesor de las películas. Cabe señalar que la tendencia del valor de la dureza del sustrato de silicio fue de 12 GPa y los espesores de los depósitos concuerdan con los encontrados mediante perfilometría, el cual tuvo un promedio de 600 nm.

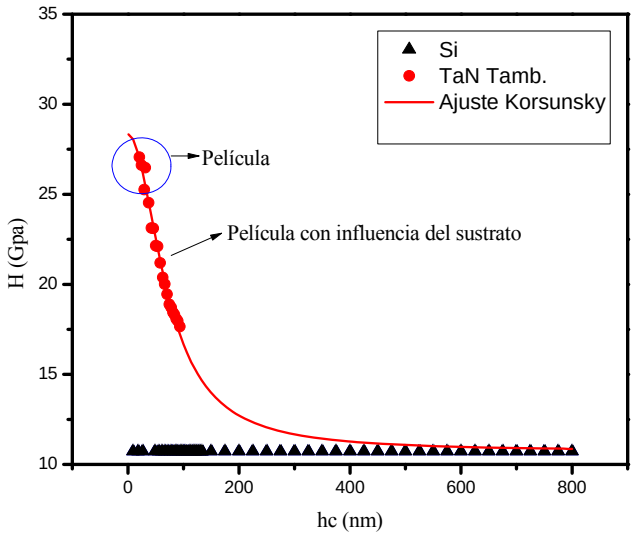

Figura 41. Ajuste Korsunsky de la muestra de TaN depositada a temperatura ambiente. Los triángulos representan la dureza del silicio, los círculos a la dureza del depósito y la línea continua al ajuste Korsunsky.

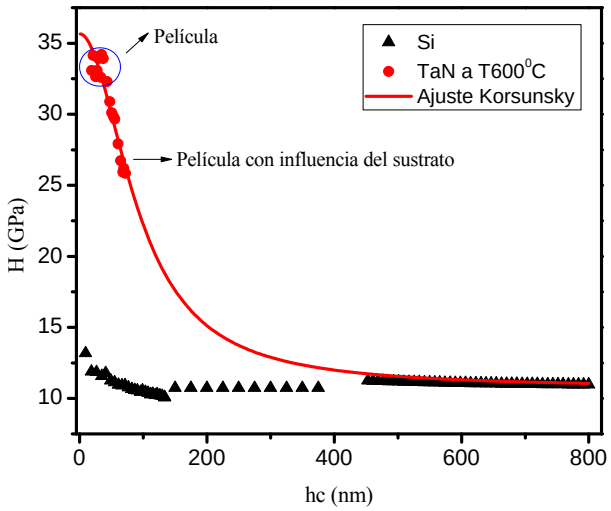

Figura 42. Ajuste Korsunsky de la muestra de TaN depositada a 600 °C. Los triángulos representan la dureza del silicio, los círculos a la dureza del depósito y la línea continua al ajuste Korsunsky.

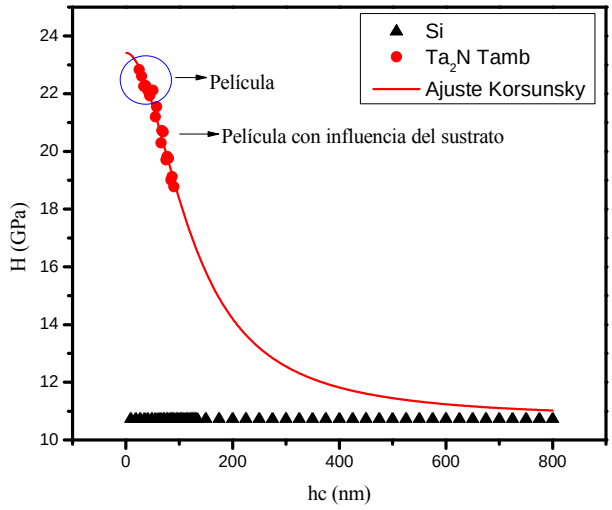

Figura 43. Ajuste Korsunsky de la muestra de Ta_2N depositada a temperatura ambiente. Los triángulos representan la dureza del silicio, los círculos a la dureza del depósito y la línea continua al ajuste Korsunsky.

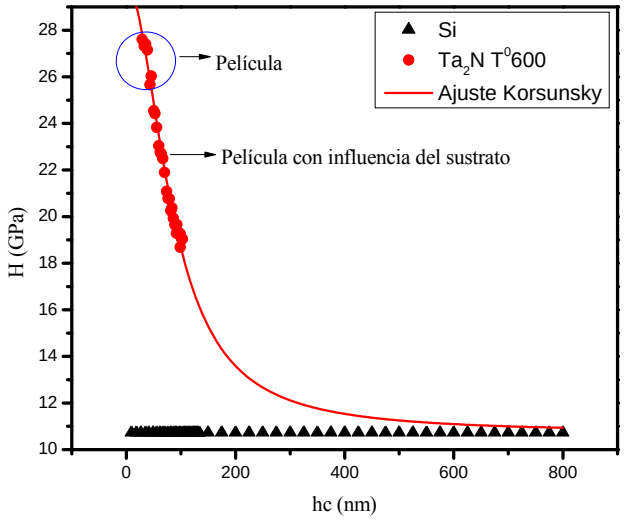

Figura 44. Ajuste Korsunsky de la muestra Ta_2N a temperatura de 600 °C. Los triángulos representan la dureza del silicio, los círculos a la dureza del depósito y la línea continua al ajuste Korsunsky.

La tabla IX muestra la importancia de la composición del material aunado a la temperatura aplicada al momento del crecimiento (calidad cristalina de la película) y cómo estos factores afectan las propiedades de dureza a una carga aplicada. Observamos, en ambas fases, que al incrementar la temperatura también incrementa el valor de dureza. La muestra que presenta una mayor dureza fue la fase TaN a 600 °C con un valor de 33.9 GPa, lo cual indica que este material pertenece a los super duros, encontrándose en valores semejantes a las estructuras TiN/TaN reportadas por Selinder *et al.* (1998) y Zhang *et al.* (2005) con valores de 35.7 y 39 GPa respectivamente y superando valores de TaN reportados por Hsieh *et al*. (2006), Perez J. *et al*. (2006) y Tseng *et al*. (2007), quienes reportaron valores de 20, 26.3 y 21 GPa, respectivamente.

Tabla IX. Cargas aplicadas y valores de dureza para las muestras de mayor interés en este trabajo.

Muestra	**Temperatura**	**Carga aplicada (μN)**	**Dureza (GPa)**
TaN	Ambiente	2700	26.6
TaN	600°C	4100	33.9
Ta_2N	Ambiente	3400	22.3
Ta_2N	600°C	2570	27.3

La figura 45 muestra un gráfico de carga y descarga típico de los depósitos sobre acero inoxidable, donde se observa que al aplicar una carga relativamente baja, su penetración es muy grande (la carga de 1300 μN penetró 46 nm), lo que indica que la muestra es muy blanda, además de que presenta demasiada plasticidad. Estos resultados pueden atribuirse al efecto combinado o único de la microestructura y/o topografía del material (ver figura 38 y 39). Este efecto ya ha sido observado por Meza *et al.* (2005). Por otro lado, la secuencia de los datos obtenidos no permiten realizar un ajuste Korsunsky (ver figura 46), por lo tanto no se puede estimar la tendencia de los valores de dureza para estos recubrimientos.

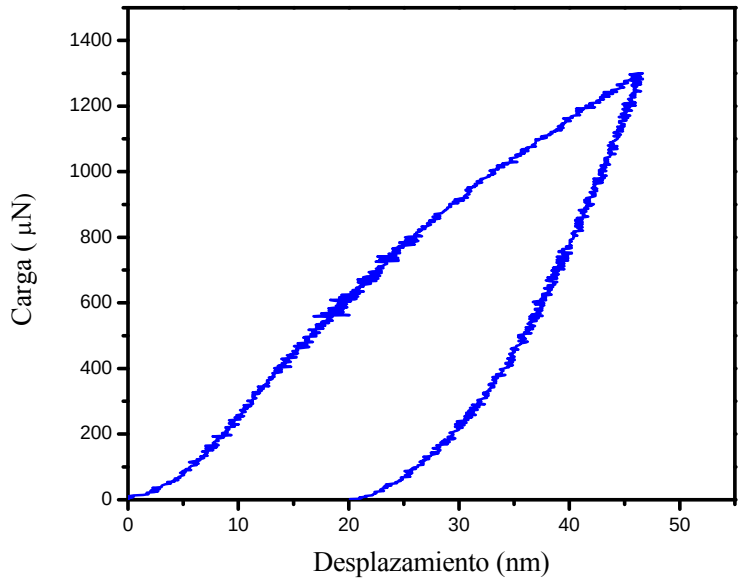

Figura 45. Curva de carga y descarga típica de las muestras crecidas sobre acero inoxidable.

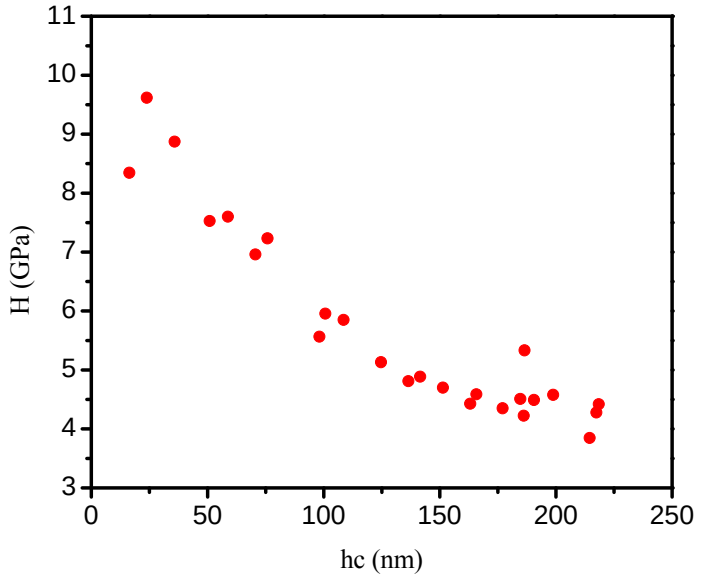

Figura 46. Gráfico de dureza (H) *vs.* desplazamiento (hc) de la muestra TaN depositada sobre acero a temperatura ambiente.

Podemos resumir que para mejorar las propiedades de dureza de estas películas es de suma importancia la composición del material, ya que al aumentar la presión de N_2 y la temperatura del sustrato al momento del crecimiento, incrementan los valores de dureza. Además, que la topografía de las películas juega un papel sumamente importante en las propiedades de dureza, encontrándose para este trabajo que entre más uniforme esté la superficie del sustrato, las películas tendrán una mayor dureza.

VI. 8. Módulo de Young

Al aplicar el método de Oliver y Pharr, 1992, se obtiene el valor de rigidez (S) y la función de área (A). Ésto nos permite conocer el módulo de Young mediante las ecuaciones mostradas en la sección II.4.2.5.2. Para encontrar los valores de módulo de Young de los depósitos usamos la siguientes información: módulo de Young del diamante (E_i=1141 GPa) y radio de Poisson del diamante (υ_i=0.07). Estos valores fueron reportados por Oliver y Pharr (1992) y el radio de Poisson del TaN que tiene un valor de υ=0.35 que fue reportado por Shibutani *et al.* (2004). Los valores de módulo de Young para los depósitos son mostrados en la tabla X.

Tabla X. Módulo de Young reducido (Er) y módulo de Young (E) de las películas depositadas sobre silicio.

Muestra	**Er (GPa)**	**E(GPa)**
TaN Tamb.	239	339
TaN a 600 °C	261	379
Ta_2N Tamb.	223	311
Ta_2N a 600 °C	208	285

En la tabla X se observa que se tiene un valor máximo del módulo de Young de 379 GPa, que pertenece a la muestra TaN a 600 °C, el cual es un valor muy semejante al reportado por Shibutani *et al.* (2004). Por lo anterior se confirma que las películas sintetizadas a mayor presión de N_2 y a mayor temperatura de sustrato presentan mejores propiedades mecánicas.

VI. CONCLUSIONES

Durante la realización de este trabajo se encontró que las principales condiciones para obtener la estequiometría de mayor interés (TaN) ya sea sobre sustratos de silicio y o de acero inoxidable fueron: la presión de N_2 de 40 mTorr y temperatura de sustrato de 600 °C, y para la estequiometría Ta_2N las condiciones fueron de 1 mTorr de N_2 a una temperatura de sustrato igual a 400 °C. El comportamiento de las películas al incrementar la presión de N_2 en la cámara de crecimiento manteniendo la temperatura del sustrato constante se manifiesta en un incremento del porcentaje de nitrógeno y disminución del porcentaje de Ta en los depósitos. Cuando aumentamos la temperatura a bajas presiones, incrementa el porcentaje de Ta con relación a la de nitrógeno. Los espectros de AES muestran un corrimiento en la posición en energía cinética, de las señales de Ta, N y O; esto se debe al ambiente químico propio del material, ya que se verificó que no hay efecto de carga. Así mismo, podemos decir que los porcentajes de Ta y N obtenidos no presentan diferencias significativas en películas crecidas tanto en sustratos de silicio como en acero inoxidable. Por lo tanto, los cálculos de porcentajes obtenidos por medio de AES dan soporte a los obtenidos por XPS, de tal forma que podamos asegurar que tenemos las estequiometrías TaN y Ta_2N. Las imágenes de SEM muestran que las condiciones de depósito utilizadas en este trabajo no producen gran cantidad de gotas del material ablado sobre la superficie del sustrato. Los difractogramas de rayos X muestran que la estructura cristalina de los depósitos es indistinta del sustrato utilizado (silicio o acero inoxidable) y que es necesario aplicar al sustrato una temperatura de 600 °C durante el crecimiento para que las películas tengan una mejor propiedad cristalina. Por otro lado, cabe resaltar que los depósitos con estequiometría TaN y Ta_2N presentaron crecimiento en fase hexagonal.

Los perfiles de concentración muestran que las señales de O y C no están presentes en los depósitos, por lo tanto, se pudo observar que la composición atómica en el interior de las películas a lo largo de todo el crecimiento está conformada sólo por N y Ta, con ello concluimos que no hubo formación ni de óxidos ni de carburos durante el depósito. También se confirma que las composiciones encontradas coinciden con las estequiometrías encontradas en XPS Y AES, tanto para TaN como para Ta_2N. Al realizar las mediciones

mediante perfilometría de las muestras más representativas que integran este trabajo, se encontraron espesores con valores entre 450 y 700 nm. Las muestras de TaN y Ta_2N crecidas sobre silicio a temperatura ambiente, tienen una topografía mucho más uniforme que las crecidas sobre acero inoxidable. Estas últimas presentan numerosas grietas o rayones debido al deficiente pulido de los sustratos, por lo que para trabajos futuro se propone que el pulido de los sustratos de acero inoxidable sea con acabado tipo espejo.

La muestra con una mayor dureza fue la de TaN a 600 °C con un valor de 33.9 GPa; esto indica que este material pertenece a los superduros, superando los valores reportados en la literatura. Lo que nos indica que para obtener películas de nitruro de tántalo superduras es más favorable utilizar el método de ablación láser que otros métodos como pulverización catódica reactiva o depósito por vapor químico. Para obtener buenas propiedades de dureza de estas películas, es de suma importancia la composición del material y la temperatura del sustrato al momento del crecimiento. Además, la topografía de las películas juega un papel sumamente importante en las propiedades de dureza, encontrándose en este trabajo que entre más uniformes sea la superficie de las películas, será mayor su dureza. Cabe mencionar que el comportamiento de los depósitos sobre acero inoxidable, indican que al aplicar una carga relativamente baja, la penetración del indentador es muy grande, lo que muestra que la película es muy blanda. Además, estos depósitos sobre acero inoxidable presentaron zonas de mayor plasticidad. Estos resultados sobre sustratos de acero inoxidable pueden atribuirse al efecto combinado o único de la microestructura y/o topografía del material. Observamos que el valor máximo del módulo de Young de 379 GPa pertenece a la muestra de TaN a 600 °C. Por lo anterior, se confirma que las películas sintetizadas a mayor presión de N_2 y a altas temperaturas de sustrato presentaron mejores propiedades mecánicas.

V. BIBLIOGRAFÍA

An, J. y Q. Y. Zhang, 2005. Structure, morphology and nanoindentation behavior of multilayerd. *Surface & coatings*. 200: 2451-2458 p.

An, J. y Q. Y. Zhang, 2007. Structure, hardness and tribological properties of nanolayerd TiN/TaN multilayer coatings. *Materials Characterization*. 58: 439-446 p.

Bartolo Pérez, P., J. L. Peña y M. H. Farías. 1998. El análisis elemental de las superficies de los sólidos mediante espectroscopías Auger y de fotoelectrones de rayos X. *Revista Mexicana de Física*. 44(1): 9-23 p.

Chen, J. C., B. Frühberger, M. D. weasel, J. E. Baumgartner and B. D. De Vries. 1996. Characterization of the electronic and catalytic properties of vanadium carbide: a comparative study of VC/V (110) model surfaces VC power materials. En: Omaya S. T. (Ed.). The chemistry of transition metal carbides and nitrides. Blackie Academic & Professional. London. 439-454 p.

Fischer Cripps, A. C. 2002. Nanoindentation. Springer-Verlag. New York. 1pp.

Han, S., T. L. Lee, C. J. Yang y H. C. Shih. 2006. Trench gap-filling copper by ion beam sputter deposition. *Materials Chemistry and Physics*. 97: 19-22 p.

Laurence, E. D., N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach y R. E. Weber. 1978. Handbook of Auger electron spectroscopy. Physical Electronics Industries. Segunda edición. U.S.A. 253 pp.

Hsieh, J. H., C. M. Wang y C. Li. 2006. Deposition and characterization of TaN-Cu nanocomposite thin films. *Surface & Coatings Technology*. 200: 3179-3183 p.

Joint Committee for Powder diffraction Sources (JCPDS), 2003. International Centre for Difraction Data (ICDD).

Perez J. M., K. H. Lau, A. Sanjurjo, J. Caro, J. M. Prado y C. Colominas. 2006. Multilayer coatings by chemical vapor deposition in a fluidized bed reactor at atmospheric pressure (AP/FBR-CVD): TiN/TaN and TiN/W. *Surface and Coatings Technology*. 201: 2174-2180 p.

Kawasaki, H., K. Doi, J. Namba, Y. Suda, T. Ohshima y K. Ebihara. 2001. Characterization of tantalum nitride thin films fabricated by pulser Nd:YAG laser deposition method. Japan *Journal Applied Physic*. 40: 2391-2394 p.

Kerlau, M., O. Merdrignac-Conanec, M. Guilloux-Viry y A. Perrin. 2004. Synthesis of crystallized TaON and Ta_3N_5 by nitridation of Ta_2O_5 thin films grown by pulsed laser deposition. *Solid State Sciences*. 6: 101-107 p.

Korsunsky, A. M., M. R. McGurk, S. J. Bull y T. F. Page. 1998. On the hardness of coated systems. *Surface & Coatings Technology*. 99: 171-183 p.

Lal, K., P. Ghosh, D. Biswas, A. K. Meikap, S. K. Chattopadhyay, S. K. Chatterjee, M. Ghosh, K. Baba y R. Hatada. 2004. A low temperature study of electron transport properties of tantalum nitride thin films prepared by ion beam assisted deposition. *Solid State Comunications*. 131: 479- 484 p.

Lee, G. R., H. Lim, H. S. Choi y J. J. Lee. 2007. Superhard tantalum-nitride films formed by inductively coupled plasma-assisted sputtering. *Surface & Coatings Technology*. 201: 5207-5210 p.

Lei, W., D. Liu, L. Shen, J. Zhang, P. Zhu, Q. Cui y G. Zou. 2007. Growth and characterization of single-phase metastable tantalum nitride nanocrystals by dc arc discharge. *Journal of Crystal Growth*. 306: 413-417 p.

Li Li, E. Niu, G. Lv, X. Zhang, H. Chen y S. Fan. 2007. Synthesis and electrochemical characteristics of Ta-N thin films fabricated by cathodic arc deposition. *Applied Surface Science*. 253: 6811-6816 p.

Marchand R., X. Gouin, F. Tessier and Y. Laurent. New route to molybdenum nitrides and oxynitrides: preparation and characterization of the new phases. En: Omaya S. T. (Ed.). The chemistry of transition metal carbides and nitrides. Blackie Academic & Professional. London. 252-273 p.

Maung, L., Khin, Y. K. Lee, S. Li, T. Osipowicz y H. L. Seng. 2001. The impact of layer thickness of IMP-deposited tantalum nitride films on integrity of Cu/TaN/SiO_2/Si multilayer structure. *Materials Science and Engineering B*. 84: 217-223 p.

Merzhanov A. G. 1995. History and recent developments in SHS. Ceramics International. 21 (5): 371-379 p.

Meza, J. M., C. A. Chaves y J. M.Vélez. 2006. Técnicas de indentación: medición de propiedades mecánicas en cerámicas. *Dyna*. 73(149): 81-93 p.

Miller, J. C. y R. F. Haglund Jr. 1991. Laser Ablation Mechanisms and Applications. Springer-Verlag. Berlin. 362 p.

Na, M. S., I. S. Park, S. Y. Park, G. H. Jeong y S. J. Suh. 2007. Electrical and structural properties of Ta-N thin film and Ta/Ta-N multilayer for embedded resistor. *Thin Solid Films*. 516 (16): 5465-5469 p.

Oyama S. T. 1996. The chemistry of transition metal carbides and nitrides. Blackie Academic & Professional. Primera edición. London. 536 pp.

Oliver, W. C. y G. M. Pharr. 1992. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indetation experiments. *Materials Research Society*. 7(6): 1564. 1583 p.

Powell, C. J., A. Jablonski, I. S. Tilinin, S. Tanuma y D. R. Penn. 1999. Surface sensitivity of Auger-electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and related Phenomena*. 98-99: 1-15 p.

Prieto López, L. O. 2009. Síntesis y caracterización de películas delgadas de ZrO_2 crecidas por ablación láser. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México.

Repoux, M., E. Darque-Ceretti, M. Casamassima y J. P. Contour. 1990. *Surface Interface Analisis*. 16: 209-212 p.

Scofield, J. H. 1976. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1486 eV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 8: 129-137 p.

Selinder, T. I., M. E. Sjöstrand, M. Nordin, M. Larsson, A. Östlund y S. Hogmark. 1998. Performance of PVD TiN/NbN superlattice coated cemented carbide tools in stainless steel machining. *Surface and Coatings Technology*. 105: 51-55 p.

Shi, L., Z. Yang, L. Chen y Y. Qian. 2005. Synthesis and characterization of nanocrystalline TaN. *Solid State Communications*. 133: 117-120 p.

Shibutani, T., T. Tsuruga, Q. Yu y M. Shiratori. 2004. Evaluation of interface strength between thin films fabricated on a silicon substrate of mixed mode of fracture. *Inter Society Conference on Thermal Phenomena*. 192-198 p.

Shirley, D. A. 1972. High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence band of gold. *Physic al Review B*. 5(12): 4709-4714 p.

Soto, G., W. De la Cruz y M. H. Farías. 2004. XPS, AES, and EELS characterization of nitrogen-containing thin films. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 135: 27-39 p.

Tougaard, S. 1988.Quantitative analysis of the inelastic background in surface electron spectroscopy. *Surface Interface Analisis*. 11: 453-472 p.

Tseng C. C., J. H. Hsieh, W. Wu, S. Y. Chang y C. L. Chang. 2007. Emergence of Ag particles and their effects on the mechanical properties of TaN-Ag nanocomposite thin films. *Surface and Coatings Technology*. 201: 9565-9570 p.

Tsukimoto, S., M. Moriyama y M. Murakami. 2004. Microstructure of amorphous tantalum nitride thin films. *Thin Solid Films*. 460: 222-226 p.

Wang, H., X. Zhang, A. Gupta, A. Tiwari y J. Narayan. 2003. Growth and characteristics of TaN/TiN superlattice structures. *Applied Physics Letters*. 83 (15): 3072-3074 p.

Wu, Y. Y. y M. Eizenberg. 2007. FTIR and ellipsometry characterization of ultra-thin ALD TaN films. *Materials Chemistry and Physics*. 101: 269-275 p.

Zier, M., S. Oswald, R. Reiche y K. Wetzing. 2005. XPS and ARXPS investigations of ultra thin TaN films deposited on SiO_2 and Si. *Applied Surface Science*. 252: 234-239 p.