# Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California

## Maestría en Ciencias en Nanociencias

# Crecimiento de películas delgadas de nitruro de tántalo por ablación láser para su potencial uso en dispositivos superconductores

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de Maestro en Ciencias

Presenta:

**Victor Manuel Quintanar Zamora**

Ensenada, Baja California, México
2020

Tesis defendida por

**Victor Manuel Quintanar Zamora**

y aprobada por el siguiente Comité

**Dr. Jesús Antonio Díaz Hernández**
Director de tesis

**Dr. Leonel Susano Cota Araiza**

**Dr. Óscar Edel Contreras López**

**Dr. David Hilario Covarrubias Rosales**

**Dr. Javier Alonso López Medina**

**Dr. Sergio Fuentes Moyado**
Coordinador del Posgrado en Nanociencias

**Dra. Rufina Hernández Martínez**
Directora de Estudios de Posgrado

*Victor Manuel Quintanar Zamora © 2020*
*Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis.*

Resumen de la tesis que presenta **Victor Manuel Quintanar Zamora** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

**Crecimiento de películas delgadas de nitruro de tántalo por ablación láser para su potencial uso en dispositivos superconductores**

Resumen aprobado por:

_____

Dr. Jesús Antonio Díaz Hernández

**Director de tesis**

Los materiales superconductores que poseen una temperatura crítica $T_C$ por encima de 4.2 K (el punto de ebullición del He líquido) son atractivos para el desarrollo de la electrónica superconductora por razones de costo de operación, uno de estos materiales es el nitruro de tántalo en su fase cristalina FCC que presenta superconductividad a una $T_C$ de 6.5 K cuando se encuentra en forma de bulto. Para poder emplear este material en el diseño de micro y nano dispositivos superconductores, es necesario obtenerlo en forma de película delgada y tener el control de su $T_C$. En el presente trabajo, se crecieron películas delgadas de nitruro de tántalo por ablación láser en forma reactiva dentro de un ambiente controlado de $N_2$. Las películas se depositaron sobre sustratos de MgO (100) a cuatro temperaturas diferentes (650, 700, 750 y 850 °C), utilizando la misma presión de $N_2$ (90 mTorr) en todos los experimentos. Para caracterizar las muestras se realizó un análisis químico por XPS *in situ* y un análisis estructural por XRD y TEM, mientras que para conocer la $T_C$ se midieron curvas de R vs. T mediante el método de las cuatro puntas. Los espectros XPS mostraron la existencia de nitruro de tántalo y la incorporación de impurezas de oxígeno al aumentar la temperatura de crecimiento, que se encuentran como TaON y $Ta_2O_5$. Además, se estimó que el tántalo presenta los estados de oxidación $Ta^{5+}$ y $Ta^{3+}$. Por su parte, los difractogramas de rayos X evidenciaron que las películas presentan estructuras FCC y hexagonal, y que conforme aumenta la temperatura de crecimiento, la cristalinidad aumenta y el parámetro de red disminuye. Por otro lado, las curvas de R vs. T demostraron que las películas crecidas a 750 y 850 °C exhiben superconductividad a una $T_C$ de 5.66 y 7.32 K respectivamente. Por último, las micrografías y los patrones de difracción de electrones obtenidos por TEM indicaron que las películas superconductoras presentan una estructura FCC y un espesor de 70 nm, donde la película crecida a 750 °C exhibe un crecimiento localmente ordenado en algunas regiones y la película crecida a 850 °C exhibe un crecimiento localmente epitaxial.

**Palabras clave: Superconductividad; nitruro de tántalo; películas delgadas; ablación láser.**

Abstract of the thesis presented **by Victor Manuel Quintanar Zamora** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience.

**Growth of tantalum nitride thin films by laser ablation for its potential use in superconducting devices**

Abstract approved by:

_____

Dr. Jesús Antonio Díaz Hernández

**Thesis Director**

Superconducting materials with a critical temperature $T_C$ above 4.2 K (the boiling point of liquid He) are attractive for the development of superconducting electronics for operating cost reasons. One of these materials is tantalum nitride with a crystalline phase FCC, which exhibits superconductivity at a $T_C$ of 6.5 K when it is in bulk. In order to use this material in the design of micro and nano superconducting devices, it is necessary to obtain it in the form of a thin film and control its $T_C$. In the present work, thin films of tantalum nitride were synthesized by reactive laser ablation in a controlled environment of $N_2$. The films were grown on MgO (100) substrates at four different temperatures (650, 700, 750, and 850 °C), using the same pressure of $N_2$ (90 mTorr) in all experiments. Chemical analysis by XPS *in situ* and structural analysis by XRD and TEM were carried out. While to know the $T_C$, R vs. T curves were measured by the four-probe method. The XPS spectra showed the existence of tantalum nitride and the incorporation of oxygen impurities with increasing growth temperature, which are found as TaON and $Ta_2O_5$. Also, it was estimated that tantalum presents the oxidation states $Ta^{5+}$ and $Ta^{3+}$. Furthermore, the X-ray diffractograms proved that the films present FCC and hexagonal structures and that as the growth temperature increases, the crystallinity increases and the lattice parameter decreases. On the other hand, R vs. T curves demonstrated that films synthesized at 750 and 850 °C exhibit superconductivity at a $T_C$ of 5.66 and 7.32 K, respectively. Finally, the micrographs and the electron diffraction patterns obtained by TEM indicated that the superconducting films have an FCC structure and a thickness of 70 nm, where the film synthesized at 750 °C exhibits locally ordered growth in some regions and the film synthesized at 850 °C it exhibits locally epitaxial growth.

**Keywords: Superconductivity; tantalum nitride; thin films; laser ablation.**

**Dedicatoria**

A mi familia, por todo su apoyo.

# Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, al Centro de Nanociencias y Nanotecnología y al personal de ambas instituciones por el uso de las instalaciones.

Al CONACYT por otorgarme la beca para realizar mis estudios de maestría (CVU: 905930).

Al proyecto FORDECYT 272894 por brindarme el financiamiento para realizar esta investigación y el apoyo de beca para concluir este trabajo.

A mi Director de Tesis, el Dr. Jesús Díaz por su dedicación y todas sus enseñanzas a lo largo de este periodo.

A los integrantes de mi Comité de Tesis, el Dr. Leonel Cota, el Dr. Óscar Contreras, el Dr. David Covarrubias y el Dr. Javier López por sus valiosas observaciones y recomendaciones.

A la Lic. Michelle Cedillo por compartir sus conocimientos y experiencia conmigo.

Al Dr. David Domínguez, la M.C. Eloísa Aparicio, el Ing. Israel Gradilla y el Sr. Francisco Ruiz por su apoyo en la caracterización de las muestras.

Al Dr. Agustín Conde por su apoyo en el uso del equipo PPMS DynaCool.

A la Dra. Mayra Hernández por sus valiosas sugerencias.

Al M.C. Jorge Vázquez y el M.C. Óscar Romo por su ayuda en la preparación de las muestras para TEM.

Al Dr. Víctor Soto y la M.C. Karina Chávez por su motivación para iniciar este posgrado.

# Tabla de contenido

Página

Resumen en español..... ii

Resumen en inglés..... iii

Dedicatoria..... iv

Agradecimientos..... v

Lista de figuras..... viii

Lista de tablas..... xi

**Capítulo 1. Introducción**..... 1

1.1 Conceptos introductorios..... 1

1.1.1 Superconductividad..... 1

1.1.1.1 Aplicaciones..... 2

1.1.1.2 Contexto económico..... 2

1.1.2 Películas delgadas..... 3

1.1.3 Dispositivos superconductores..... 4

1.1.3.1 Nitruros intersticiales refractarios..... 5

1.1.3.2 Nitruro de tántalo..... 6

1.1.4 Propósito del trabajo..... 7

1.2 Antecedentes..... 7

1.2.1 Fases cristalinas del nitruro de tántalo..... 7

1.2.2 Superconductividad en películas delgadas de nitruro de tántalo..... 9

1.2.2.1 Crecimiento por pulverización catódica..... 10

1.2.2.2 Crecimiento por depósito por láser pulsado..... 11

1.3 Justificación..... 13

1.4 Hipótesis..... 14

1.5 Objetivos..... 14

1.5.1 Objetivo general..... 14

1.5.2 Objetivos específicos..... 14

**Capítulo 2. Metodología**..... 15

2.1 Síntesis..... 15

2.1.1 Depósito por láser pulsado en forma reactiva..... 15

2.1.2 Sistema de ultra alto vacío..... 16

2.1.3 Procedimiento de limpieza…….. 18
2.1.4 Parámetros de crecimiento……. 18
2.2 Caracterización…… 19
2.2.1 Espectroscopía de electrones fotoemitidos por rayos X…….. 19
2.2.1.1 Análisis cuantitativo…… 20
2.2.2 Difracción de rayos X…….. 24
2.2.3 Resistencia vs. Temperatura……. 26
2.2.4 Microscopía electrónica de transmisión……. 28
2.2.4.1 Preparación de la muestra……. 32

**Capítulo 3. Resultados y discusión**…… 34
3.1 Estequiometría…… 34
3.2 Estructura cristalina …… 42
3.3 Temperatura crítica superconductora……. 45
3.4 Crecimiento cristalino…… 47
3.5 Discusión general…….. 54

**Capítulo 4. Conclusiones**…….. 57
4.1 Conclusiones generales……. 57
4.2 Perspectivas a futuro…….. 58

**Literatura citada**…… 60

# Lista de figuras


| Figura | | Página |
|---|---|---|
| 1 | Principales características de un material superconductor. (a) Resistencia eléctrica igual a cero y (b) Efecto Meissner, es decir, la expulsión del campo magnético del interior del material en estado superconductor…….. | 1 |
| 2 | Proyección del crecimiento del mercado de los materiales superconductores en distintas áreas para el año 2024…….. | 3 |
| 3 | Representación de una película delgada soportada por un sustrato……. | 3 |
| 4 | Modos de crecimiento de películas delgadas. (a) Volmer-Weber, (b) Frank-van der Merwe y (c) Stranski-Krastanov……. | 4 |
| 5 | Dispositivos superconductores a base de películas delgadas (a) SNSPD, (b) SQUID y (c) Qubits superconductores…… | 5 |
| 6 | Estructura cristalina, estequiometría y estabilidad de diferentes fases del sistema Ta-N calculadas por DFT…… | 9 |
| 7 | Patrones de difracción de rayos X y curvas de Resistencia vs. Temperatura de películas delgadas de nitruro de tántalo superconductoras, donde los flujos de $N_2$ utilizados para su crecimiento fueron de (a) 5%, (b) 10%, (c) 15%, (d) 20% y (e) 25%..... | 11 |
| 8 | Patrones de difracción de rayos X y curvas de ρ(T)/ρ(15 K) vs. Temperatura de películas delgadas de nitruro de tántalo superconductoras depositadas sobre sustratos de (a) $SiO_2$ y (b) MgO……. | 12 |
| 9 | Deconvolución del pico de Ta 4f de películas delgadas de nitruro de tántalo crecidas a diferentes presiones de $N_2$ (a) 60 mTorr, (b) 70 mTorr, (c) 90 mTorr…….. | 13 |
| 10 | Diagrama esquemático de PLD en forma reactiva. Los fotones del láser pulsado inciden en el blanco de Ta para producir una pluma de ablación, que reacciona con el $N_2$ que se encuentra dentro de la cámara y se deposita en forma de película de nitruro de tántalo sobre el sustrato de MgO…… | 16 |
| 11 | Diagrama esquemático del sistema de UHV Riber LDM-32 modificado. (a) Cámara de introducción de muestras. (b) Cámara de crecimiento de películas delgadas por PLD. (c) Cámara de análisis por XPS *in situ*…… | 17 |
| 12 | Diagrama esquemático simplificado del proceso de fotoemisión que sucede en XPS. (a) En el estado inicial un fotón incide en los niveles internos de un átomo y excita a un electrón. (b) En el estado final el electrón (conocido como fotoelectrón) es expulsado fuera del átomo hacia un nivel de vacío, por lo que ya no se encuentra amarrado al átomo…….. | 19 |

13 Diagrama esquemático del proceso de difracción de rayos X. Los fotones de rayos X inciden en el cristal a un ángulo θ y son dispersados por los átomos de la red periódica a un ángulo θ..... 24

14 Diagrama esquemático del método de las cuatro puntas. La fuente produce una corriente continua que se suministra hacia la muestra por medio de un par de cables (1 y 4) colocados en los extremos. El voltaje se mide por separado mediante un voltímetro conectado con otro par de cables (2 y 3) colocados en el interior que no incluyen el voltaje de los cables de corriente..... 27

15 Interacción electrón-materia. El haz de electrones interactúa con la muestra y se generan diferentes señales que se pueden detectar en el microscopio (la mayoría de ellas), dependiendo de la configuración utilizada. Los electrones que traspasan la muestra se conocen como electrones transmitidos..... 29

16 Diagrama esquemático de los componentes principales de un TEM..... 30

17 Muestra de nitruro de tántalo devastada con el haz de iones enfocados de galio..... 32

18 Muestra adelgazada de la sección transversal de la película de nitruro de tántalo en forma de cuña lista para ser analizada por TEM..... 33

19 Espectros generales XPS de baja resolución de las películas delgadas crecidas a 650, 700, 750 y 850 °C..... 35

20 Espectros XPS de alta resolución de la ventana de O 1s de las películas delgadas crecidas a (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750°C y (d) 850 °C..... 37

21 Espectros XPS de alta resolución de la ventana de Ta $4p_{3/2}$ y N 1s de las películas delgadas crecidas a (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750°C y (d) 850 °C..... 38

22 Curva en escala logarítmica del $\lambda_{IMFP}$ vs. KE para el TaN calculada mediante el modelo TPP-2M..... 39

23 Espectro XPS de alta resolución de la ventana del doblete de Ta 4f de las películas delgadas crecidas a (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750°C y (d) 850 °C..... 41

24 Difractogramas de rayos X indexados de las películas de nitruro de tántalo crecidas a 650, 700, 750 y 850 °C sobre sustratos de MgO..... 43

25 Curva de R vs. T de la película delgada de nitruro de tántalo crecida a 700 °C..... 45

26 Curva de R vs. T de la película delgada de nitruro de tántalo crecida a 750 °C..... 46

27 Curva de R vs. T de la película delgada de nitruro de tántalo crecida a 850 °C..... 46

28 Micrografía TEM de la sección transversal de la muestra TaN 750 °C, en la que se observan las diferentes capas que son: el sustrato de MgO, la película de TaN de 70 nm de espesor, el depósito de Au y el depósito de C..... 48

29 Direcciones [100], [010] y [001] de la celda unitaria tipo FCC..... 49

30 Planos (200), (020) y (002) de la celda unitaria tipo FCC…… 49

31 Micrografía TEM de la muestra TaN 750 °C, en la que se observa la sección transversal de la región de la interfaz entre el sustrato de MgO y la película de TaN…… 50

32 Micrografía TEM de la muestra TaN 750 °C, en la que se observa la sección transversal de la película de TaN en una región cercana al borde superior de la misma…… 51

33 Patrón de difracción de electrones indexado del sustrato de MgO utilizado en la muestra TaN 750 °C…… 51

34 Micrografía TEM de la muestra TaN 850 °C, en la que se observa la sección transversal de la región de la interfaz entre el sustrato de MgO y la película de TaN…… 52

35 Micrografía TEM de la muestra TaN 850 °C, en la que se observa la sección transversal de película de TaN en una región cercana al borde superior de la misma……. 53

36 Patrón de difracción de electrones indexado de la película de nitruro de tántalo crecida a 850 °C…….. 53

# Lista de tablas


| Tabla | | Página |
|---|---|---|
| 1 | Características y propiedades del nitruro de tántalo…… | 6 |
| 2 | Estructura cristalina y estequiometría de las fases del nitruro de tántalo…… | 8 |
| 3 | Energía de amarre reportada en la literatura de los picos característicos de los elementos tántalo, nitrógeno, oxígeno y carbono……. | 34 |
| 4 | Área bajo la curva de cada componente en los espectros de alta resolución de las ventanas del Ta $4p_{3/2}$, N 1s y O 1s de las películas delgadas…… | 39 |
| 5 | Camino libre medio, factor de Scofield y factor de sensibilidad para los picos de interés en este trabajo…… | 39 |
| 6 | Concentración elemental de las películas delgadas…… | 40 |
| 7 | Energía libre de formación del TaN y del $Ta_2O_5$ calculada a 650, 700, 750 y 850 °C…….. | 40 |
| 8 | Distancia interplanar y parámetro de red de las películas de nitruro de tántalo obtenidos experimentalmente……. | 44 |

# Capítulo 1. Introducción

## 1.1 Conceptos introductorios

### 1.1.1 Superconductividad

La superconductividad es un fenómeno físico en el que la resistencia eléctrica de algunos materiales desaparece cuando son enfriados por debajo de una temperatura característica conocida como la temperatura crítica ($T_C$), la cual varía para cada material. Debido a que la resistencia es igual a cero, la conducción de los electrones se realiza sin pérdidas de energía (Bardeen *et al*., 1957). Este fenómeno fue descubierto en 1911 por Heike Kamerlingh Onnes cuando enfrió mercurio por debajo de la temperatura del helio líquido (4.2 K) y observó que la resistencia del material desapareció repentinamente.

Además, cuando un material se encuentra en estado superconductor, se presenta un fenómeno de diamagnetismo perfecto conocido como "efecto Meissner", en el que las corrientes inducidas expulsan el campo magnético que de otro modo habría penetrado en el material. Este efecto fue descubierto en 1933 por Meissner y Ochsenfeld cuando midieron la distribución del campo magnético por fuera de muestras superconductoras de estaño y plomo.

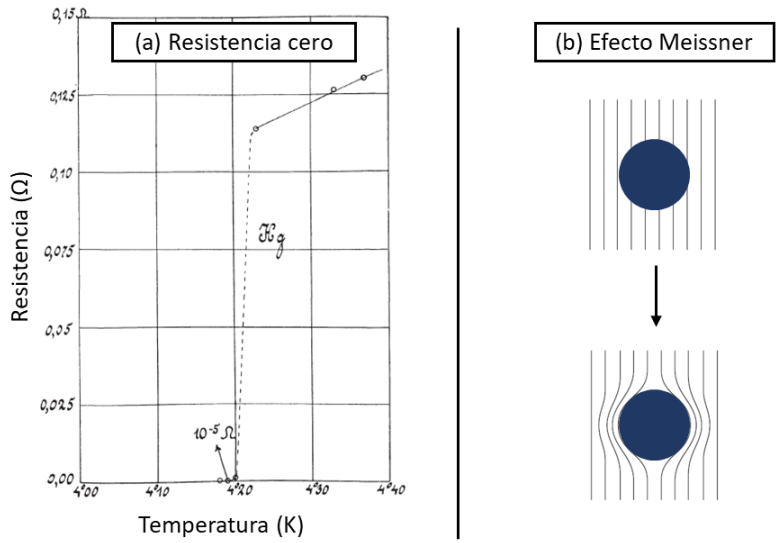



**Figura 1.** Principales características de un material superconductor. (a) Resistencia eléctrica igual a cero (Adaptado de Onnes, 1911) y (b) Efecto Meissner, es decir, la expulsión del campo magnético del interior del material en estado superconductor.

Existen otros dos parámetros críticos característicos de cada material además de la $T_C$, que al ser sobrepasados llevan a la destrucción del estado superconductor, estos parámetros son: campo magnético crítico ($H_C$) y densidad de corriente crítica ($J_C$).

#### 1.1.1.1 Aplicaciones

Una de las principales aplicaciones de los materiales superconductores es la producción de campos magnéticos muy intensos mediante electroimanes fabricados con bobinas superconductoras, que se utilizan en equipos de resonancia magnética nuclear para generación de imágenes de interés médico, en trenes de levitación magnética y en aceleradores de partículas (Magaña, 2012).

Otras aplicaciones importantes de estos materiales son los cables de transmisión de electricidad que no presentan pérdidas de energía y los generadores eléctricos que presentan eficiencias superiores al 99%, a la vez que ocupan la mitad de espacio que los generadores convencionales que utilizan cables de cobre (Coalition for the Commercial Application of Superconductors, 2014).

#### 1.1.1.2 Contexto económico

El mercado de los materiales superconductores fue mayor a 650 millones de dólares en 2016 y se proyecta un crecimiento del 17% para el 2024 (ver figura 2). Se espera que los superconductores continúen desempeñando un papel dominante en campos como la medicina, la investigación científica y la industria electrónica (Pulidindi, 2017).

Para poder desarrollar todo el potencial de los superconductores, es necesario tener control de sus parámetros críticos ($T_C$, $H_C$ y $J_C$), así como de su estabilidad, facilidad de fabricación y costo.

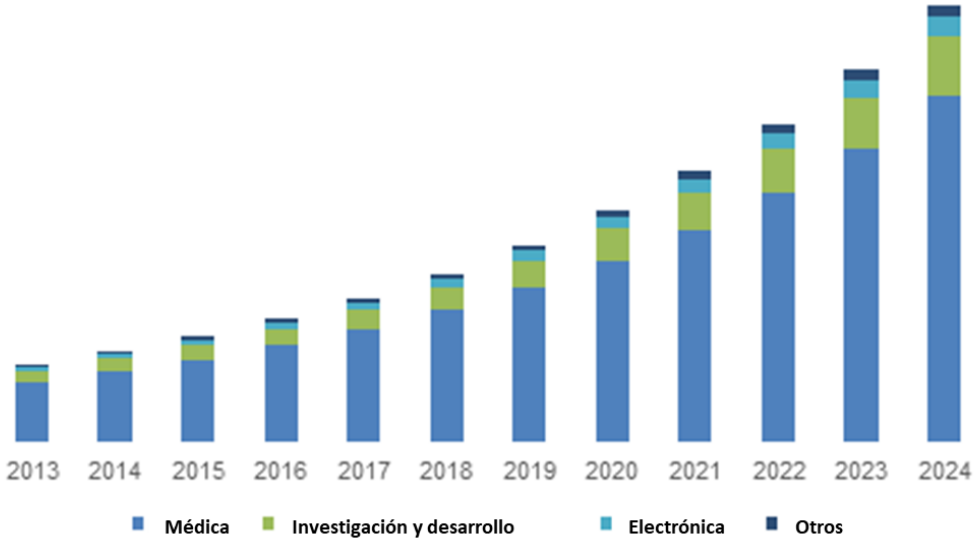



**Figura 2.** Proyección del crecimiento del mercado de los materiales superconductores en distintas áreas para el año 2024 (Adaptado de Pulidindi, 2017).

### 1.1.2 Películas delgadas

Por otra parte, una película delgada es una capa de un material con un espesor que puede ir desde fracciones de un nanómetro hasta algunos micrómetros, que se encuentra soportada por un material en bulto llamado sustrato. Una película debe ser químicamente estable, adherirse a la superficie que cubre, tener un espesor uniforme, composición química controlada y una baja densidad de defectos en su estructura cristalina (Askeland *et al*., 2011).

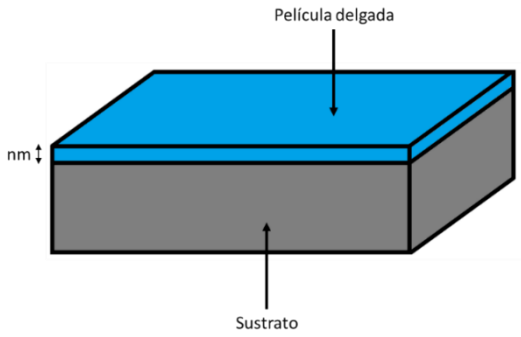



**Figura 3**. Representación de una película delgada soportada por un sustrato.

Las técnicas de crecimiento de películas delgadas mayormente utilizadas son: pulverización catódica, depósito de vapores producidos químicamente (CVD, por sus siglas en inglés), depósito por capa atómica (ALD, por sus siglas en inglés) y depósito por láser pulsado (PLD, por sus siglas en inglés), también conocido como ablación láser.

Durante el crecimiento de la película los átomos se pueden ordenar de 3 formas diferentes sobre la superficie del sustrato (Oura *et al*., 2003):

a) Volmer-Weber (VW), donde el crecimiento consiste en islas aisladas.

b) Frank-van der Merwe (FV), donde el crecimiento es capa por capa.

c) Stranski-Krastanov (SK), que es una combinación de los dos modos de crecimiento anteriores, es decir, capas e islas.

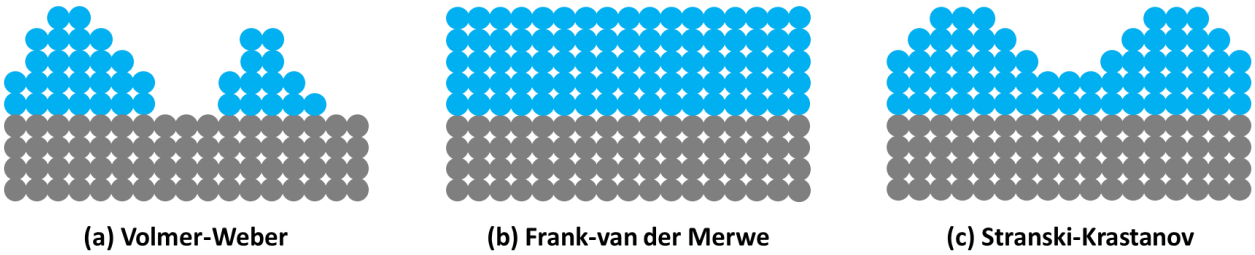
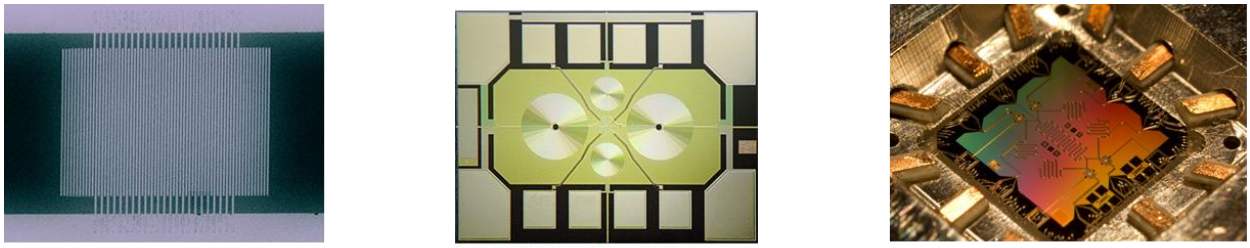



**Figura 4.** Modos de crecimiento de películas delgadas. (a) Volmer-Weber, (b) Frank-van der Merwe y (c) Stranski-Krastanov.

### 1.1.3 Dispositivos superconductores

Si el material superconductor se encuentra en forma de película delgada, es posible utilizar diversas técnicas de litografía para fabricar dispositivos superconductores, entre los que se encuentran los detectores de fotones que pueden llegar a detectar hasta un solo fotón en la región del infrarrojo lejano (SNSPD, por sus siglas en inglés de superconducting nanowire single-photon detector) (Natarajan *et al*., 2012), los detectores ultrasensibles de campos magnéticos que pueden llegar a detectar campos de hasta $10^{-18}$ T (SQUID, por sus siglas en inglés de superconducting quantum interference device) (Drung *et al*., 2007) y los bits cuánticos (Qubits, por sus siglas en inglés de quantum bit) superconductores que

actualmente son utilizados en el desarrollo de la computación cuántica (Devoret *et al*., 2004), por diversas empresas como Google e IBM. Por todo lo anterior, es importante obtener materiales superconductores en forma de película delgada para el desarrollo de nuevos dispositivos superconductores.



(a) SNSPD (b) SQUID (c) Qubits superconductores

**Figura 5.** Dispositivos superconductores a base de películas delgadas. (a) SNSPD (Tomado de National Institute of Standards and Technology), (b) SQUID (Tomado de Quantum Design North America) y (c) Qubits superconductores (Tomado de University of California Santa Barbara Martinis Group).

Los materiales con $T_C$ por encima de 4.2 K (el punto de ebullición del He líquido) son atractivos para el desarrollo micro y nano dispositivos superconductores por razones de costo de operación (Chaudhuri *et al*., 2013). En la actualidad, dos de los materiales más utilizados en la fabricación de estos dispositivos son el nitruro de niobio (NbN), que presenta una $T_C$ de 16 K y el nitruro de hafnio (HfN), que presenta una $T_C$ de 8.7 K; ambos pertenecen al grupo de los nitruros intersticiales refractarios (Pierson, 1996).

### 1.1.3.1 Nitruros intersticiales refractarios

Los nitruros de los metales de transición Ti, V, Zr, Nb, Hf y Ta son conocidos como nitruros intersticiales refractarios. Estos materiales se caracterizan por presentar características físicas parecidas a las cerámicas como resistencia al desgaste, alta dureza y puntos de fusión elevados (por encima de 1800 °C) con un alto grado de estabilidad química. Su enlace es mayoritariamente metálico con algunos componentes minoritarios de enlaces iónicos y covalentes, por lo que exhiben características metálicas como alta conductividad eléctrica y alta conductividad térmica. Además, presentan superconductividad y pueden sintetizarse en forma de película delgada (Pierson, 1996).

La diferencia de electronegatividad entre el átomo de nitrógeno y el átomo metálico es grande, por lo que el nitrógeno se coloca en sitios intersticiales octaédricos de la red metálica, que generalmente presenta un empaquetamiento compacto. Esta red cristalina es susceptible a la presencia de impurezas (principalmente de oxígeno) que se introducen sustitucionalmente, de forma diluida y uniforme en los sitios intersticiales normalmente ocupados por átomos de nitrógeno, lo cual tiende a distorsionar la estructura y dificulta obtener la estequiometría ideal en las diferentes fases cristalinas de estos compuestos (Toth, 1971).

### 1.1.3.2 Nitruro de tántalo

Un material alternativo a los mencionados anteriormente para el desarrollo de dispositivos superconductores es el nitruro de tántalo (TaN), ya que recientemente se demostró que es un mejor candidato que el NbN para la detección de fotones individuales, debido a que posee una menor brecha energética superconductora y una menor densidad de estados (Engel *et al*., 2012). El TaN también funciona como una barrera de estado normal en las uniones Josephson tipo superconductor-metal normal-superconductor (S-N-S, por sus siglas en inglés) (Nevala *et al*., 2009).

Al ser un nitruro intersticial, el nitruro de tántalo posee una gran estabilidad en condiciones de alta temperatura y presión. Las propiedades eléctricas de las películas de nitruro de tántalo varían desde un comportamiento de tipo conductor metálico hasta uno de tipo aislante dependiendo de la cantidad de nitrógeno contenido en la estructura (Kim *et al*., 2005). Un resumen de las características y propiedades del TaN se muestra en la tabla 1.

**Tabla 1.** Características y propiedades del nitruro de tántalo (Tomado de Pierson, 1996).

| Característica o propiedad | Valor | Unidades |
|---|---|---|
| Peso molecular | 194.95 | g $mol^{-1}$ |
| Densidad | 14.3 | g $cm^{-3}$ |
| Punto de fusión | 3093 | °C |
| Dureza Vickers | 11 | GPa |
| Calor específico a 298 K | 40.60 | J $mol^{-1}$ $K^{-1}$ |
| Calor de formación a 298 K | - 51.2 | kcal $mol^{-1}$ |
| Conductividad térmica a 20 °C | 8.78 | W $m^{-1}$ $°C^{-1}$ |
| Resistividad eléctrica a 20 °C | 135 | μΩ cm |

Se ha reportado que la fase δ-$TaN_{1-x}$ presenta superconductividad a una $T_C$ de 6.5 K cuando el material se sintetiza en bulto (Boiko y Popova, 1970), pero cuando se crece en forma de película delgada, el material muestra diversos valores de $T_C$ que van desde 0.5 K (Breznay *et al*., 2017) hasta 10.8 K (Reichelt *et al*., 1978), dependiendo del método de crecimiento, las condiciones de depósito (temperatura de crecimiento y presión de $N_2$) y el sustrato utilizado. Para poder emplear este material en sus posibles aplicaciones tecnológicas, es necesario tener el control de la $T_C$ de las películas delgadas que se utilicen.

### 1.1.4 Propósito del trabajo

El propósito de este trabajo es obtener la fase δ-$TaN_{1-x}$, que presenta superconductividad, en forma de película delgada y analizar su estequiometría detalladamente, ya que en la literatura no se profundiza más allá de los elementos Ta y N (Kilbane y Habig, 1975; Reichelt *et al*., 1978). Para sintetizar de manera sencilla películas delgadas de una gran variedad de nitruros de metales de transición, incluido el TaN, se ha empleado la técnica de PLD (Soto *et al*., 2004). Por lo tanto, en este trabajo se realizó la síntesis de películas delgadas de nitruro de tántalo por medio de PLD, utilizando diferentes temperaturas de crecimiento, para poder observar la influencia de este parámetro en la estequiometría y la estructura cristalina de las películas obtenidas. Las películas se caracterizaron por medio de espectroscopía de electrones fotoemitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) para conocer su estequiometría y por difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) y microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés, que también puede significar el nombre del instrumento, es decir, un microscopio electrónico de transmisión) para observar su estructura cristalina. Además, se realizaron mediciones de resistencia contra temperatura (R vs. T) mediante el método de las cuatro puntas para encontrar la $T_C$ en la que el material se vuelve superconductor.

## 1.2 Antecedentes

### 1.2.1 Fases cristalinas del nitruro de tántalo

El nitruro de tántalo es un material que presenta una gran variedad de fases cristalinas. Por la parte experimental, Schönberg (1954) encontró las fases β-$TaN_{0.05}$, γ-$Ta_2N$, δ-TaN y ε-TaN del nitruro de tántalo

en forma de bulto mediante la nitruración de tántalo metálico en una atmósfera de amoniaco utilizando temperaturas de 700 a 1100 °C. Más adelante, Terao (1971) obtuvo las mismas fases que Schönberg y además reportó las fases $Ta_5N_6$ y $Ta_4N_5$. Por último, Brese *et al*. (1991) caracterizaron la fase $Ta_3N_5$. En ninguna de las fases anteriores se observó superconductividad.

En 1964, Gerstenberg y Hall crecieron películas delgadas de nitruro de tántalo por pulverización catódica y encontraron una nueva fase con estructura FCC (δ-$TaN_{1-x}$), que presentó superconductividad a una $T_C$ de 4.84 K. Posteriormente, Boiko y Popova (1970) obtuvieron la misma fase en forma de bulto y encontraron que era superconductora a una $T_C$ de 6.5 K. Gatterer *et al*. (1975) encontraron que esta fase δ-$TaN_{1-x}$ tiene una composición de 42 %N y sufre una descomposición eutectoide en ε-TaN y γ-$Ta_2N$. Tiempo después, Wiesenberger *et al*. (1998) obtuvieron la misma fase con una composición de 43.4 %N.

Cabe señalar que todas las fases mencionadas presentan diferentes estructuras cristalinas y/o estequiometrías, las cuales se muestran en la tabla 2.

**Tabla 2.** Estructura cristalina y estequiometría de las fases del nitruro de tántalo.

| Fase | Estructura cristalina | Estequiometría | Referencias |
|---|---|---|---|
| β-$TaN_{0.05}$ | Cúbica centrada en el cuerpo | $TaN_{0.05}$ | (Schönberg, 1954) |
| γ-$Ta_2N$ | Hexagonal compacta | $TaN_{0.40}$ – $TaN_{0.50}$ | (Schönberg, 1954) |
| δ-$TaN_{1-x}$ | Cúbica centrada en las caras | $TaN_{0.72}$ – $TaN_{0.77}$ | (Gerstenberg y Hall, 1964; Gatterer *et al*., 1975; Wiesenberger *et al*., 1998) |
| δ-TaN | Hexagonal simple | $TaN_{0.80}$ – $TaN_{0.90}$ | (Schönberg, 1954) |
| ε-TaN | Hexagonal simple | TaN | (Schönberg, 1954) |
| $Ta_5N_6$ | Hexagonal simple | $Ta_5N_6$ | (Terao, 1971) |
| $Ta_4N_5$ | Tetragonal | $Ta_4N_5$ | (Terao, 1971) |
| $Ta_3N_5$ | Ortorrómbica | $Ta_3N_5$ | (Brese *et al*., 1991) |

Por la parte teórica, Stampfl y Freeman (2005) realizaron cálculos utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) para investigar la estabilidad y propiedades electrónicas asociadas de distintas fases del nitruro de tántalo, que se ilustran en la figura 6. Los cálculos indicaron que las fases γ-$Ta_2N$, $Ta_5N_6$ y $Ta_3N_5$ son estables y que las fases δ-TaN, ε-TaN y $Ta_4N_5$ son metaestables. Las energías de formación calculadas para las diferentes estructuras son muy cercanas, lo cual explica que la obtención experimental de las distintas fases del sistema Ta-N dependa en gran medida del método de síntesis y de

las condiciones de crecimiento. Además, encontraron que la fase γ-$Ta_2N$ es conductora, mientras que las fases $Ta_5N_6$ y $Ta_3N_5$ son aislantes.

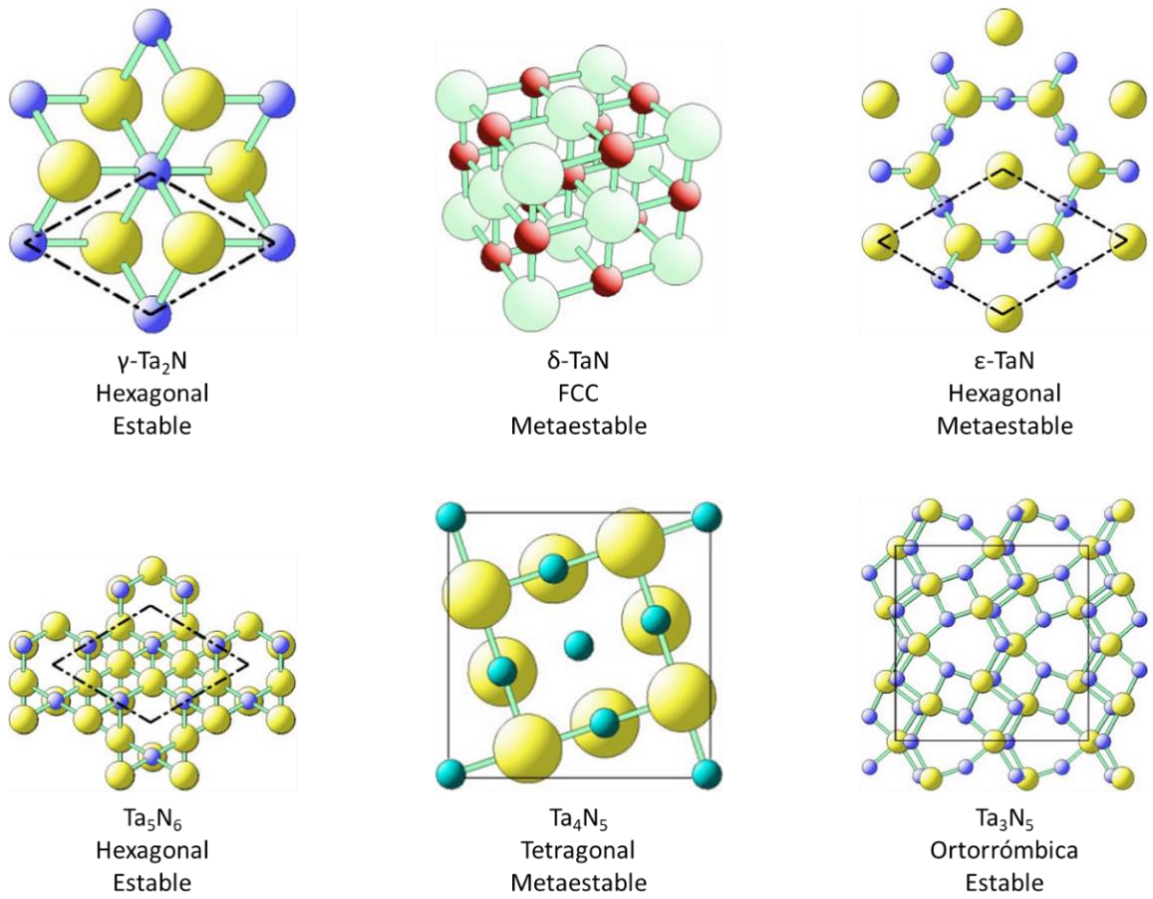



**Figura 6.** Estructura cristalina, estequiometría y estabilidad de diferentes fases del sistema Ta-N calculadas por DFT (Tomado de Stampfl y Freeman, 2005).

### 1.2.2 Superconductividad en películas delgadas de nitruro de tántalo

Además del estudio de Gerstenberg y Hall de 1964, existen trabajos de años posteriores en los que se obtuvo la fase superconductora δ-$TaN_{1-x}$ en películas delgadas y se encontraron diversos valores de $T_C$, los cuales se muestran en los dos apartados siguientes.

Las condiciones de alta energía de los métodos de depósito de las películas delgadas de nitruro de tántalo, tales como pulverización catódica o PLD, se encuentran lejos del equilibrio termodinámico, lo cual permite

la formación de la fase δ-$TaN_{1-x}$ de estructura FCC que es metaestable, en lugar de la fase estable correspondiente que es la δ-TaN de estructura hexagonal (Ensinger *et al*., 1995).

### 1.2.2.1 Crecimiento por pulverización catódica

Para obtener las películas mediante la técnica de pulverización catódica se han utilizado blancos de Ta, sustratos de diferentes materiales y atmósferas compuestas por mezclas de gases de argón-nitrógeno en diferentes proporciones.

Por medio de esta técnica, Kilbane y Habig (1975) crecieron películas de TaN con estructura FCC sobre sustratos de vidrio y alúmina policristalina, utilizando presiones parciales de $N_2$ entre $2x10^{-5}$ y $1x10^{-3}$ Torr. Además, analizaron el contenido de nitrógeno en las muestras por medio de Espectroscopía de Electrones Auger. Al medir la resistencia de las películas, la $T_C$ más alta que encontraron fue de 8.15 K, donde su alto valor se atribuye a que la muestra presentó un contenido de nitrógeno de 52 ± 5 %N, que es cercano a la composición estequiométrica 1:1.

Posteriormente, Reichelt *et al*. (1978) crecieron películas de $TaN_x$ de alrededor de 300 nm de espesor utilizando sustratos de zafiro y temperaturas de 20, 250, 500 y 750 °C. Analizaron la cantidad de Ta en las muestras por retrodispersión de Rutherford y la cantidad de N por observación directa de reacciones nucleares. Encontraron superconductividad en las películas con composición de Ta-N cercana a 1:1 y obtuvieron la $T_C$ más alta reportada hasta la fecha para este material, que es de 10.8 K.

Tiempo después, Wakasugi *et al*. (1997) crecieron películas de TaN sobre sustratos de silicio (111) utilizando flujos de $N_2$ de 5 a 25%. Realizaron un análisis por XRD, donde obtuvieron patrones de difracción en los que observaron los picos característicos de la estructura FCC que corresponden a los planos (111), (200), (220), y (311). Además, reportan la $T_C$ de las películas en un intervalo de 5.9 a 7.0 K (ver figura 7).

Más adelante, Engel *et al*. (2012) depositaron películas de nitruro de tántalo sobre sustratos de zafiro a una temperatura de crecimiento de 750 °C. Obtuvieron una $T_C$ de 10.5 K para películas de espesor mayor a 10 nm y una $T_C$ de 6 K para espesores de 2.3 nm.

Por su parte, Breznay *et al*. (2017) sintetizaron películas de $TaN_x$ con un espesor entre 5 y 20 nm, utilizando sustratos de Si, Si con $SiO_2$, $Si_3N_4$ y vidrio; obtuvieron la $T_C$ en un intervalo de valores entre 0.5 (la $T_C$ más baja reportada hasta la fecha) y 6.4 K.

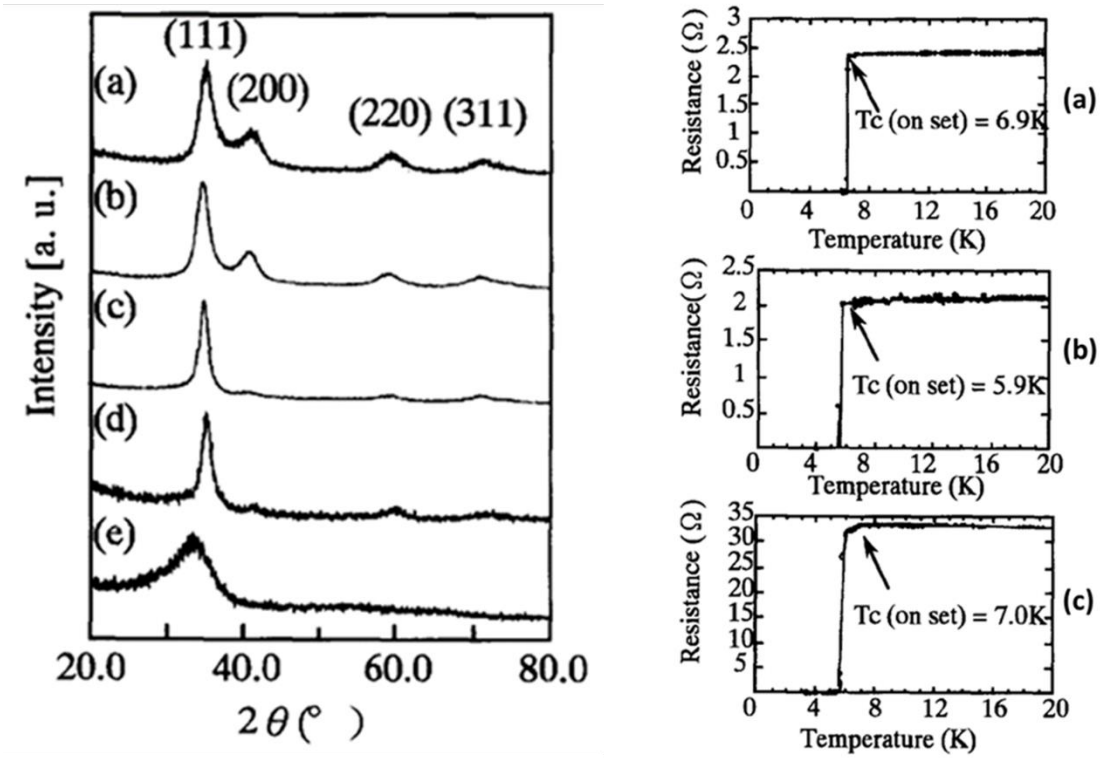



**Figura 7.** Patrones de difracción de rayos X y curvas de Resistencia vs. Temperatura de películas delgadas de nitruro de tántalo superconductoras, donde los flujos de $N_2$ utilizados para su crecimiento fueron de (a) 5%, (b) 10%, (c) 15%, (d) 20% y (e) 25% (Tomado de Wakasugi *et al*., 1997).

### 1.2.2.2 Crecimiento por depósito por láser pulsado

En esta técnica generalmente se utiliza un láser de estado sólido de granate de aluminio e itrio dopado con neodimio (Nd:YAG, por sus siglas en inglés), un sistema de ultra alto vacío (UHV, por sus siglas en inglés), un blanco de Ta puro, sustratos de diferentes materiales, una atmósfera de $N_2$ y temperaturas de crecimiento de hasta 850 °C.

Por medio de esta técnica, Chaudhuri *et al*. (2013) reportaron el crecimiento de películas delgadas de nitruro de tántalo sobre sustratos de MgO y $SiO_2$. Utilizaron presiones de $N_2$ de 50.2, 53.5 y 55.5 mTorr, una temperatura de crecimiento de 700 °C y un láser con una longitud de onda de 1064 nm (región del

infrarrojo). Posteriormente analizaron la estructura cristalina de las muestras por XRD, donde encontraron la fase FCC para las películas crecidas sobre MgO, y las fases FCC y hexagonal para las películas crecidas sobre $SiO_2$. Reportaron la $T_C$ en un intervalo de valores entre 5 y 8 K, logrando mejores resultados cuando se utilizó MgO como sustrato (ver figura 8).

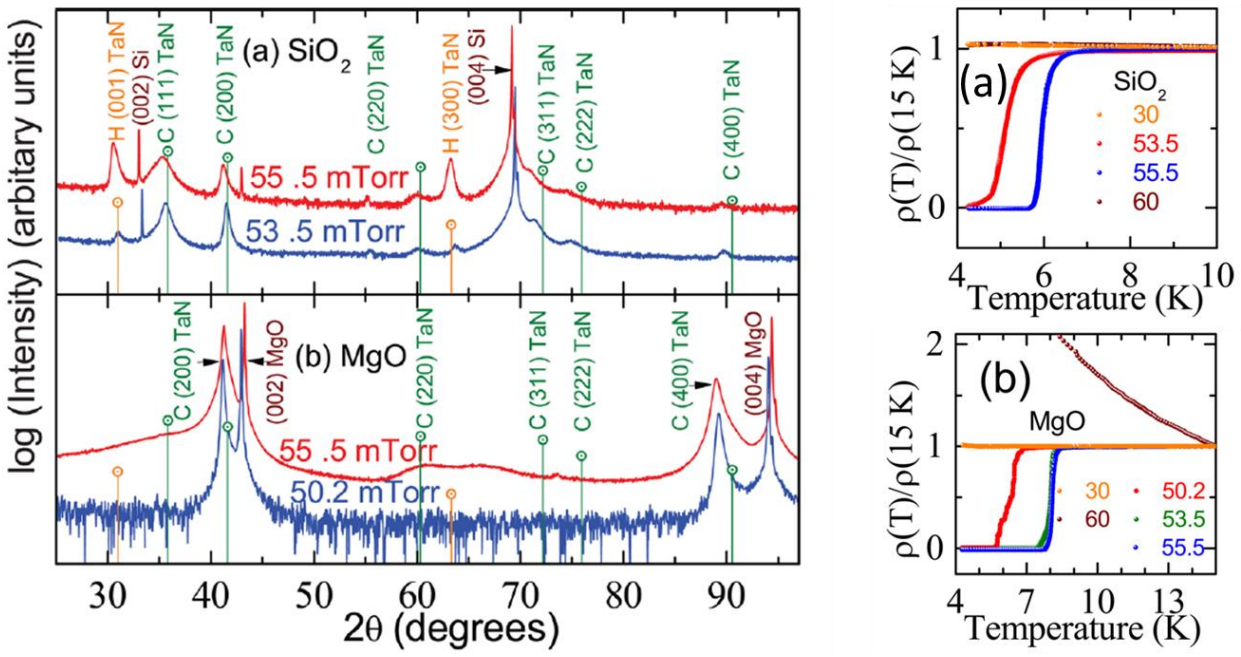



**Figura 8.** Patrones de difracción de rayos X y curvas de ρ(T)/ρ(15 K) vs. Temperatura de películas delgadas de nitruro de tántalo superconductoras depositadas sobre sustratos de (a) $SiO_2$ y (b) MgO (Tomado de Chaudhuri *et al*., 2013).

En el estudio de Chaudhuri *et al*. (2013) descrito anteriormente, se demuestra que PLD puede ser una alternativa a pulverización catódica para crecer la fase FCC superconductora del nitruro de tántalo en película delgada. También existen otros trabajos relevantes en los que se crecieron películas delgadas de nitruro de tántalo por PLD, pero no se midió la $T_C$ del material debido a que su objetivo era diferente.

Por ejemplo, Kawasaki *et al*. (2001) depositaron películas de nitruro de tántalo cristalino sobre sustratos de silicio (100) a una temperatura de crecimiento entre 200 y 750 °C y una presión parcial de $N_2$ entre $1x10^{-3}$ y 10 Pa. Utilizaron un láser con una longitud de onda de 532 nm (región visible). Los resultados experimentales mostraron que la cristalinidad de las películas depende fuertemente de la temperatura del sustrato y la presión del $N_2$.

Posteriormente, Matenoglou *et al*. (2008) crecieron películas de TaN FCC de 300 nm de espesor sobre sustratos de silicio (100) mediante PLD, donde utilizaron una longitud de onda de 532 nm, presión de $N_2$ de 0.3 Pa y temperatura de crecimiento de 850 °C. Con esos parámetros de síntesis se obtuvo únicamente la fase δ-$TaN_{1-x}$ con un parámetro de red de 4.33 Å.

Recientemente, Cedillo (2018) creció películas de nitruro de tántalo con estructuras FCC y hexagonal sobre sustratos de Si y de MgO utilizando un láser con una longitud de onda de 266 nm (región ultravioleta), presiones de $N_2$ de 60, 70 y 90 mTorr en la cámara de ablación y temperaturas de crecimiento de 710, 750 y 800 °C. La estequiometría de las películas se determinó por XPS (ver figura 9). Se sustrajo el ruido de fondo de los espectros por el método de Tougaard y mediante las señales correspondientes al pico de Ta 4f se cuantificaron los elementos químicos contenidos en las muestras. Finalmente se obtuvo la estequiometría $TaN_x$ con cantidades bajas de oxígeno, al utilizar una presión de 90 mTorr de $N_2$ en el crecimiento.

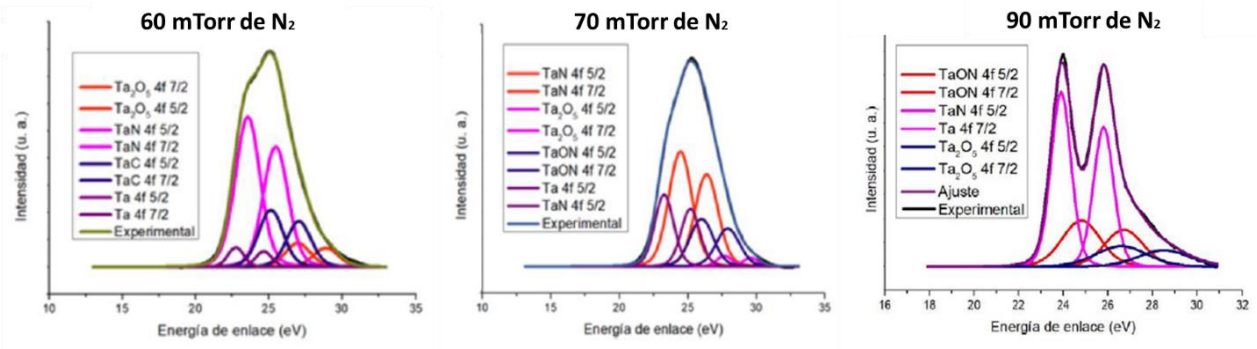



**Figura 9.** Deconvolución del pico de Ta 4f de películas delgadas de nitruro de tántalo crecidas a diferentes presiones de $N_2$ (a) 60 mTorr, (b) 70 mTorr, (c) 90 mTorr (Adaptado de Cedillo, 2018).

## 1.3 Justificación

De los antecedentes se concluye que la estructura cristalina y la estequiometría de las películas delgadas de nitruro de tántalo dependen del método de crecimiento, condiciones de depósito (temperatura de crecimiento y presión de $N_2$) y sustrato utilizado. Sin embargo, no existe un estudio en la literatura que relacione la estequiometría del nitruro de tántalo obtenida por XPS con la $T_C$ que presenta el material. Por la parte de superconductividad en películas de nitruro de tántalo obtenidas por PLD, solo se encontró el estudio de Chaudhuri *et al*. (2013), pero no presenta un análisis químico. En este trabajo se estudiará el

impacto de la estequiometría y la estructura cristalina en la $T_C$ del material, ya que se busca obtener películas delgadas de nitruro de tántalo superconductoras, para que a partir de ellas se puedan desarrollar dispositivos superconductores en trabajos posteriores.

## 1.4 Hipótesis

La temperatura crítica de la transición superconductora de una película delgada de nitruro de tántalo depende fuertemente de su estequiometría y estructura cristalina.

## 1.5 Objetivos

### 1.5.1 Objetivo general

Sintetizar películas delgadas superconductoras de nitruro de tántalo mediante la técnica de ablación láser variando la temperatura de crecimiento y observar su influencia en el modo de crecimiento y la temperatura crítica de transición superconductora.

### 1.5.2 Objetivos específicos

1) Sintetizar películas delgadas de nitruro de tántalo por ablación láser en forma reactiva a diferentes temperaturas de crecimiento.
2) Analizar *in situ* por XPS las películas producidas para obtener su estequiometría.
3) Observar las fases cristalinas mediante XRD.
4) Medir la curva de R vs. T de cada película mediante el método de las cuatro puntas.
5) Observar el crecimiento cristalino de las películas mediante TEM.

# Capítulo 2. Metodología

## 2.1 Síntesis

Se sintetizaron películas delgadas de nitruro de tántalo sobre sustratos de MgO por la técnica de PLD en forma reactiva. Los reactivos e instrumentos utilizados en este trabajo fueron los siguientes:

Reactivos

- Blanco de Ta (99.99 %) marca Kurt J. Lesker.
- Sustratos de MgO (100) marca Sigma-Aldrich.
- $N_2$ de ultra alta pureza (99.999%) marca Infra.

Instrumentos

- Sistema de UHV marca Riber modelo LDM-32 modificado.
- Láser de estado sólido de Nd:YAG marca Surelite Continuum.

Los reactivos e instrumentos utilizados en la síntesis se encuentran en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México.

### 2.1.1 Depósito por láser pulsado en forma reactiva

En esta técnica, el haz de un láser pulsado se enfoca sobre la superficie de un material en bulto (el cual se conoce como blanco) que se encuentra dentro de una cámara de UHV, que contiene una atmósfera gaseosa a una presión controlada. Los fotones del haz interactúan con el material, y como resultado, se desprenden átomos, iones y cúmulos de alta energía que forman una pluma de ablación, la cual reacciona con el gas que se encuentra dentro de la cámara y se deposita sobre el sustrato, formando una película

delgada (Schneider y Lippert, 2010). En la figura 10 se muestra un diagrama esquemático del proceso de ablación realizado para este trabajo.

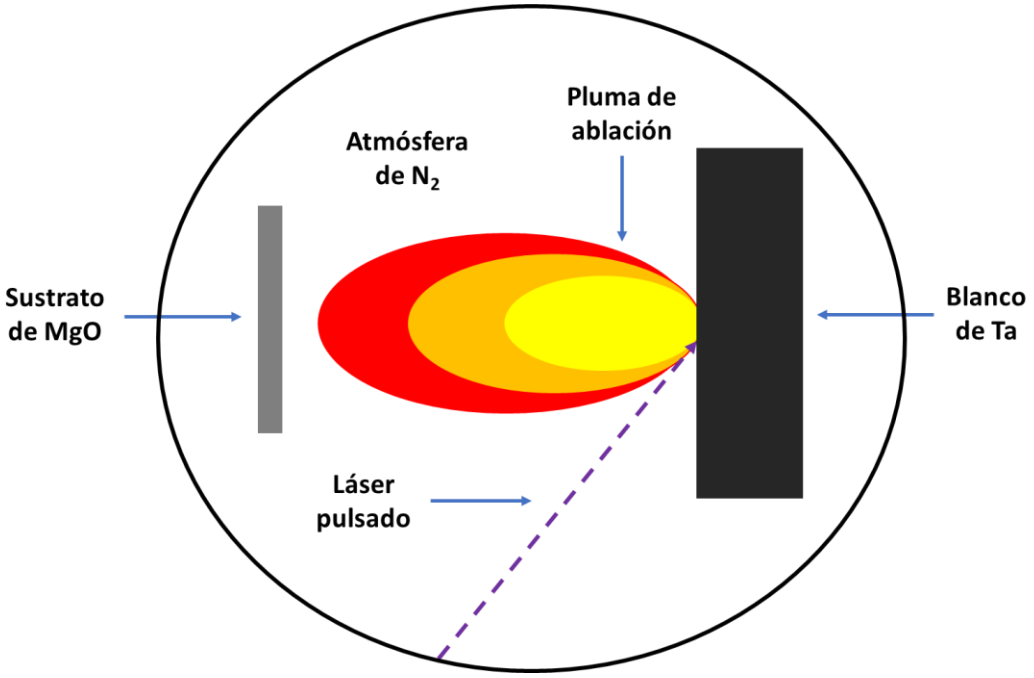



**Figura 10.** Diagrama esquemático de PLD en forma reactiva. Los fotones del láser pulsado inciden en el blanco de Ta para producir una pluma de ablación, que reacciona con el $N_2$ que se encuentra dentro de la cámara y se deposita en forma de película de nitruro de tántalo sobre el sustrato de MgO.

La ventaja de esta técnica es que los átomos son expulsados del blanco con muy altas energías, y al interaccionar con el gas introducido pueden formar fases metaestables, como el caso de $\delta$-$TaN_{1-x}$, que es la fase superconductora que se busca. Las desventajas que presenta PLD son que el crecimiento se obtiene en áreas muy pequeñas y que generalmente presenta salpicado; este último se puede disminuir utilizando una longitud de onda del láser en la región ultravioleta.

### 2.1.2 Sistema de ultra alto vacío

Para realizar los depósitos se utilizó un sistema Riber LDM-32 modificado (ver figura 11), que está compuesto por tres cámaras de UHV con las siguientes características:

a) Cámara de introducción de muestras. Su presión base es de $1.2x10^{-8}$ Torr, cuenta con un carrusel giratorio con dos posiciones para portamuestras y es la única cámara que se expone a presión atmosférica para introducir el blanco y los sustratos.

b) Cámara de crecimiento de películas delgadas por PLD. Su presión base es de $5x10^{-9}$ Torr y está conectada a una línea de $N_2$ de ultra alta pureza, cuenta con un carrusel giratorio con posiciones para cuatro blancos diferentes, posee un portasustrato con un calefactor de nicromo, se utiliza un termopar para medir la temperatura del portasustrato. El láser pulsado que realiza la ablación del blanco entra por una ventana de cuarzo 85% transparente en la región ultravioleta.

c) Cámara de análisis por XPS *in situ*. Su presión base es de $1.2x10^{-9}$ Torr, cuenta con un analizador hemisférico SPECS PHOIBOS WAL y dos fuentes de rayos X, una monocromática marca SPECS (con un monocromador de cuarzo y ánodos de Al y Ag) y otra no monocromática marca CAMECA (con ánodos de Al y Mg). Además, posee un carrusel giratorio con dos posiciones para portamuestras.

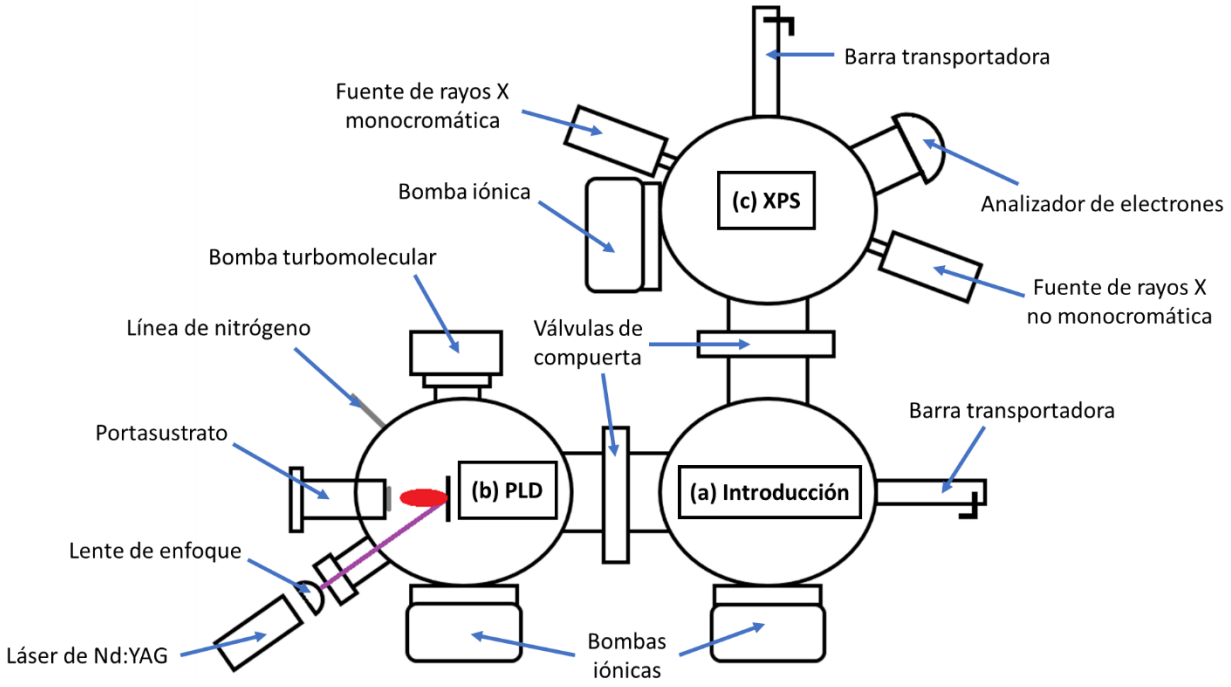



**Figura 11.** Diagrama esquemático del sistema de UHV Riber LDM-32 modificado. (a) Cámara de introducción de muestras. (b) Cámara de crecimiento de películas delgadas por PLD. (c) Cámara de análisis por XPS *in situ*.

Las cámaras se separan mediante válvulas de compuerta y el paso de las muestras de una cámara a otra se realiza por medio de una barra transportadora. Para realizar el vacío se utilizan dos bombas conectadas en serie: una mecánica para el vacío primario y una turbomolecular para el alto vacío. Para lograr el ultra alto vacío se hace uso de tres bombas iónicas, donde cada una se encuentra conectada a una cámara distinta.

### 2.1.3 Procedimiento de limpieza

Para minimizar la cantidad de impurezas en las películas, se realizó el siguiente procedimiento de limpieza antes de comenzar cada experimento. Primero se introdujo el blanco de Ta en la cámara de crecimiento y se limpió con el láser. Después se colocó el sustrato de MgO dentro de la cámara de crecimiento y se calentó a una temperatura de 250 °C. Además, se purgó la línea de introducción del $N_2$ durante 12 horas. Al terminar la limpieza, se dio inicio al depósito de la película.

### 2.1.4 Parámetros de crecimiento

Las películas de nitruro de tántalo se crecieron sobre sustratos de MgO FCC, debido a que posee la misma estructura cristalina que se busca obtener en las películas y su parámetro de red de 4.2130 Å (Swanson y Tatge, 1953), el cual es similar al del TaN FCC, que es de 4.3399 Å (Mashimo *et al*., 1993). Además, el MgO es un material aislante a temperaturas cercanas al cero absoluto, por lo que es muy útil para realizar la medición de la curva de Resistencia vs. Temperatura de las películas.

Para la atmósfera requerida dentro de la cámara de crecimiento, se utilizó una presión de 90 mTorr de $N_2$, la cual es la presión adecuada para obtener estequiometrías cercanas a TaN en el equipo Riber LDM-32 modificado, de acuerdo con los valores reportados por Cedillo (2018).

Los depósitos de las películas se realizaron a 4 temperaturas de crecimiento diferentes: 650, 700, 750 y 850 °C, puesto que se busca que estas sean cristalinas y su crecimiento sea en la dirección preferencial del sustrato. Cada depósito tuvo una duración de 4 horas, en los que el láser se operó con una energía de 1.5 eV, frecuencia de 7.5 Hz, longitud de onda de 266 nm y duración de pulso de 6 ns.

## 2.2 Caracterización

Para conocer las características de las muestras tales como estequiometría, estructura cristalina, espesor de la película y temperatura crítica de transición superconductora, se realizaron diversas mediciones utilizando las técnicas que se describen en las siguientes secciones.

Los instrumentos utilizados en la caracterización de las muestras se encuentran en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México, a excepción del instrumento con el que se mide la curva de R vs. T, por lo que esta medición se realizó en las instalaciones del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional Unidad Zacatenco.

### 2.2.1 Espectroscopía de electrones fotoemitidos por rayos X

Para identificar la estequiometría de las películas, se realizó un análisis por XPS, que es una técnica con la que se puede obtener información química de la superficie de un material. Consiste en la irradiación de un sólido con rayos X de una energía específica que, debido al efecto fotoeléctrico, causan la emisión de electrones de la superficie del sólido (ver figura 12). Estos electrones son filtrados por un analizador hemisférico y posteriormente son detectados por un espectrómetro que mide su energía cinética (van der Heide, 2012).

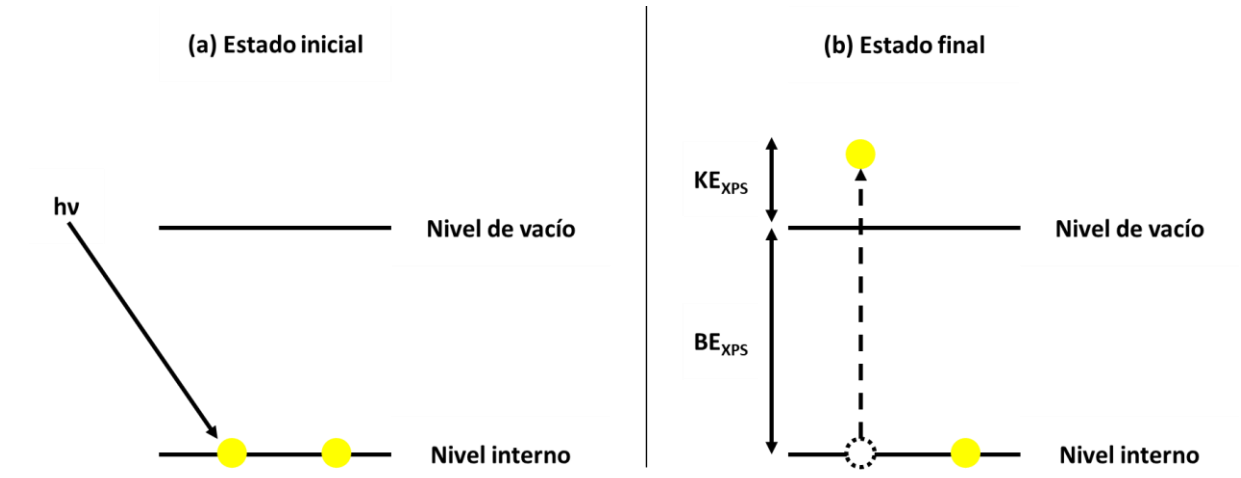



**Figura 12**. Diagrama esquemático simplificado del proceso de fotoemisión que sucede en XPS. (a) En el estado inicial un fotón incide en los niveles internos de un átomo y excita a un electrón. (b) En el estado final el electrón (conocido como fotoelectrón) es expulsado fuera del átomo hacia un nivel de vacío, por lo que ya no se encuentra amarrado al átomo. La energía de amarre del electrón detectado ($BE_{XPS}$) se obtiene a partir de la energía del fotón incidente ($h\nu$), la energía cinética del electrón detectado ($KE_{XPS}$) y la función trabajo del espectrómetro ($\phi_s$), que tiene el mismo valor para todos los picos.

Los fotoelectrones expulsados desde profundidades mayores a 10 nm tienen una alta probabilidad de sufrir pérdidas de energía, por lo que contribuyen al ruido de fondo (Fairley, 2009), esto se debe a que el camino libre medio inelástico ($\lambda_{IMFP}$, por sus siglas en inglés) de los electrones en los sólidos es de entre 5 y 20 Å (Tougaard, 1988), por lo tanto, los electrones detectados son los que se originan de las capas atómicas superficiales.

En el análisis se obtiene un espectro XPS que contiene los picos característicos de cada elemento encontrado en la muestra, en el espectro se grafica el número de electrones detectados por intervalo de energía contra su energía de amarre, la cual se puede entender como la energía por la cual el electrón es atraído a su núcleo o como la energía requerida para expulsar el electrón de la superficie. La energía cinética del electrón se relaciona con su energía de amarre a través de la ecuación 1.

$$KE_{XPS} = E_{fotón} - BE_{XPS} - \Phi_s \tag{1}$$

Donde:

$KE_{XPS}$ = energía cinética del electrón detectado

$E_{fotón}$ = energía del fotón incidente

$BE_{XPS}$ = energía de amarre del electrón detectado

$\phi_s$ = función trabajo del espectrómetro

**2.2.1.1 Análisis cuantitativo**

Mediante XPS es posible identificar y cuantificar cualquier elemento químico, desde el Li hasta el U, que esté presente en la muestra en concentraciones mayores a 0.1% (Moulder *et al*., 1992). Por lo que primero se realizó un barrido de todas las energías accesibles y después se analizaron detalladamente las señales particulares de los fotoelectrones de interés, esto garantiza que todos los elementos contenidos en la muestra se tengan en cuenta durante la cuantificación. Para obtener las concentraciones atómicas de cada componente de la muestra se utiliza la siguiente ecuación:

$$C_x = \frac{\left({A_x}/{S_x}\right)}{\sum_i \left({A_i}/{S_i}\right)} \tag{2}$$

Donde:

*C* = concentración

*A* = área bajo la curva del pico de interés

*S* = factor de sensibilidad

Para resolver la ecuación 2 para cada componente, es necesario conocer el área bajo la curva de los picos de interés y el factor de sensibilidad de cada uno de los componentes de la muestra.

Para obtener el área bajo la curva de cada componente se utilizó el software CasaXPS, donde se realizó un proceso de ajuste de curvas a los picos traslapados para obtener el área de cada componente por separado. Para que la medición del área bajo la curva se aproxime al valor real, se debe restar del pico el ruido de fondo de la señal de XPS mediante uno de los siguientes métodos: sustracción lineal, sustracción horizontal, método de Shirley o método de Tougaard (Repoux, 1992).

El factor de sensibilidad (S) convierte áreas de pico relativas en números de átomos relativos en el volumen detectado, este factor es específico para cada instrumento, elemento y nivel del que emanó el fotoelectrón (Wagner, 1983); para obtenerlo se debe resolver la siguiente ecuación:

$$S = \sigma \lambda_{IMFP} T(E) \tag{3}$$

Donde:

*S* = factor de sensibilidad

$\sigma$ = sección eficaz de fotoionización

$\lambda_{IMFP}$ = camino libre medio del electrón de interés

*T(E)* = función de transmisión

La sección eficaz de fotoionización (σ) es la probabilidad de expulsión de fotoelectrones de un nivel interno de un átomo bajo irradiación de fotones de una cierta energía. Los valores de σ calculados para las líneas Kα de Mg a 1254 eV y de Al a 1487 eV se encuentran reportados para cada elemento por Scofield (1976).

El camino libre medio ($\lambda_{IMFP}$) se define como la distancia promedio recorrida por un electrón con una energía específica entre dos colisiones inelásticas sucesivas. Para calcular el $\lambda_{IMFP}$ de los electrones de interés se utiliza el modelo TPP-2M desarrollado por Tanuma, Powell y Penn (1994), el cual está conformado por las ecuaciones (4-9).

$$\lambda = \frac{E}{\left\{{E_p}^2\left[\beta\ln(\gamma E) - \left(\frac{C}{E}\right) + \left(\frac{D}{E^2}\right)\right]\right\}} \tag{4}$$

$$\beta = -0.10 + 0.944\left({E_p}^2 + {E_g}^2\right)^{-\frac{1}{2}} + 0.069\rho^{0.1} \tag{5}$$

$$\gamma = 0.191\rho^{-0.50} \tag{6}$$

$$C = 1.97 - 0.91U \tag{7}$$

$$D = 53.4 - 20.8U \tag{8}$$

$$U = \frac{N_v\rho}{M} = \frac{{E_p}^2}{829.4} \tag{9}$$

Donde:

$\lambda$ = camino libre medio

$E$ = energía cinética del electrón de interés

$E_p$ = energía del plasmón de un gas de electrones libres

$\beta$, $\gamma$, $C$, $D$ = parámetros

$E_g$ = brecha de energía prohibida

$\rho$ = densidad

$M$ = masa atómica o molecular

$N_v$ = número de electrones de valencia

Se calculó manualmente el $\lambda_{IMFP}$ para el sistema Ta-N resolviendo las ecuaciones (4-9) y posteriormente se verificó el resultado con el programa QUASES-IMFP-TPP2M. Se consideraron 10 electrones de valencia, peso molecular de 194.95 g $mol^{-1}$, densidad de 14.93 g $cm^{-3}$ y $E_g$ igual a 0.

La función de transmisión *T(E)* expresa la eficiencia con la cual los electrones son transportados a través del analizador a los detectores en función de su energía cinética, también abarca parámetros instrumentales del espectrómetro que son el área de aceptación, el ángulo sólido de aceptación y la eficiencia de detección. La intensidad medida depende en gran parte de la transmisión del espectrómetro, razón por la cual se deben atribuir factores de sensibilidad específicos a cada sistema XPS (Trigueiro *et al*., 2018). En los espectrómetros modernos *T(E)* depende de la forma en que se operan las lentes, por lo que generalmente es medida por los fabricantes y se tiene en cuenta automáticamente cuando los datos se cuantifican con el software del fabricante (Watts y Wolstenholme, 2003).

El espectrómetro XPS utilizado en este trabajo es parte de un sistema modificado, por lo que no se cuenta con su función de transmisión. Por este motivo, en la cuantificación solo se utilizarán picos de fotoemisión que se encuentren cercanos entre ellos, a no más de 150 eV de separación. De esta manera, se considera que la transmisión no varía en gran medida.

Una vez obtenidos σ y $\lambda_{IMFP}$ se calcularon los factores de sensibilidad mediante la ecuación 3. Después se utilizó la ecuación 2 para obtener la concentración de cada componente en la muestra. En la ecuación 2 la *T(E)* es un factor común en el denominador, dado que su valor es aproximadamente el mismo para cada componente por las razones explicadas anteriormente; por lo que al calcular la concentración, el cociente entre la *T(E)* del dividendo y la *T(E)* del divisor es prácticamente igual a 1.

En el presente trabajo los rayos X se produjeron con una fuente monocromática de Al Kα (1486.6 eV) y se tomaron espectros generales de baja resolución para identificar los componentes elementales de las películas. Posteriormente se tomaron espectros de las ventanas de alta resolución de los picos Ta $4p_{3/2}$, N 1s y O 1s para cuantificar los componentes previamente identificados. Se utilizó el pico Ta $4p_{3/2}$ debido a

que se encuentra más cercano al N 1s y O 1s que el Ta 4f. La sustracción del ruido de fondo se llevó a cabo por el método de Shirley y después se realizó un ajuste de curvas de los picos Ta $4p_{3/2}$ y N 1s para obtener el área bajo la curva de cada pico por separado, dado que estos se traslapan. Además, se tomó la ventana del pico Ta 4f únicamente para identificar el ambiente químico del tántalo. Todos los espectros se procesaron con el programa CasaXPS. El análisis por XPS se realizó de manera *in situ*, lo cual es importante, ya que se pueden caracterizar las películas antes de que cambie su composición química en la superficie por la exposición a contaminantes ambientales. Las otras técnicas de caracterización se realizaron de manera *ex situ*.

### 2.2.2 Difracción de rayos X

Para conocer si las películas delgadas son monocristalinas, policristalinas o amorfas, se utilizó la técnica de XRD, que consiste en la difracción de fotones de rayos X por medio de los electrones de los átomos de una red periódica, donde los rayos X monocromáticos reflejados que están en fase producen interferencia constructiva (ver figura 13), la cual se registra con un difractómetro y se obtiene un patrón de difracción, también conocido como difractograma, en el que se grafica la intensidad contra dos veces el ángulo de difracción (2θ). Si la muestra es cristalina, es posible calcular la distancia interplanar a partir de los picos de difracción e identificar las fases cristalinas que presenta (Cullity y Stock, 2014).

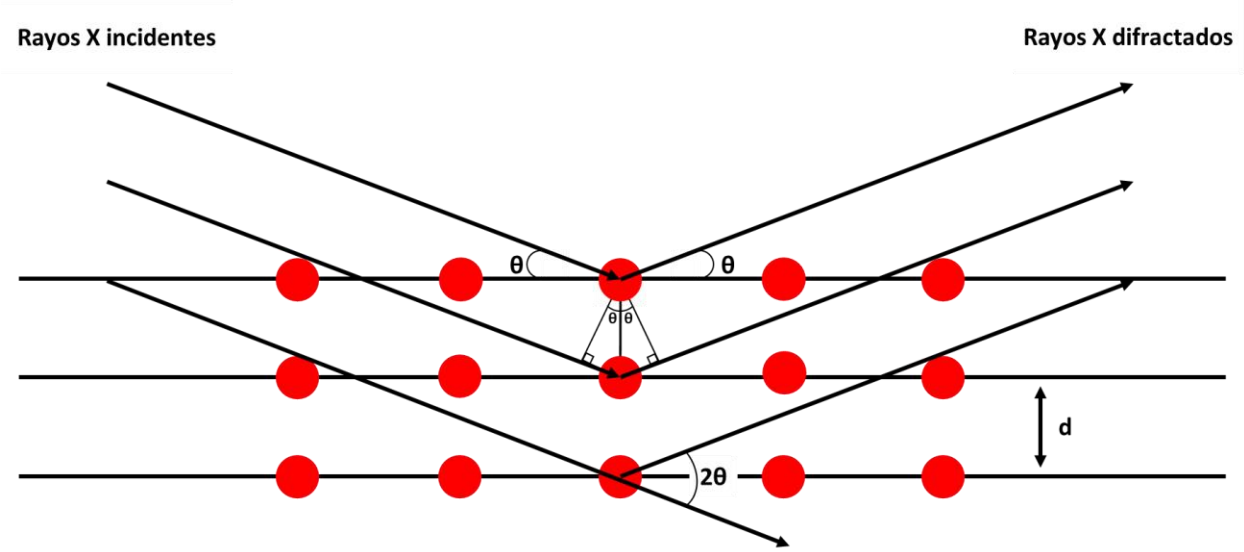



**Figura 13.** Diagrama esquemático del proceso de difracción de rayos X. Los fotones de rayos X inciden en el cristal a un ángulo θ y son dispersados por los átomos de la red periódica a un ángulo θ.

A partir de un difractograma se puede obtener información referente a las fases presentes en la muestra (posiciones de los picos), las concentraciones de las fases (áreas de los picos), el contenido amorfo en la muestra (joroba de fondo), el tamaño y la deformación del cristalito (anchos de los picos) (Ermrich y Opper, 2013).

La distancia interplanar se encuentra a partir de los ángulos de difracción (θ) en los que los rayos X que interfieren constructivamente abandonan el cristal. Para ello se utiliza la siguiente ecuación que es conocida como la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \tag{10}$$

Donde:

n = orden de reflexión

λ = longitud de onda de los rayos X

d = distancia interplanar

θ = ángulo entre el haz incidente y los planos de dispersión

Para facilitar la identificación de los planos correspondientes a los ángulos de difracción y asociar una estructura cristalina a la muestra, se comparan los valores de la distancia interplanar y las intensidades relativas de las líneas de difracción con los patrones estándar, que se encuentran disponibles en la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD, por sus siglas en inglés). Esto es posible debido a que los materiales cristalinos poseen difractogramas característicos, donde generalmente la coincidencia de las tres líneas características más intensas con el patrón estándar es evidencia suficiente de la existencia de una fase cristalina (Chatterjee, 2001).

El parámetro de red del material (*a*) se obtiene a partir de la distancia interplanar (*d*) y el índice de Miller *(hkl)*. Para una estructura cúbica, el parámetro de red se determina resolviendo la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \tag{11}$$

Donde:

*d* = distancia interplanar

*(hkl)* = índice de Miller

*a* = parámetro de red

En este trabajo se realizó el análisis de XRD para las películas delgadas con un difractómetro Panalitycal X'pert Pro MRD utilizando rayos X producidos por una fuente de Cu Kα (λ = 1.5406 Å) y un arreglo de haz rasante, donde los ángulos de incidencia son muy bajos, por lo que la radiación penetra poco en el sustrato. Como resultado, los picos de la película exhiben intensidades más altas en relación con los picos del sustrato. Para la medición se utilizó un haz rasante con un ángulo de ω = 0.1°, un paso de 0.02° y un tiempo de adquisición de datos de 0.5 segundos. El procesamiento de los datos se realizó en el programa HighScore Plus.

### 2.2.3 Resistencia vs. Temperatura

Para conocer si las películas presentan superconductividad, se obtuvieron curvas de R vs. T enfriando la muestra de forma controlada y midiendo simultáneamente su resistencia eléctrica mediante el método de las cuatro puntas. La temperatura en la que la resistencia de la muestra es igual cero, es la $T_C$ del material. En la literatura se reporta la "$T_C$ (on set)", que es la temperatura a la cual comienza la caída abrupta de la resistencia, en el presente trabajo también se reportará este parámetro.

Con el método de las cuatro puntas se logran mediciones más precisas que con la técnica tradicional de las dos puntas, puesto que se utilizan dos puntas para introducir la corriente por las partes extremas del circuito y otras dos puntas conectadas a un voltímetro para medir el voltaje (Valdes, 1954), como se muestra en la figura 14.

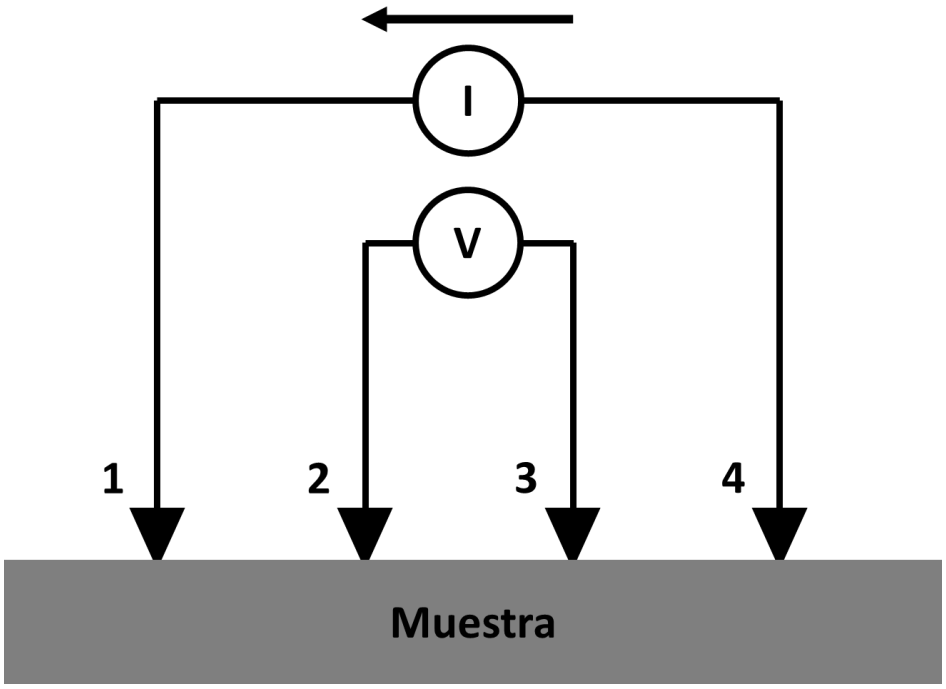



**Figura 14.** Diagrama esquemático del método de las cuatro puntas. La fuente produce una corriente continua que se suministra hacia la muestra por medio de un par de cables (1 y 4) colocados en los extremos. El voltaje se mide por separado mediante un voltímetro conectado con otro par de cables (2 y 3) colocados en el interior que no incluyen el voltaje de los cables de corriente.

Con esta configuración el voltímetro no mide el voltaje de los cables que transportan la corriente, debido a que está conectado por separado. Además, los cables que conectan el voltímetro a la muestra transportan muy poca corriente y su voltaje es despreciable, esto permite eliminar las contribuciones de las resistencias de los cables y los potenciales de contacto de la resistencia de la muestra (Miccoli *et al*., 2015), lo cual es necesario para la medición de valores por debajo de 100 Ω.

Al conocer la corriente y el voltaje es posible calcular la resistencia mediante la ley de Ohm.

$$R = \frac{V}{I} \tag{12}$$

Donde:

*R* = resistencia

*V* = voltaje

*I* = corriente

Para realizar el análisis, se utilizó un sistema de medición de propiedades físicas (PPMS, por sus siglas en inglés) de la marca Quantum Design, modelo DynaCool. Este sistema permite enfriar la muestra de forma controlada desde una temperatura ambiente hasta 1.8 K mediante un crioenfriador de tubo de pulso de dos etapas que emplea una cantidad mínima de $^{4}$He líquido, a la vez que permite detectar la resistencia en un intervalo de 10 μΩ a 5 MΩ mediante una configuración estándar de cuatro puntas, que utiliza una corriente continua entre 2 nA y 8 mA. El tratamiento de los datos obtenidos se realizó con el programa Microsoft Excel.

### 2.2.4 Microscopía electrónica de transmisión

Para observar la forma de crecimiento del material se realizó un análisis por TEM. Por medio de esta técnica se puede caracterizar la microestructura cristalina de manera detallada a escala nanométrica, ya que se obtiene un patrón de difracción de electrones (SAED, por sus siglas en inglés) y una imagen magnificada de la muestra, lo que hace a TEM una técnica local. En XRD se obtiene información complementaria y de amplia escala espacial, pero esta carece de correlación con una imagen.

Para llevar a cabo el análisis por TEM se incide un haz de electrones en la muestra, los electrones del haz interactúan con los átomos de la muestra y algunos de ellos son transmitidos, mientras que los otros generan distintas señales (ver figura 15). Los electrones transmitidos contienen información sobre la estructura de la muestra, por lo que se detecta su señal y se utiliza para formar una imagen o un patrón de difracción (Tang y Yang, 2017).

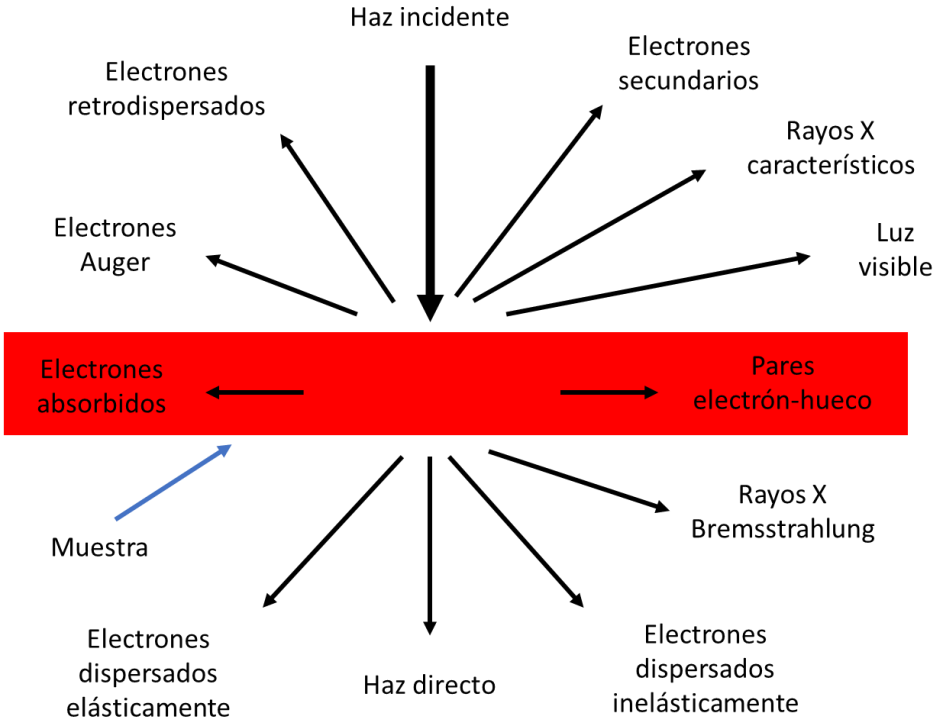



**Figura 15.** Interacción electrón-materia. El haz de electrones interactúa con la muestra y se generan diferentes señales que se pueden detectar en el microscopio (la mayoría de ellas), dependiendo de la configuración utilizada. Los electrones que traspasan la muestra se conocen como electrones transmitidos.

Los electrones utilizados en el análisis se generan en un cañón de electrones por emisión termoiónica o emisión de campo, dependiendo de la configuración del microscopio, y son acelerados por un potencial eléctrico. El haz de electrones se enfoca mediante un sistema de lentes electromagnéticas, en las que se puede controlar el aumento al variar la intensidad de la corriente eléctrica que pasa a los electroimanes para cambiar la intensidad del campo magnético. Las lentes condensadoras son las primeras lentes con las que encuentra el haz de electrones, su función es enfocar el haz en la muestra al tamaño y ubicación deseados, la abertura colocada cerca de estas lentes ayuda a limitar la aberración esférica. Posteriormente, los electrones transmitidos por la muestra pasan a la lente objetiva que forma una imagen inicial y en el plano focal posterior se forma el patrón de difracción. La abertura colocada cerca de esta lente ayuda en el ajuste del contraste de la imagen. La lente intermedia magnifica la imagen o el patrón de difracción que pasa después a la lente proyectora, la cual se utiliza para controlar la magnificación final y proyectar el resultado en la pantalla fosforescente que se encuentra en la parte inferior de la columna del microscopio. También se coloca un detector para obtener la imagen y el patrón de difracción en

formato digital (Williams y Carter, 2009). En la figura 16 se observa el arreglo de los componentes principales de un TEM.

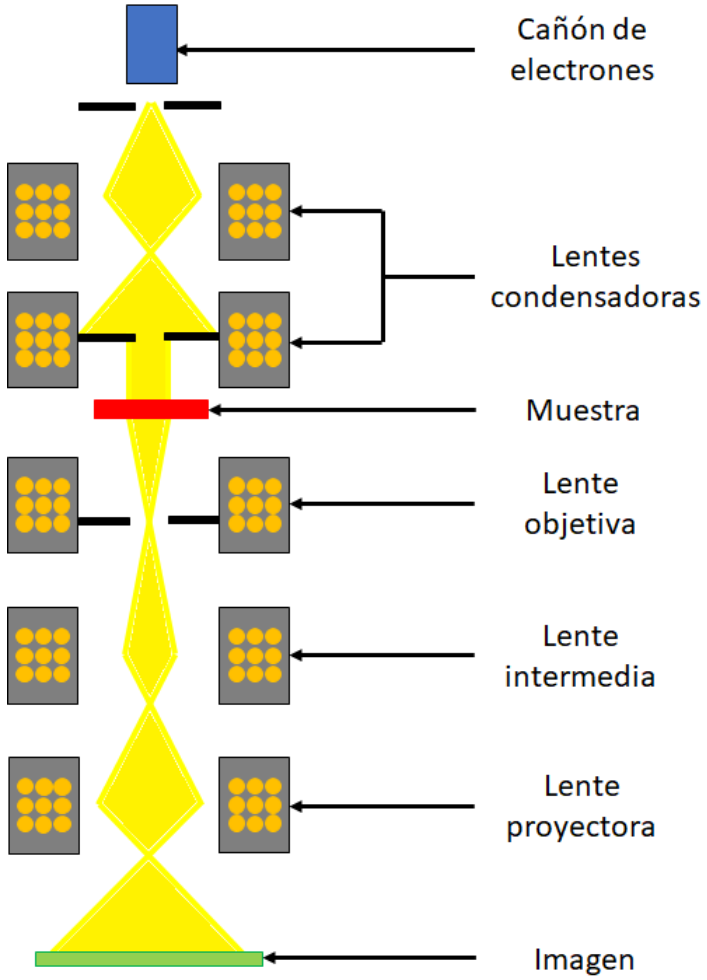



**Figura 16.** Diagrama esquemático de los componentes principales de un TEM.

El patrón de difracción es la representación de aquellos puntos de la red recíproca que están en condiciones de Bragg, por lo que cada punto del patrón en el espacio recíproco representa un plano de la red cristalina en el espacio real.

La distancia de un punto de difracción al origen es inversamente proporcional a la distancia interplanar, de modo que una distancia corta en la imagen es larga en el patrón de difracción y viceversa. Para obtener la distancia interplanar se utiliza la ecuación 13.

$$Rd = \lambda L \tag{13}$$

Donde:

*R* = distancia entre el haz directo y un punto de difracción específico

*d* = distancia interplanar

*λ* = longitud de onda de los electrones

*L* = constante de cámara

Si se conoce el parámetro de red del cristal se pueden obtener las reflexiones permitidas y asociar solo ciertos planos con los puntos de difracción. La distancia interplanar también se puede estimar a partir de la imagen de alta resolución al medir la distancia entre 10 planos y calcular su promedio.

En el presente trabajo, se analizó la sección transversal de las películas que presentaron superconductividad en un microscopio electrónico de transmisión y de barrido (STEM, por sus siglas en inglés) JEOL JEM-2100F, que cuenta con un cañón de electrones de emisión de campo (FEG, por sus siglas en inglés) tipo Schottky, que produce un haz de electrones de 200 kV altamente estable, el cual corresponde a una longitud de onda de 0.0025 nm.

El análisis se realizó en modo convencional de haz paralelo, en donde se obtuvieron imágenes de alta resolución de diferentes regiones de la sección transversal de las películas (en la interfaz con el sustrato, en el medio y en el borde de la película) y sus patrones de difracción de electrones. A partir de las imágenes de alta resolución se observó la microestructura y el crecimiento local de la película, además se estimó la distancia interplanar en las diferentes regiones de la película y su promedio se comparó con los valores existentes en la literatura, mientras que a partir de los patrones de difracción se asociaron estructuras y planos cristalinos tanto a la película como al sustrato. El tratamiento de las imágenes de alta resolución y los patrones de difracción se realizó con el programa Digital Micrograph.

#### 2.2.4.1 Preparación de la muestra

Para realizar el análisis por TEM es necesario adelgazar la sección transversal de la muestra a un espesor menor de 100 nm, para que los electrones puedan ser transmitidos. El adelgazamiento de las muestras se realizó por medio de un sistema integral de microscopía electrónica de barrido y haz de iones enfocados (SEM-FIB, por sus siglas en inglés) JEOL JIB-4500 en el que se llevan a cabo pasos de microdepósito de carbono, micromaquinado con iones de galio y nanomanipulación de la muestra.

Antes de introducir la muestra al FIB, se recubrió la película de nitruro de tántalo con una capa de oro de 100 nm de espesor por evaporación térmica, con el fin de que el haz de iones de galio no dañe la muestra al ser enfocado. Posteriormente, se introdujo la muestra al FIB y se realizó un depósito de una capa de carbono de 400 nm, que también se utilizó para proteger la muestra. Después se comenzó a devastar la muestra para obtener una sección transversal de la película delgada y su sustrato; la forma de obtener esta sección se muestra en la figura 17.

Posteriormente se hizo uso del nanomanipulador para extraer la sección transversal de la muestra y colocarla en el portamuestras de TEM, para después adelgazarla con el haz de iones de galio hasta obtener una forma de cuña, que en su punta tiene el espesor necesario para poder realizar el análisis de TEM (ver figura 18). El haz de electrones del SEM se utiliza para visualizar la preparación en tiempo real.

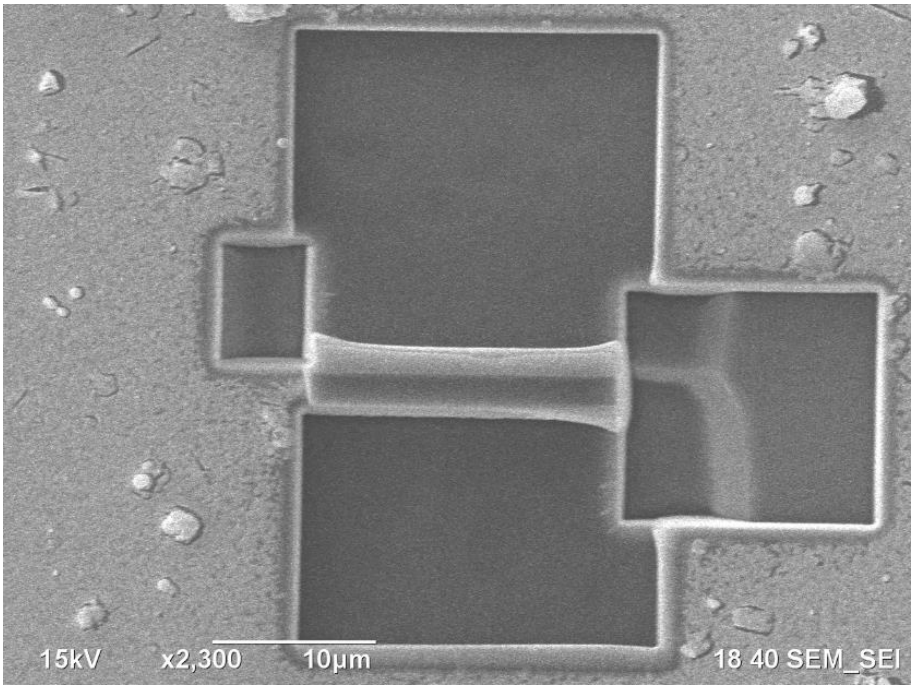



**Figura 17.** Muestra de nitruro de tántalo devastada con el haz de iones enfocados de galio.

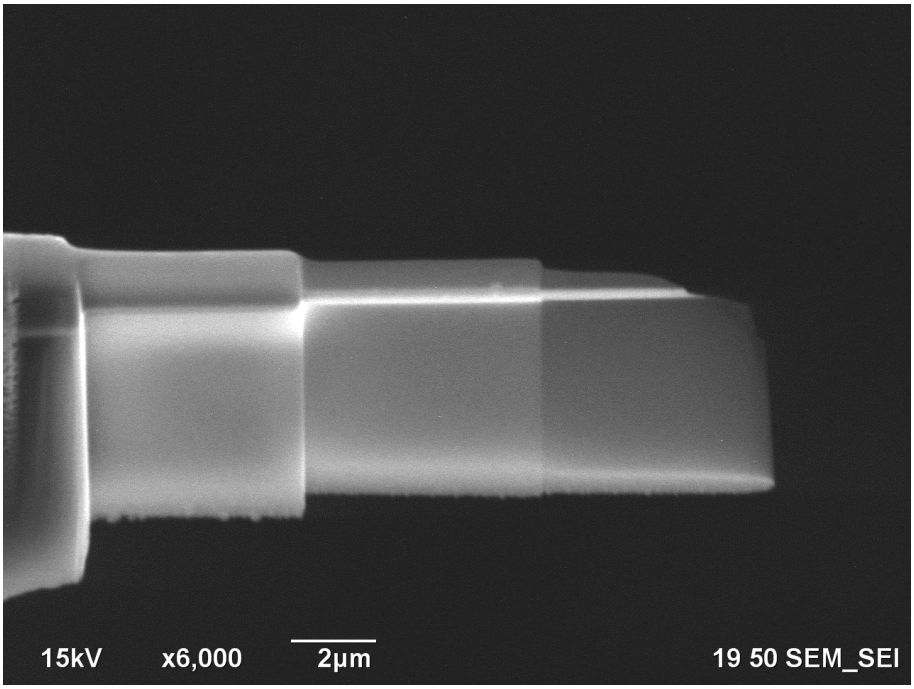



**Figura 18.** Muestra adelgazada de la sección transversal de la película de nitruro de tántalo en forma de cuña lista para ser analizada por TEM.

# Capítulo 3. Resultados y discusión

## 3.1 Estequiometría

Las películas delgadas se depositaron sobre sustratos de MgO por PLD a cuatro temperaturas de crecimiento diferentes (650, 700, 750 y 850 °C), por lo que a lo largo de este capítulo, las muestras se denominarán de la siguiente forma para su distinción: TaN 650 °C, TaN 700 °C, TaN 750 °C y TaN 850 °C.

Los elementos que conforman las películas se identificaron a partir de espectros generales XPS de baja resolución, en los cuales se observan los picos característicos que corresponden a cada elemento contenido en la muestra. Los componentes esperados en las películas son tántalo y nitrógeno, mientras que los contaminantes más comunes son oxígeno y carbono. Para indexar los picos en los espectros, se compararon los valores de energía de amarre reportados en la literatura para tántalo, nitrógeno, oxígeno y carbono (ver tabla 3) con los valores experimentales obtenidos.

**Tabla 3.** Energía de amarre reportada en la literatura de los picos característicos de los elementos tántalo, nitrógeno, oxígeno y carbono (Tomado de Moulder *et al*., 1992).

| Pico | Energía de amarre (eV) |
|---|---|
| **Ta $4f_{7/2}$** | 22 |
| **Ta $4f_{5/2}$** | 24 |
| **Ta $5p_{3/2}$** | 33 |
| **Ta $5p_{1/2}$** | 43 |
| **Ta 5s** | 69 |
| **Ta $4d_{5/2}$** | 226 |
| **Ta $4d_{3/2}$** | 238 |
| **C 1s** | 284.5 |
| **N 1s** | 398 |
| **Ta $4p_{3/2}$** | 401 |
| **Ta $4p_{1/2}$** | 463 |
| **O 1s** | 531 |
| **Ta 4s** | 563 |
| **O KLL** | 978 |
| **N KLL** | 1107 |
| **C KVV** | 1223 |
| **Ta NNN** | 1316 |

Los espectros generales de baja resolución de las muestras (ver Figura 19) se tomaron desde 0 hasta 1400 eV, utilizando una energía de paso de 100 eV y un tiempo de adquisición de 0.1 s. En estos espectros se observan los picos característicos de los elementos tántalo, nitrógeno y oxígeno, mientras que no se aprecian claramente los picos correspondientes al carbono.

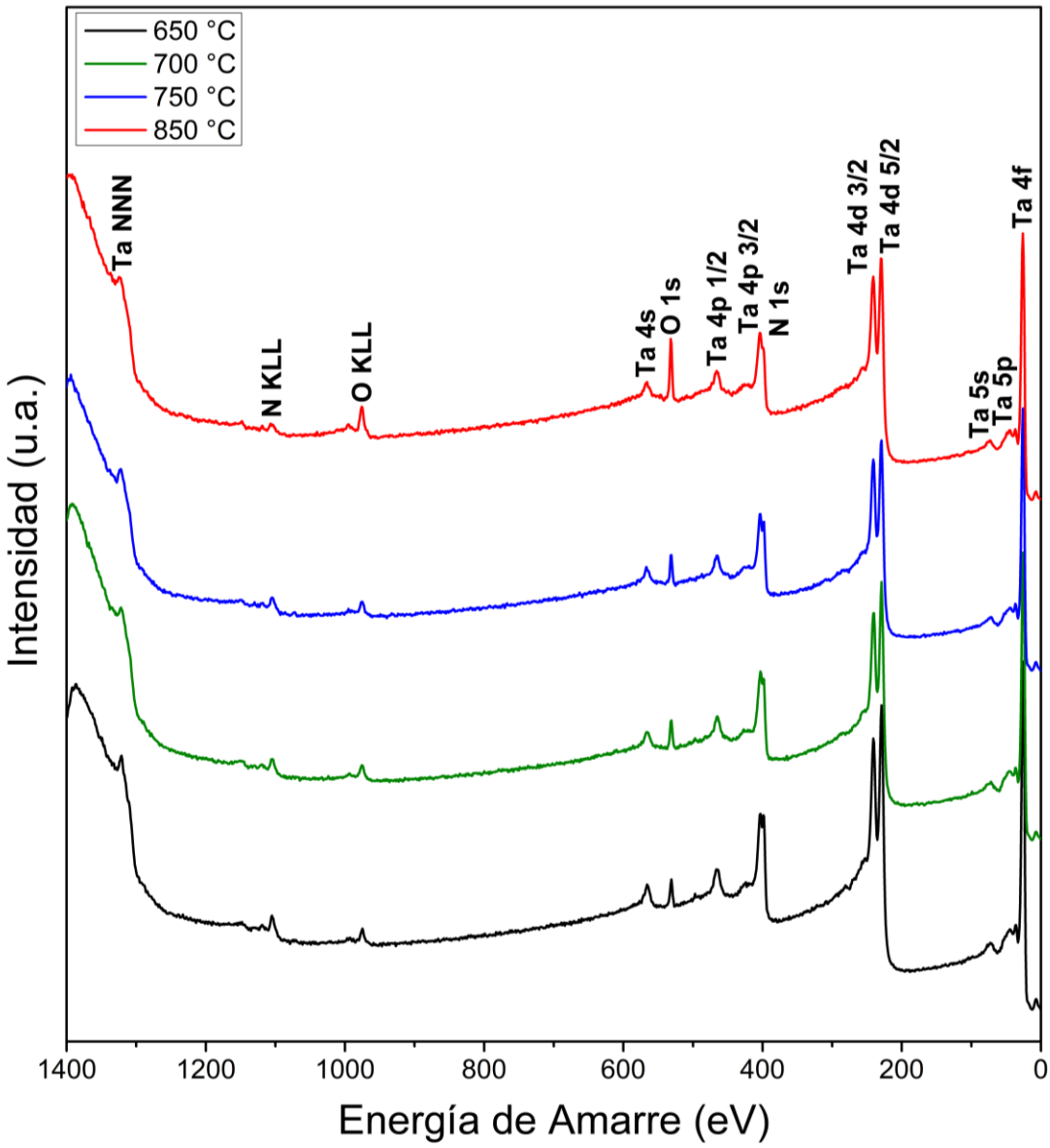



**Figura 19.** Espectros generales XPS de baja resolución de las películas delgadas crecidas a 650, 700, 750 y 850 °C.

Los picos que presentan los espectros indican que las películas se componen de tántalo, nitrógeno y oxígeno. El oxígeno se obtuvo como impureza a pesar de que las películas se depositaron dentro de un sistema aislado del ambiente, con una presión controlada de $N_2$ y fueron analizadas *in situ*. Los tres componentes se obtuvieron en diferentes proporciones dependiendo de la temperatura de crecimiento utilizada, ya que fue la única variable en el experimento.

Según Lahoz *et al*. (2015), siempre se detecta contaminación de oxígeno en las muestras del sistema Ta-N, sea cual sea la composición de la fase gaseosa utilizada durante el tratamiento con láser, incluso si ésta se lleva a cabo bajo alto vacío ($P < 1.5x10^{-7}$ Torr) y se analiza *in situ*. También confirmaron que solo cuando se utiliza una atmósfera de $N_2$ existe una concentración medible de N en la muestra, ya que si la mezcla de gases utilizada no contiene $N_2$, se obtiene una concentración de N de 0%, lo cual quiere decir que el nitrógeno no se comporta como contaminante para el tántalo.

La estequiometría del compuesto se encontró realizando una cuantificación a partir de espectros de alta resolución, de los que se obtuvo la cantidad de cada elemento presente en la muestra. Mediante el programa CasaXPS se realizó la calibración de la energía utilizando como referencia de carga el O 1s adventicio que para el óxido nativo en el Ta se ha reportado a 531.00 eV (Thomas, 1989), debido a que las muestras no contienen carbono.

Como las películas presentaron impurezas de oxígeno, se tomaron espectros de alta resolución de la ventana del O 1s de cada muestra (ver figura 20), desde 525 eV hasta 535 eV, utilizando una energía de paso de 10 eV y un tiempo de adquisición de 0.5 s. Se sustrajo el ruido de fondo y se obtuvo el área bajo la curva en el programa CasaXPS.

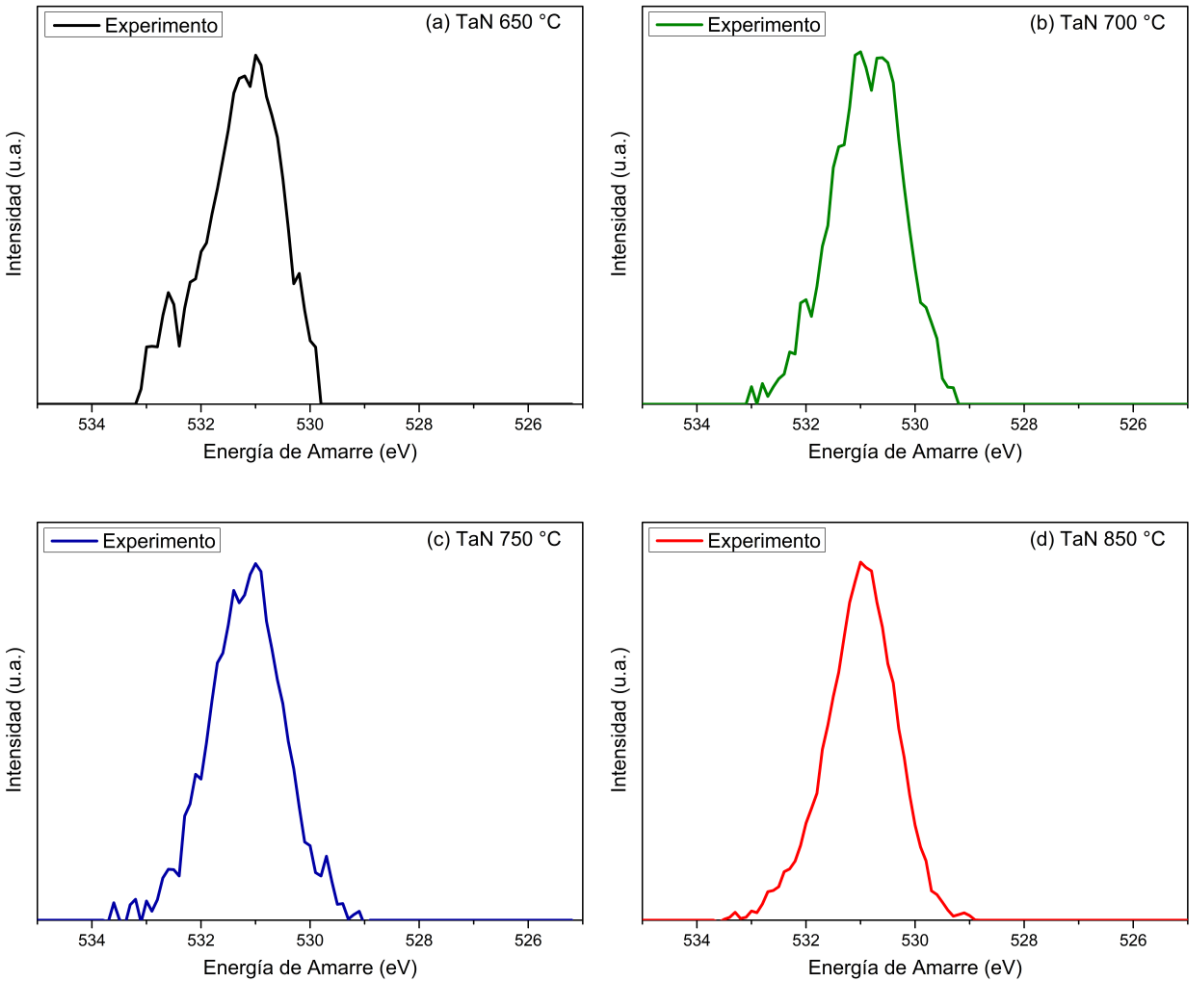



**Figura 20.** Espectros XPS de alta resolución de la ventana de O 1s de las películas delgadas crecidas a (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750°C y (d) 850 °C.

También se tomaron espectros de alta resolución de la ventana que contiene los picos Ta $4p_{3/2}$ y N 1s de las películas delgadas desde 390 eV hasta 412 eV, utilizando de igual forma una energía de paso de 10 eV y un tiempo de adquisición de 0.5 s. En esta ventana se traslapan los picos del Ta $4p_{3/2}$ y del N 1s, por lo que se sustrajo el ruido de fondo y se realizó un ajuste de curvas en el programa CasaXPS para obtener el área bajo la curva de cada pico por separado. La envolvente mostró un buen ajuste con los datos experimentales.

En la figura 21 se muestran los espectros de alta resolución con su respectivo ajuste de curvas, donde las energías de amarre del N 1s se encontraron entre 397.60 y 398.00 eV, y las del Ta $4p_{3/2}$ entre 402.70 y 403.30 eV. El corrimiento a mayores energías de amarre de la señal de Ta $4p_{3/2}$ confirma la formación del

enlace Ta-N del nitruro de tántalo, ya que para el Ta metálico aparece a 400.9 eV (Nyholm *et al*., 1980) y para TaN aparece a 403.0 eV (Niu *et al*., 2007).

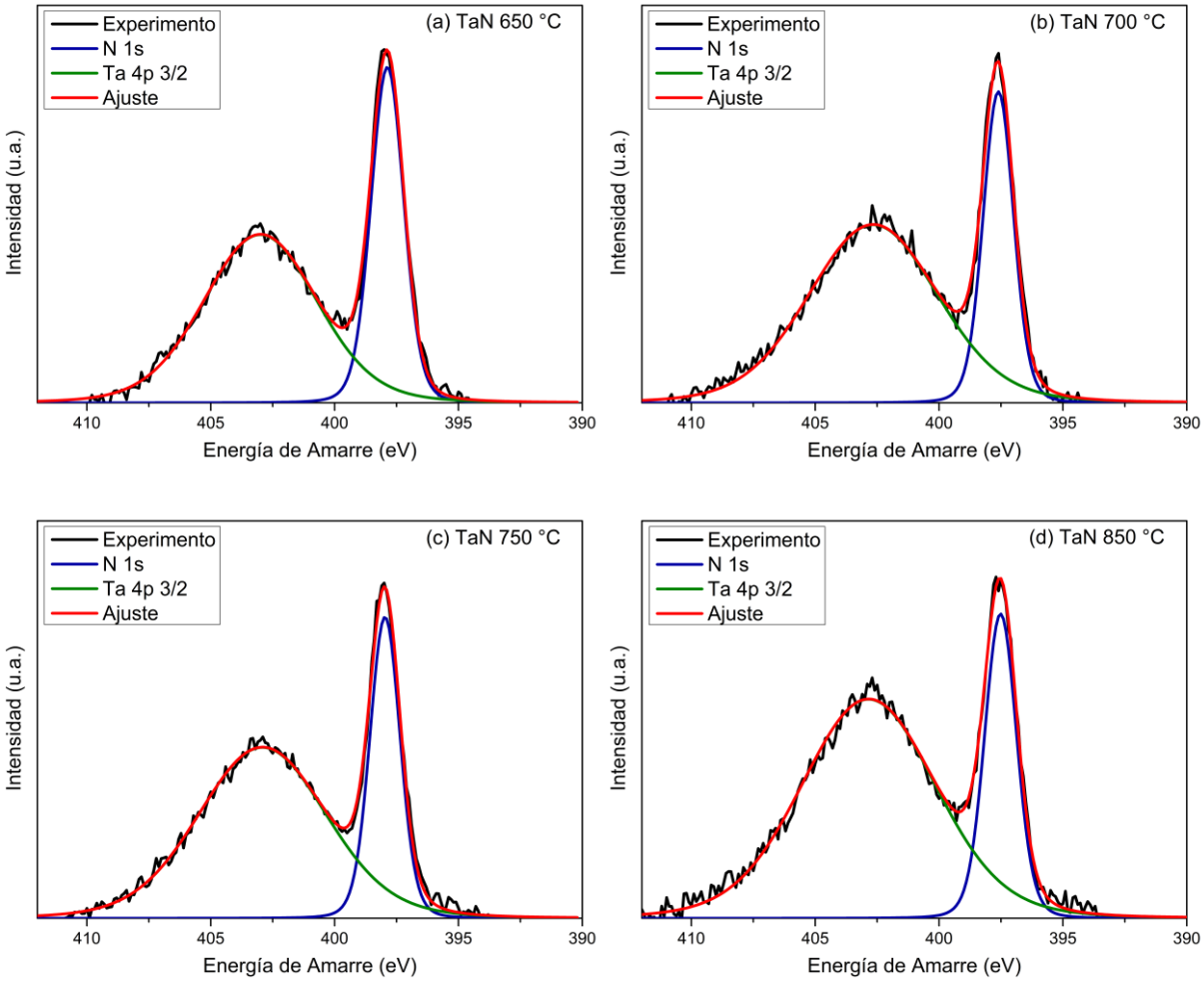



**Figura 21.** Espectros XPS de alta resolución de la ventana de Ta $4p_{3/2}$ y N 1s de las películas delgadas crecidas a (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750°C y (d) 850 °C.

Como se mencionó en el capítulo 2, para poder cuantificar los elementos contenidos en las muestras es necesario conocer el área bajo la curva, el factor de sensibilidad, el camino libre medio inelástico del electrón y la sección eficaz de fotoionización de los picos de interés. En la tabla 4 se muestran los valores del área bajo la curva de cada elemento para cada película obtenidos a partir de los espectros de alta resolución de las ventanas del Ta $4p_{3/2}$, N 1s y O 1s.

**Tabla 4.** Área bajo la curva de cada componente en los espectros de alta resolución de las ventanas del Ta $4p_{3/2}$, N 1s y O 1s de las películas delgadas.

| Muestra | $A_{Ta4p3/2}$ | $A_{N1s}$ | $A_{O1s}$ |
|---|---|---|---|
| **TaN 650 °C** | 1776.2 | 1022.6 | 278.3 |
| **TaN 700 °C** | 1834.9 | 752.7 | 334.3 |
| **TaN 750 °C** | 2908.1 | 1206.8 | 629.2 |
| **TaN 850 °C** | 2151.6 | 708.8 | 961.3 |

Los valores de $\sigma$ de los picos de interés para fuentes de 1487 eV se obtuvieron de la literatura (Scofield, 1976), mientras que la curva del $\lambda_{IMFP}$ para el TaN (ver figura 22) se calculó mediante el modelo TPP-2M (ver ecuaciones 4-9).

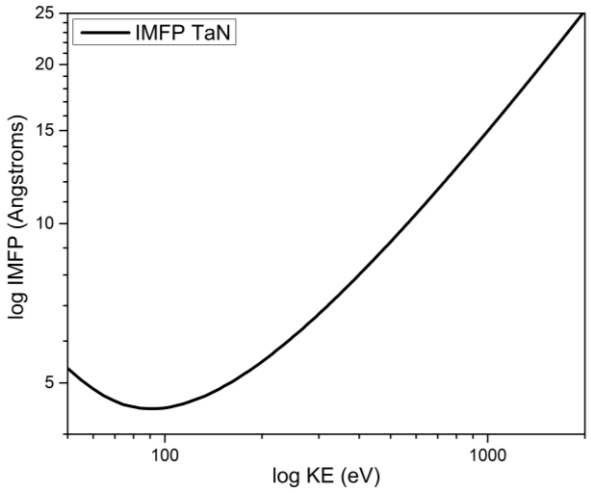



**Figura 22.** Curva en escala logarítmica del $\lambda_{IMFP}$ vs. KE para el TaN calculada mediante el modelo TPP-2M.

Posteriormente se calculó el factor de sensibilidad resolviendo la ecuación 3 del capítulo 2. En la tabla 5 se muestran los valores de $\lambda_{IMFP}$, $\sigma$ y $S$ para los picos de interés en este trabajo.

**Tabla 5.** Camino libre medio, factor de Scofield y factor de sensibilidad para los picos de interés en este trabajo.

| Pico | $\lambda_{IMFP}$ (Å) | σ | S |
|---|---|---|---|
| **Ta $4p_{3/2}$** | 15.91 | 5.02 | 78.87 |
| **N 1s** | 15.95 | 1.80 | 28.71 |
| **O 1s** | 14.49 | 2.93 | 42.46 |

Al conocer el área bajo la curva y el factor de sensibilidad de todos los componentes, se resolvió la ecuación 2 para obtener la concentración elemental en las películas, los resultados se muestran en la tabla 6.

**Tabla 6.** Concentración elemental de las películas delgadas.

| Muestra | % Ta | % N | % O |
|---|---|---|---|
| **TaN 650 °C** | 34.52 | 55.30 | 10.18 |
| **TaN 700 °C** | 40.26 | 45.94 | 13.80 |
| **TaN 750 °C** | 39.04 | 45.07 | 15.89 |
| **TaN 850 °C** | 36.27 | 33.24 | 30.49 |

A partir de los resultados se observa que a mayor temperatura de crecimiento disminuye la cantidad de nitrógeno y aumenta el contenido de oxígeno en la película. Esto posiblemente se deba a que el tántalo permite una mayor incorporación de oxígeno en la red de manera que sustituye al nitrógeno conforme aumenta la temperatura, ya que el átomo de oxígeno (radio atómico = 60 pm) es más pequeño que el de nitrógeno (radio atómico = 65 pm) (Slater, 1964). Esta tendencia se observa muy claramente, ya que la cantidad de tántalo no varía en gran medida entre las muestras, pero sí la cantidad de nitrógeno y oxígeno.

Otra posible explicación a los resultados de la tabla 6 es que la energía libre de formación a 25 °C del óxido de tántalo ($\Delta G°$ $Ta_2O_5$ = -453.70 kcal $mol^{-1}$) es menor que la del nitruro de tántalo ($\Delta G°$ TaN = -45.11 kcal $mol^{-1}$) (Perry *et al*., 2007), lo cual quiere decir que la reacción de oxidación es más espontánea que la de nitruración. Además, al realizar el cálculo de la energía libre de formación ($\Delta G$) para el TaN y el $Ta_2O_5$ con las temperaturas utilizadas en este trabajo (650, 700, 750 y 850 °C), se obtuvo que la reacción de oxidación es más favorable que la de nitruración en todos los casos (ver tabla 7). Esto influiría en la estequiometría de las muestras de tal forma que a 850 °C se encontraría el mayor contenido de oxígeno en las películas, lo cual coincide con los datos experimentales. Cabe mencionar que en el cálculo de la $\Delta G$ no se consideró la energía proporcionada por el láser, por lo que los valores obtenidos solo nos dan un ligero acercamiento al entendimiento de la formación de estos compuestos por PLD.

**Tabla 7.** Energía libre de formación del TaN y del $Ta_2O_5$ calculada a 650, 700, 750 y 850 °C.

| Compuesto | $\Delta G^{650\,°C}$ (kcal $mol^{-1}$) | $\Delta G^{700\,°C}$ (kcal $mol^{-1}$) | $\Delta G^{750\,°C}$ (kcal $mol^{-1}$) | $\Delta G^{850\,°C}$ (kcal $mol^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| **TaN** | -32.34 | -31.32 | -30.29 | -28.25 |
| **$Ta_2O_5$** | -385.96 | -380.54 | -375.12 | -364.28 |

Para conocer los enlaces químicos y los estados de oxidación del tántalo en las películas, se tomaron espectros de alta resolución de la ventana de Ta 4f de las películas delgadas desde 19 eV hasta 32 eV (ver figura 23), utilizando igualmente una energía de paso de 10 eV y un tiempo de adquisición de 0.5 s. En los espectros se obtuvieron dobletes compuestos por los picos Ta $4f_{7/2}$ y Ta $4f_{5/2}$, para los cuales se reporta en la literatura una separación de 1.91 eV (Moulder *et al*., 1992).

Las energías de amarre del Ta $4f_{7/2}$ aparecieron entre 23.9 y 24.1 eV, mientras que las del Ta $4f_{5/2}$ aparecieron entre 25.8 y 26 eV. No es necesario obtener el área bajo la curva de este pico ya que no se utilizará para cuantificar, sin embargo, esta ventana es de utilidad para verificar los enlaces químicos y el estado de oxidación del tántalo en la muestra.

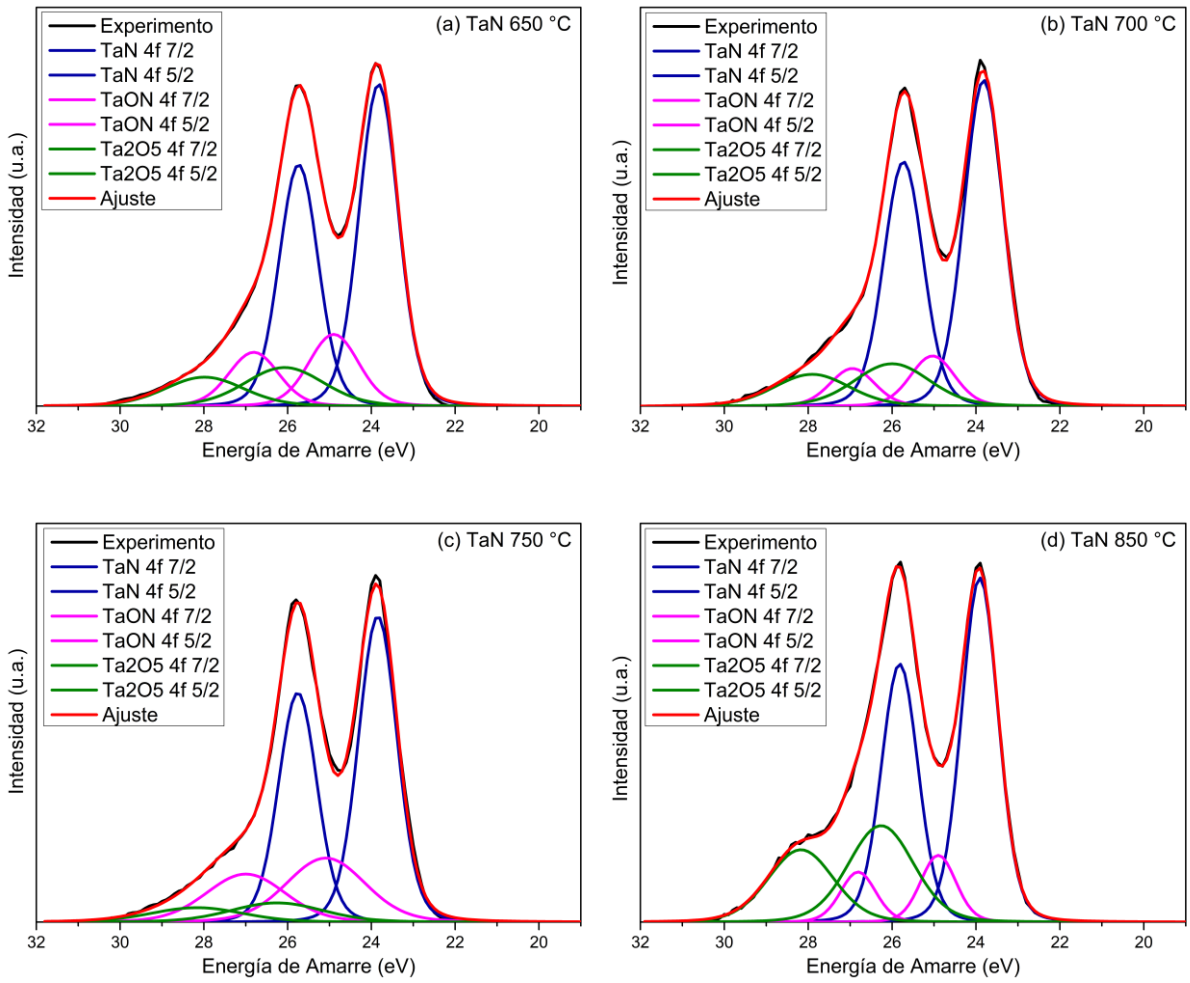



**Figura 23.** Espectro XPS de alta resolución de la ventana del doblete de Ta 4f de las películas delgadas crecidas a (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750°C y (d) 850 °C.

Se realizó un ajuste de curvas donde se propusieron componentes de TaN a 23.5 eV (Shi *et al*., 2005), TaON a 25.0 eV (Maeda *et al*., 2008) y $Ta_2O_5$ a 26.5 eV (Ishihara *et al*., 2008). A partir de este ajuste se encontró que el tántalo presenta diferentes enlaces químicos en las películas, ya que se puede encontrar enlazado con nitrógeno (TaN), oxígeno ($Ta_2O_5$) o ambos a la vez (TaON), por lo que exhibe los estados de oxidación $Ta^{5+}$ y $Ta^{3+}$.

Se puede observar que el nitruro de tántalo se encuentra en mayor cantidad, seguido del oxinitruro de tántalo y por último el óxido de tántalo (tanto el TaON como el $Ta_2O_5$ se obtuvieron debido a la contaminación de la muestra con oxígeno). Por lo tanto, el nitruro de tántalo es el compuesto principal en las películas.

## 3.2 Estructura cristalina

A partir del análisis por XRD se identificaron las fases cristalinas que componen las muestras. En la figura 24 se muestran los difractogramas de las películas de nitruro de tántalo tomados desde 30° hasta 80°. De la teoría de difracción se conoce que el factor de estructura para la red FCC indica que existe difracción de un plano si sus índices de Miller *(hkl)* son todos pares o impares, esto significa que en un experimento de difracción tomado desde 30° hasta 80° deben aparecer ascendentemente los picos correspondientes a los planos (111), (200), (220) y (311).

El indexado se realizó tomando como referencia las cartas cristalográficas del ICDD. La carta 00-004-0829 pertenece al MgO FCC $\mathrm{Fm\bar{3}m}$ y presenta los picos correspondientes a los planos (200) y (220) ubicados a 42.909 y 62.306° respectivamente. La carta 00-049-1283 pertenece al TaN FCC $\mathrm{Fm\bar{3}m}$ y presenta los picos correspondientes a los planos (111) (200) (220) y (311) ubicados a 35.831, 41.606, 60.258 y 72.125° respectivamente. La carta 00-039-1485 pertenece al TaN Hexagonal $\mathrm{P6/mmm}$ y presenta el pico correspondiente al plano (110) ubicado a 34.523°.

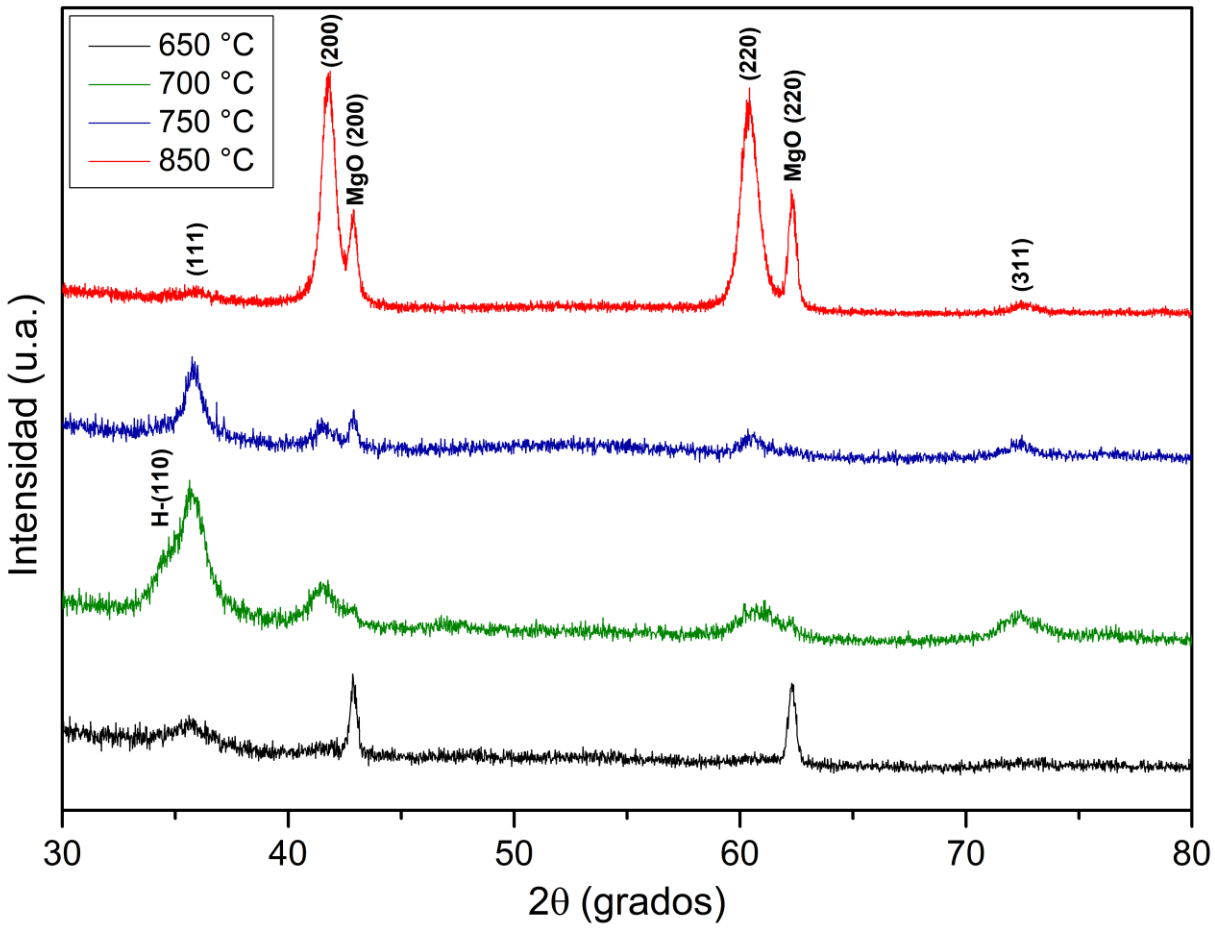



**Figura 24.** Difractogramas de rayos X indexados de las películas de nitruro de tántalo crecidas a 650, 700, 750 y 850 °C sobre sustratos de MgO.

En todas las muestras se observaron los picos (200) y (220) que corresponden a la fase FCC del sustrato de MgO a 42.850 y 62.290° respectivamente. Para la película crecida a 650 °C, se observa un crecimiento poco cristalino, ya que únicamente aparece el pico (111) de la fase FCC del TaN a 35.610° con poca intensidad. Para la película crecida a 700 °C, se observa un crecimiento policristalino de dos fases diferentes, ya que aparece el pico (110) de la fase hexagonal del TaN a 34.710° y los picos (111), (200), (220) y (311) de la fase FCC del TaN a 35.630, 41.750, 61.050 y 72.430° respectivamente. Para la película crecida a 750 °C, se observa un crecimiento policristalino de una sola fase, ya que aparecen los picos (111), (200), (220) y (311) de la fase FCC del TaN a 35.750, 41.470, 60.350 y 72.470° respectivamente. Para la película crecida a 850 °C, se observa un crecimiento policristalino con mayor cristalinidad que las otras películas, ya que aparecen los picos (200) y (220) de la fase FCC de TaN muy intensos a 41.845 y 60.415° respectivamente, mientras que los picos (111) y (311) también de la fase FCC de TaN aparecen con menor intensidad a 35.415 y

72.415° respectivamente. Por lo tanto, se deduce que a mayor temperatura de crecimiento se obtuvo mayor cristalinidad y que la variación de la temperatura de crecimiento influyó en la estructura cristalina de las muestras, lo cual corresponde con lo esperado.

A partir de los difractogramas se obtuvieron los ángulos de difracción de los planos de interés con los que se calculó la distancia interplanar mediante la ecuación 10, posteriormente se calculó el parámetro de red de las películas de nitruro de tántalo utilizando la ecuación 11. Los valores obtenidos (ver tabla 8) se compararon con los reportados en la carta cristalográfica 00-049-1283 del ICDD para el TaN FCC ($\mathrm{Fm\bar{3}m}$), la cual presenta un parámetro de red de 4.3399 Å, una distancia interplanar para el plano (111) de 2.5041 Å, y una distancia interplanar para el plano (200) de 2.1689 Å.

**Tabla 8.** Distancia interplanar y parámetro de red de las películas de nitruro de tántalo obtenidos experimentalmente.

| **Muestra** | **Plano (*hkl*)** | **Distancia Interplanar (Å)** | **Parámetro de red (Å)** |
|---|---|---|---|
| **TaN 650 °C** | FCC-(111) | 2.52 | 4.36 |
| **TaN 700 °C** | FCC-(111) | 2.52 | 4.36 |
| **TaN 750 °C** | FCC-(111) | 2.51 | 4.35 |
| **TaN 850 °C** | FCC-(200) | 2.16 | 4.32 |

Los valores experimentales son similares a los reportados por el ICDD, por lo que se comprueba la presencia de la fase δ-$TaN_{1-x}$ en forma de película delgada. Obtener esta fase por PLD es posible debido a que en el momento en que el nitruro se forma, el sistema Ta-N se encuentra en un estado de alta excitación producido por la energía del láser. La relajación del sistema Ta-N se lleva a cabo en un tiempo extremadamente corto que no permite que se reacomoden los átomos en un estado de equilibrio termodinámico estable, por lo que se obtiene la fase cristalina buscada a pesar de que ésta sea metaestable.

Además, se puede observar una ligera tendencia en la disminución del parámetro de red del nitruro de tántalo conforme aumenta la temperatura de crecimiento, pero se debe tener cautela con esta aseveración ya que no se realizó un refinamiento Rietveld de los difractogramas, por lo que estos valores son menos precisos que los presentados en las cartas cristalográficas. Se propone que esta disminución del parámetro de red se debe a que se incorpora una mayor cantidad de átomos de oxígeno en los sitios

intersticiales de la red FCC (normalmente ocupados por N), estos átomos son más pequeños que los átomos de nitrógeno, por lo tanto, la celda se comprime y su parámetro de red es menor.

## 3.3 Temperatura crítica superconductora

Se midieron curvas de R vs. T de las películas delgadas de nitruro de tántalo para identificar las muestras que presentan superconductividad y conocer su $T_C$. La medición de la curva de R vs. T de la película crecida a 650°C no se realizó debido a que la película es poco cristalina (y a la disponibilidad del equipo PPMS DynaCool), por lo que se dio preferencia a las muestras que presentaron mayor cristalinidad. A continuación, se muestran las curvas de R vs. T de las películas crecidas a 700, 750 y 850°C.

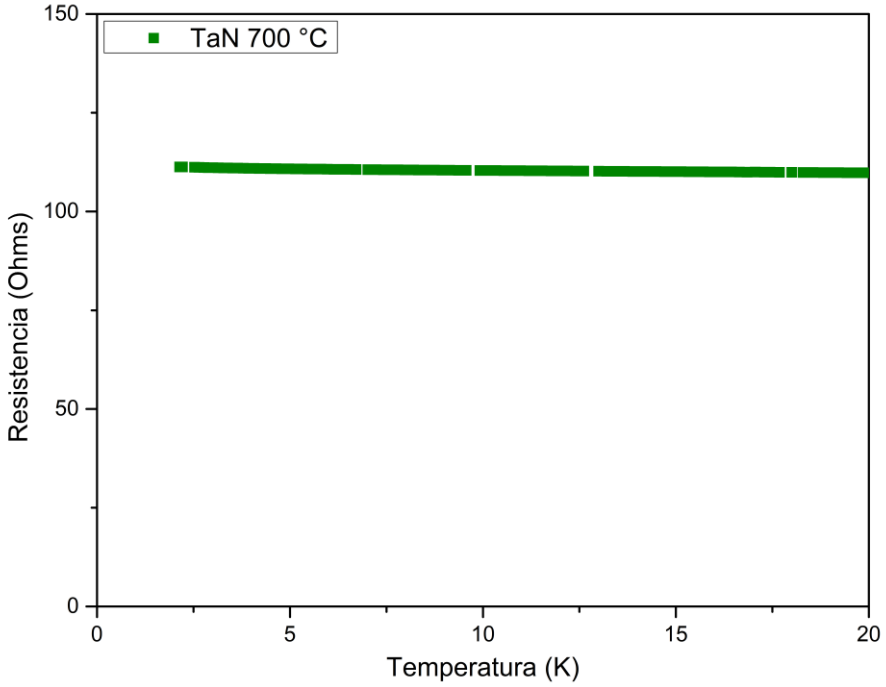



**Figura 25.** Curva de R vs. T de la película delgada de nitruro de tántalo crecida a 700 °C.

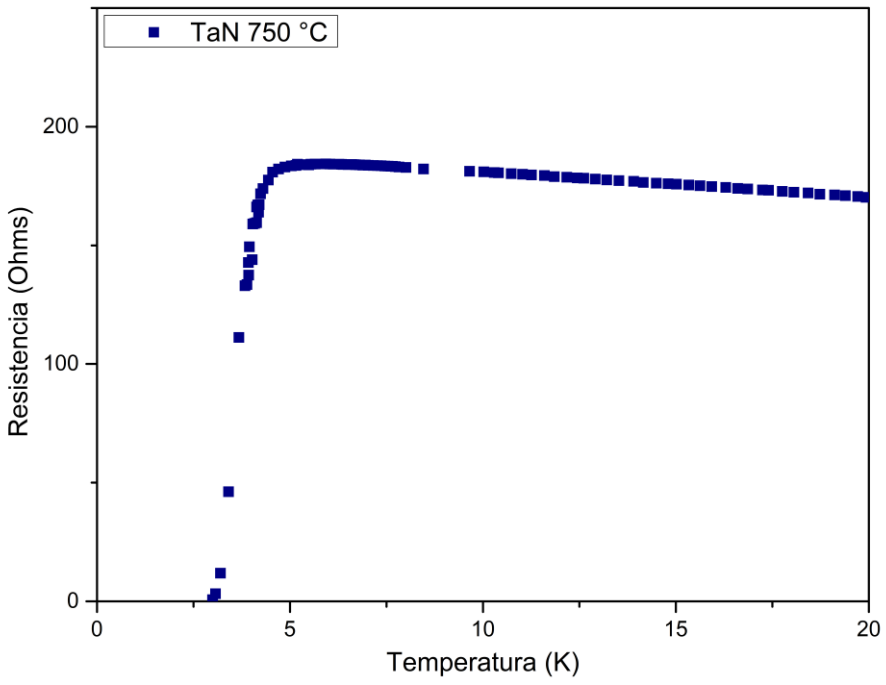



**Figura 26.** Curva de R vs. T de la película delgada de nitruro de tántalo crecida a 750 °C.

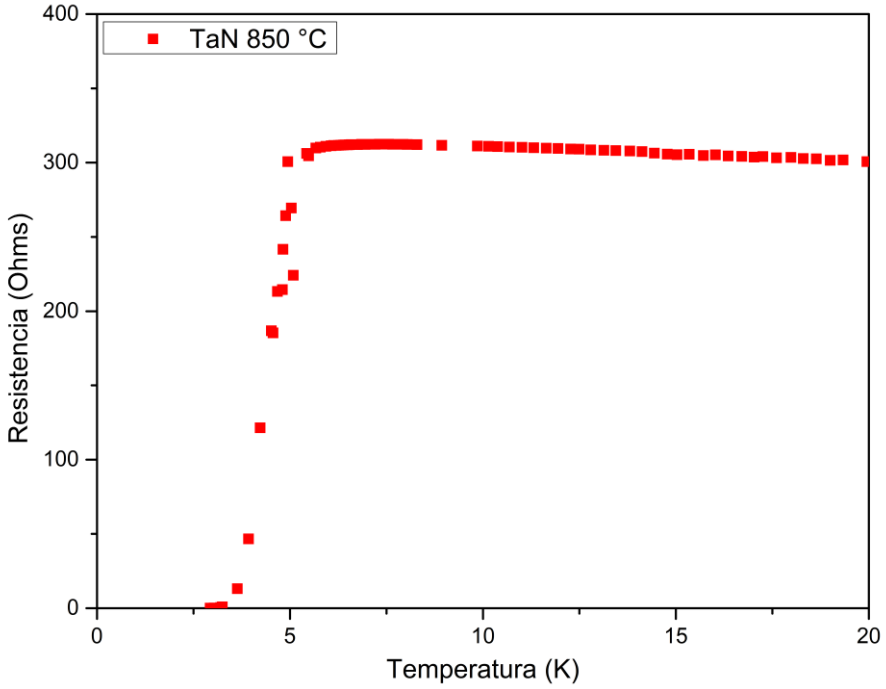



**Figura 27.** Curva de R vs. T de la película delgada de nitruro de tántalo crecida a 850 °C.

Se puede observar que la película crecida a 700 °C no presentó superconductividad (ver figura 25), ya que su resistencia eléctrica aumenta conforme disminuye la temperatura, desde 73.37 Ω (a 299.67 K) hasta 111.27 Ω (a 2.14 K). Esta muestra presentó una mezcla de las fases hexagonal y FCC. Es conocido que la fase hexagonal no presenta superconductividad y que la fase FCC si la presenta (Gerstenberg y Hall, 1964). Por lo que al obtener una mezcla de ambas fases, el contenido de la fase hexagonal en la muestra impide que esta sea superconductora.

En cambio, la película crecida a 750 °C presentó superconductividad a una $T_C$ (en el comienzo de la transición) de 5.66 K (ver figura 26), ya que su resistencia eléctrica cayó abruptamente en una transición superconductora desde 184.21 Ω (a 5.66 K) hasta 0 Ω (a 3.00 K). Esta muestra exhibió la fase FCC de forma policristalina, lo cual no fue impedimento para que presentara superconductividad.

Por su parte, la película crecida a 850 °C presentó superconductividad a una $T_C$ (en el comienzo de la transición) de 7.32 K (ver figura 27), debido a que su resistencia cayó abruptamente en una transición desde 312.31 Ω (a 7.32 K) hasta 0 Ω (a 2.93 K). Esta muestra exhibió la fase FCC de forma policristalina y es la muestra que presentó tanto la mayor cristalinidad como la $T_C$ más alta.

## 3.4 Crecimiento cristalino

Se analizaron por TEM las muestras que presentaron superconductividad para observar su crecimiento cristalino. A partir del análisis se obtuvieron micrografías y patrones de difracción de la sección transversal de las películas, los cuales contienen información de la microestructura del material y su distancia interplanar.

En la figura 28 se presenta una micrografía tomada con una baja amplificación de la sección transversal de una muestra preparada por FIB para su análisis por TEM, en la que se observa el sustrato, la película de 70 nm de espesor y las capas utilizadas para proteger la muestra del FIB. El espacio en blanco que se observa entre la película de nitruro de tántalo y la capa protectora de oro se debe a que esta capa no se adhirió completamente a la película, a pesar de ello si cumplió su propósito de protección, ya que el haz de iones del FIB se enfoca en la parte superior de la muestra.

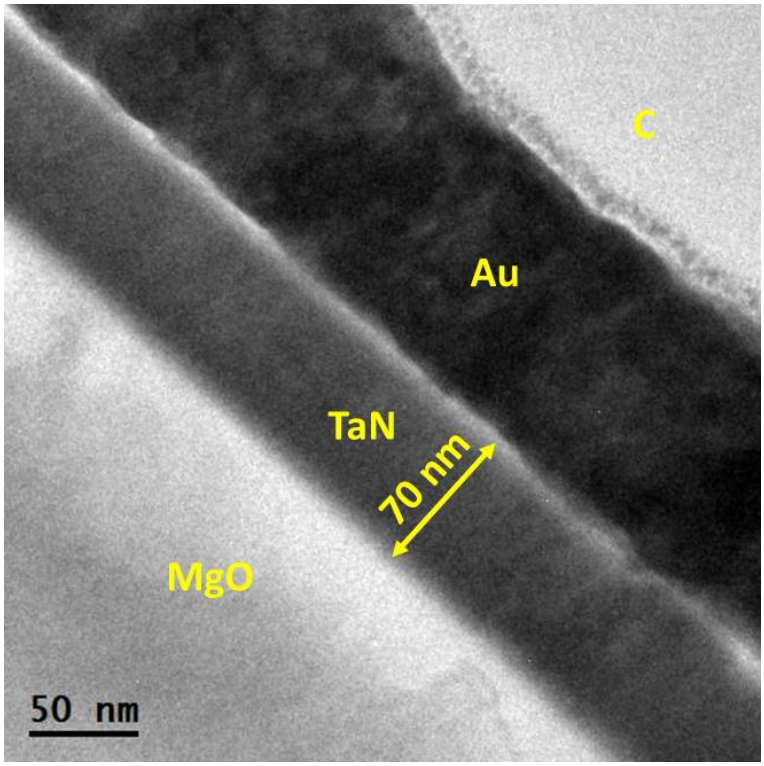



**Figura 28.** Micrografía TEM de la sección transversal de la muestra TaN 750 °C, en la que se observan las diferentes capas que son: el sustrato de MgO, la película de TaN de 70 nm de espesor, el depósito de Au y el depósito de C.

Con base en los resultados obtenidos por XRD, se espera que ambas películas superconductoras exhiban una estructura FCC. Por lo que a continuación se presentan esquemas que muestran las direcciones [100], [010] y [001] (ver figura 29) y los planos (200), (020), y (002) (ver figura 30) de la celda unitaria tipo FCC para compararlos con las micrografías de las muestras.

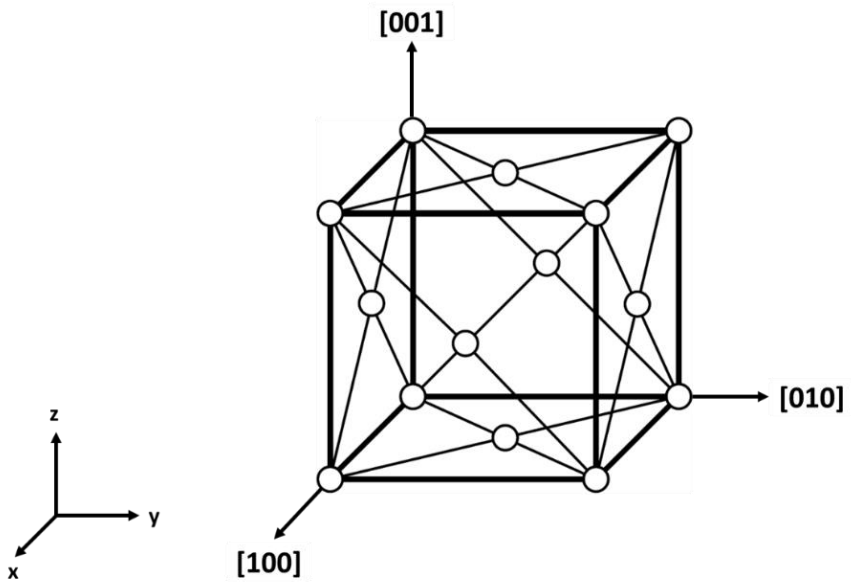



**Figura 29.** Direcciones [100], [010] y [001] de la celda unitaria tipo FCC.

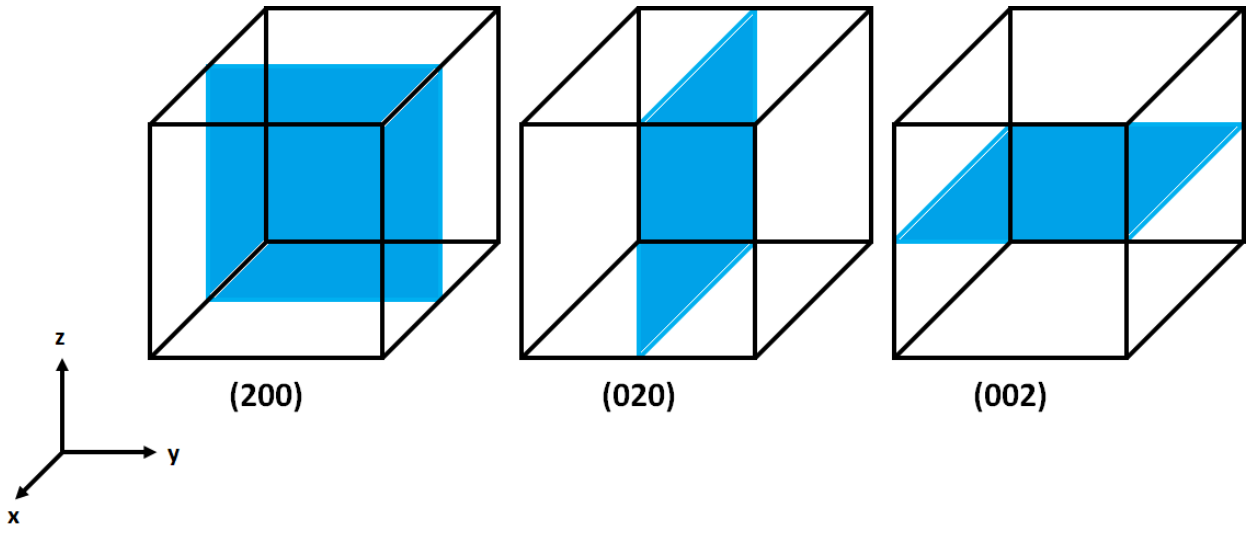



**Figura 30.** Planos (200), (020) y (002) de la celda unitaria tipo FCC.

En la figura 31 se muestra una micrografía tomada con una alta amplificación de la sección transversal en la región de la interfaz de la película de nitruro de tántalo crecida a 750 °C y el sustrato de MgO. Se observa un crecimiento local de la película en la dirección del sustrato, el cual no es totalmente cristalino.

En la figura 32 se muestra una micrografía tomada con una alta amplificación de la sección transversal de la muestra TaN 750 °C cerca del borde superior de la película, por ende, lejos del sustrato. Se observa que existen regiones poco cristalinas y otras regiones que poseen planos con un crecimiento local en la dirección del sustrato. La distancia interplanar es de 2.2 Å y se asocia al plano (020).

En la figura 33 se muestra el patrón de difracción de electrones indexado de la sección transversal del sustrato de MgO que se utilizó en la muestra TaN 750 °C. Se puede observar que el patrón de difracción presenta una estructura FCC, por lo que se le asociaron los planos (200), (020) y (220).

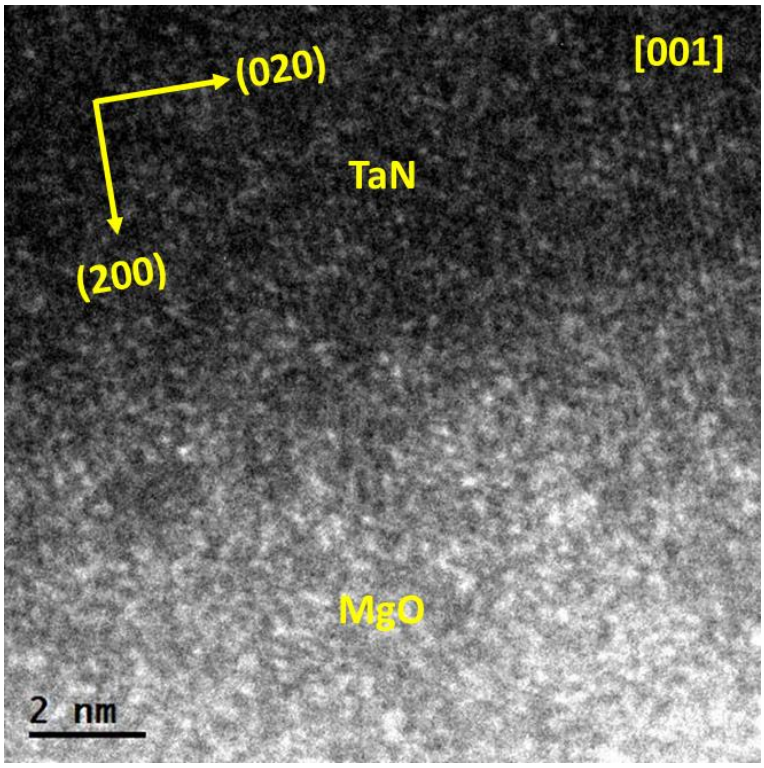



**Figura 31.** Micrografía TEM de la muestra TaN 750 °C, en la que se observa la sección transversal de la región de la interfaz entre el sustrato de MgO y la película de TaN.

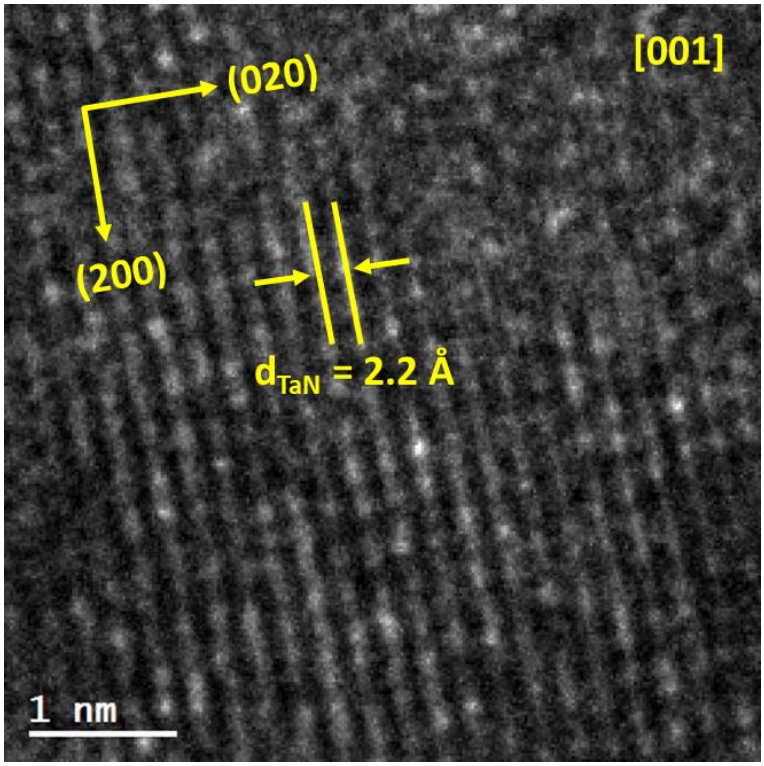



**Figura 32.** Micrografía TEM de la muestra TaN 750 °C, en la que se observa la sección transversal de la película de TaN en una región cercana al borde superior de la misma.

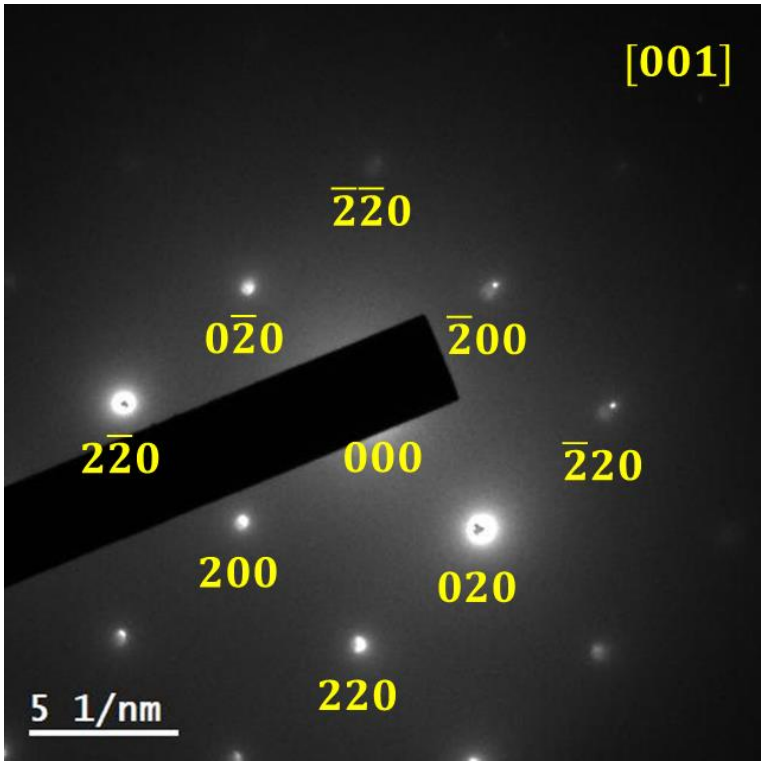



**Figura 33.** Patrón de difracción de electrones indexado del sustrato de MgO utilizado en la muestra TaN 750 °C.

De igual forma se obtuvieron imágenes de la sección transversal de la película de nitruro de tántalo crecida a 850 °C. En la figura 34 se muestra una micrografía tomada con una alta amplificación de la sección de la interfaz sustrato-película. Se observa un crecimiento localmente epitaxial de la película en la dirección del sustrato. Además, tanto el sustrato de MgO como la película de nitruro de tántalo poseen una estructura FCC. La distancia interplanar del sustrato es de 2.1 Å y la de la película es de 2.2 Å, donde ambas se asocian a los planos (200) y (020) de cada material.

En la figura 35 se muestra una micrografía tomada con una alta amplificación de la sección transversal de la película de nitruro de tántalo crecida a 850 °C, en una región alejada del sustrato (cerca del borde de la película). El crecimiento local es en la dirección del sustrato y presenta la fase FCC con una distancia interplanar de 2.2 Å, que se asocia a los planos (200) y (020).

En la figura 36 se muestra el patrón de difracción de electrones indexado de la película de nitruro de tántalo crecida a 850 °C, donde se puede observar que la película presenta una estructura FCC, por lo que se le asociaron los planos (200), (020) y (220).

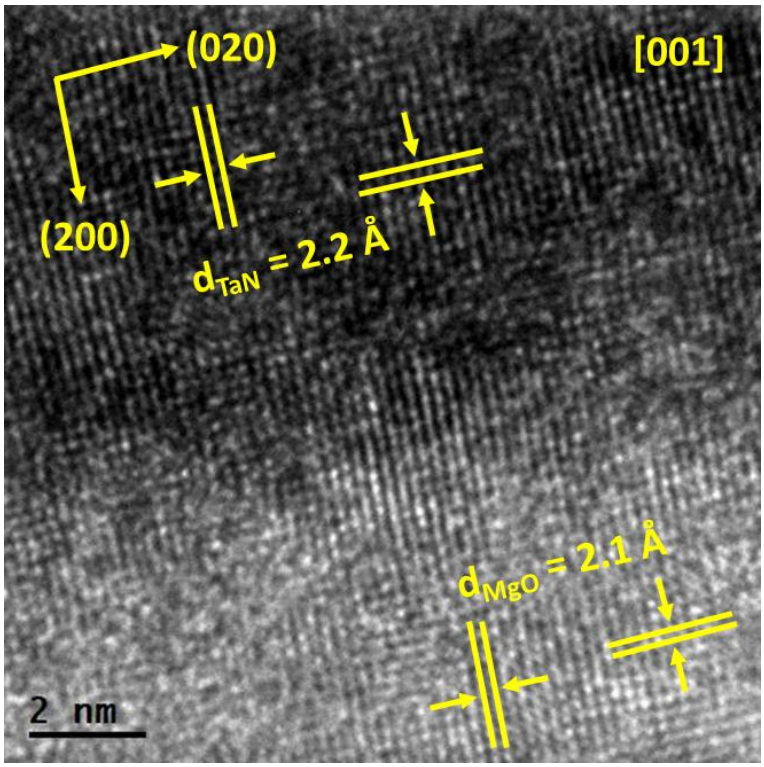



**Figura 34.** Micrografía TEM de la muestra TaN 850 °C, en la que se observa la sección transversal de la región de la interfaz entre el sustrato de MgO y la película de TaN.

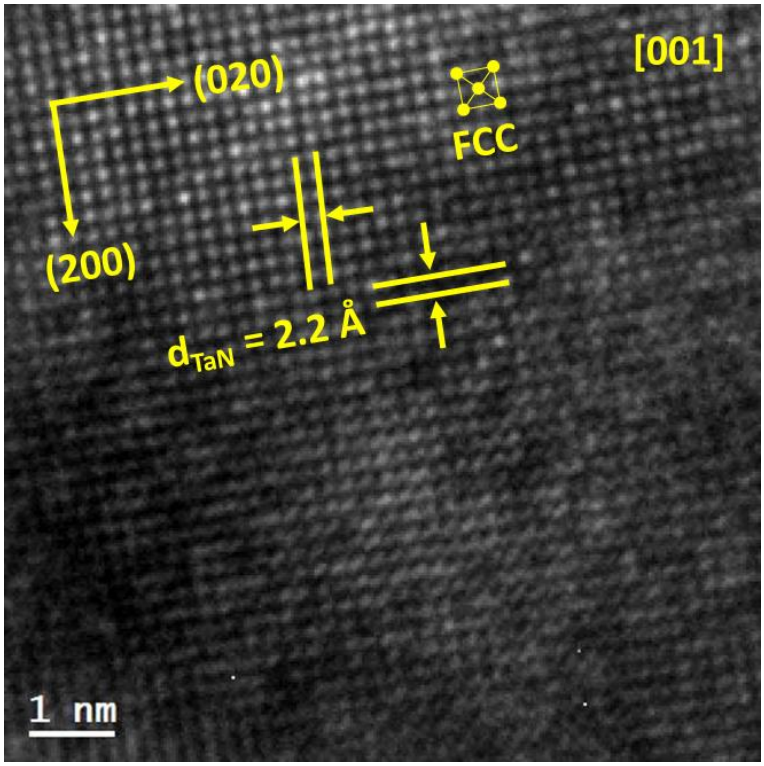



**Figura 35.** Micrografía TEM de la muestra TaN 850 °C, en la que se observa la sección transversal de la película de TaN en una región cercana al borde superior de la misma.

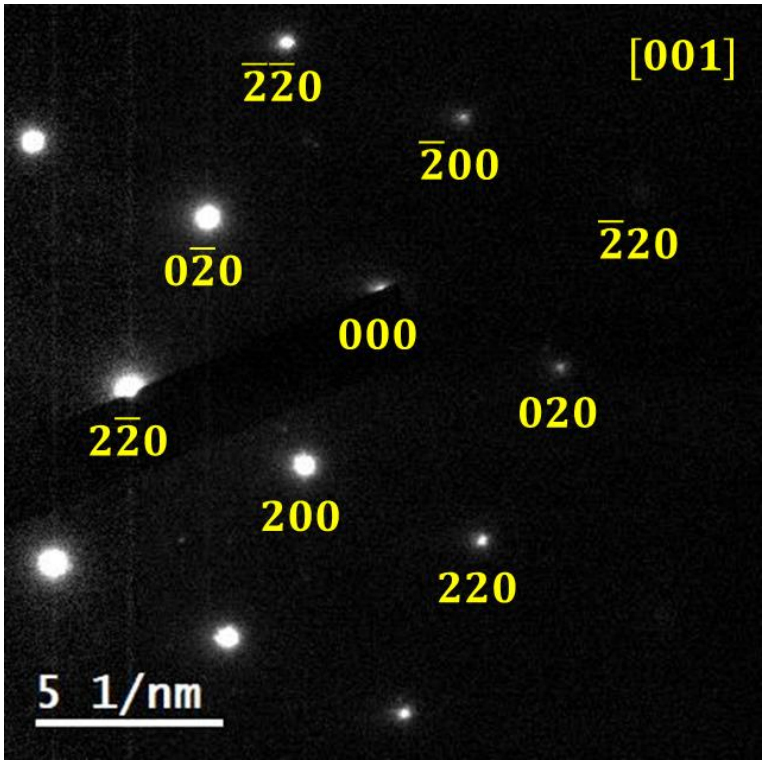



**Figura 36.** Patrón de difracción de electrones indexado de la película de nitruro de tántalo crecida a 850 °C.

Con base en los resultados obtenidos a través de las imágenes de TEM y la difracción de electrones, se confirma la existencia de la estructura cúbica tipo FCC en las muestras de nitruro de tántalo superconductoras, lo cual es más evidente para la película crecida a 850 °C.

En las micrografías de baja amplificación se observa que las películas presentan un espesor de 70 nm, por lo que su tasa de crecimiento es de 17.5 nm/h. En las micrografías de alta amplificación se observa que en algunas regiones de la película crecida a 750 °C existe un crecimiento localmente ordenado y que la película crecida a 850 °C exhibe un crecimiento localmente epitaxial. Además, se corrobora que la película crecida a 850 °C es más cristalina que la crecida a 750 °C.

Por último, se infiere que la red del TaN FCC (*d* = 2.2 Å) presenta una tendencia a la contracción en la zona de la interfaz con el sustrato, debido a que la distancia interplanar de la red de MgO (*d* = 2.1 Å) es menor. Este comportamiento se puede justificar tomando en cuenta los valores reportados por el ICDD, donde la red de MgO (*a* = 4.2130 Å ) es más pequeña que la red de TaN (*a* = 4.3399 Å).

## 3.5 Discusión general

A partir de las mediciones por XPS se estima la presencia de los elementos Ta, N y O en las películas. Estos componentes se cuantificaron utilizando las ventanas de alta resolución de Ta $4p_{3/2}$ , N 1s y O 1s. El ajuste de curvas de la ventana de alta resolución de Ta 4f muestra que la especie química principal es Ta nitrurado (TaN), seguida de Ta oxinitrurado (TaON) en menor cantidad y Ta oxidado ($Ta_2O_5$) en cantidades mínimas.

De los espectros de difracción de rayos X se evidencia la presencia de la fase cristalina FCC ($\mathrm{Fm\bar{3}m}$) del TaN y en una sola muestra se observa también la fase hexagonal ($\mathrm{P6/mmm}$) del TaN. No se observa difracción de ninguna fase del TaON ni del $Ta_2O_5$, aun cuando se estimó la presencia de estos dos compuestos por XPS. De las imágenes de TEM y los patrones de difracción de electrones, también se concluye la existencia de una estructura cúbica tipo FCC del TaN para las muestras superconductoras, lo cual es más evidente para la película crecida a 850 °C.

Cabe recordar que la fase δ-$TaN_{1-x}$ presenta una estructura FCC donde los átomos de Ta ocupan los 4 sitios de la red FCC y los átomos de N ocupan los 4 sitios octaedrales posibles de la misma red FCC. Considerando

los resultados anteriores, que en un principio parecen ser contradictorios, se propone que se conserva la individualidad de 2 fases de la siguiente forma:

- Fase principal: TaN + TaON, ambos con fase cristalina FCC.

- Fase secundaria: $Ta_2O_5$ amorfo.

Por lo tanto, la película delgada nanométrica (70 nm) se encuentra formada principalmente por TaN FCC en combinación con fases FCC de TaON donde el oxígeno entra sustitucionalmente, de forma diluida y uniforme en los sitios intersticiales octaedrales de la red FCC de Ta (normalmente ocupados por N), pero en una proporción mínima tal que se preserva la fase FCC de TaN. La fase $Ta_2O_5$ se encuentra posiblemente en una proporción tan pequeña, tal que se propone que esté distribuida en la superficie, en la interfaz con el sustrato y entre las fronteras de grano de los cristales FCC de la fase principal TaN + TaON. En las imágenes de TEM se puede observar que en las películas existen regiones muy cristalinas y regiones poco cristalinas, lo cual fortalece esta propuesta.

Por otro lado, en el análisis químico se observó que existe una mayor incorporación de oxígeno en las películas al aumentar la temperatura de crecimiento. Además, el análisis estructural hecho por XRD indicó que el parámetro de red disminuye conforme aumenta la temperatura de crecimiento. Por lo tanto, podemos suponer que la celda unitaria se comprime cuando aumenta la cantidad de oxígeno en la red cristalina. Para poder corroborar lo anterior con mayor certeza, es necesario realizar estudios con un mayor control del oxígeno en el ambiente de la cámara de crecimiento.

En cuanto a la superconductividad de las muestras, la película crecida a 700 °C no presenta una disminución de su resistencia al ser enfriada hasta una temperatura de 2.14 K, mientras que las películas crecidas a 750 y 850 °C exhiben la transición al estado superconductor a una $T_C$ de 5.66 y 7.32 K respectivamente.

Considerando las mediciones de XPS, XRD, R vs. T y TEM se deduce lo siguiente:

- La fase cristalina influye directamente en que la muestra presente o no superconductividad, ya que las películas crecidas a 700 y 750 °C poseen una estequiometría similar, sin embargo, una es superconductora y la otra no, siendo la diferencia entre ambas su fase cristalina. En la película crecida a 700 °C la fase FCC coexiste con una fase hexagonal del TaN (a la fecha no se ha encontrado una

transición superconductora para esta fase), lo cual impide que la muestra sea superconductora, mientras que la película crecida a 750 °C posee únicamente la fase FCC en forma policristalina y sí presenta superconductividad.

- A mayor cristalinidad de la película se obtiene una mayor $T_C$, ya que las películas crecidas a 750 y 850 °C poseen la misma fase, pero la película más cristalina (TaN 850 °C) posee una mayor $T_C$ a pesar de tener un mayor contenido de oxígeno.

Por lo tanto, la superconductividad de las películas de nitruro de tántalo se debe a la presencia exclusiva de la estructura FCC en la fase principal. Además, la estequiometría tiene un menor peso que la estructura cristalina en la superconductividad de las muestras, ya que las películas que contienen exclusivamente la estructura FCC no pierden su carácter superconductor, aunque contengan impurezas de oxígeno. Esto es debido a que no se formaron por completo las fases cristalinas no superconductoras de TaON ni de $Ta_2O_5$, sino que el oxígeno se encuentra diluido en los sitios intersticiales de la fase principal y también se encuentra de manera amorfa en la fase secundaria, como se mencionó anteriormente. La consecuencia de tener impurezas de oxígeno en las muestras, es que la $T_C$ de las películas es menor que la encontrada en trabajos como el de Reichelt *et al*. (1978), donde reportan una $T_C$ de hasta 10.8 K. En otras palabras, el oxígeno contenido en las muestras impide que las películas de nitruro de tántalo alcancen su máxima $T_C$ posible.

# Capítulo 4. Conclusiones

## 4.1 Conclusiones generales

- Se sintetizaron películas delgadas de nitruro de tántalo por PLD en forma reactiva sobre sustratos de MgO a cuatro temperaturas de crecimiento diferentes (650, 700, 750, 850 °C), utilizando la misma presión de $N_2$ (90 mTorr) en todos los depósitos.

- El análisis químico de las películas por XPS *in situ* evidenció la existencia de nitruro de tántalo y de impurezas de oxígeno (difíciles de erradicar) que se encuentran como TaON y $Ta_2O_5$. Además, se estimó que el tántalo presenta los estados de oxidación $Ta^{5+}$ y $Ta^{3+}$.

- La caracterización estructural por XRD mostró que la película crecida a 650 °C es poco cristalina, la crecida a 700 °C contiene una mezcla de las estructuras FCC y hexagonal, la crecida a 750 °C presenta la estructura FCC de manera policristalina y la crecida a 850 °C exhibe una estructura FCC en forma policristalina, pero es notoriamente más cristalina que las anteriores.

- En las imágenes de TEM se observó que la película crecida a 750 °C presenta un crecimiento localmente ordenado en algunas regiones y que la película crecida a 850 °C exhibe un crecimiento localmente epitaxial. El parámetro de red de ambas películas es menor cerca del sustrato y mayor conforme se aleja de él, pero en ambos casos continúa siendo similar. El espesor de las películas fue de 70 nm, por lo que su tasa de crecimiento es de 17.5 nm/h. Los patrones de difracción de electrones mostraron que tanto la película como el sustrato presentan la misma estructura cristalina (FCC).

- A partir de los resultados obtenidos por XPS, XRD y TEM se propone que las películas delgadas están formadas por una fase principal de TaN + TaON donde el oxígeno entra sustitucionalmente en los sitios intersticiales octaedrales de la red FCC y por una fase secundaria de $Ta_2O_5$ amorfo que se encuentra en la superficie, en la interfaz con el sustrato y entre las fronteras de grano de los cristales de la fase principal. Además, la celda unitaria FCC se comprime cuando aumenta la cantidad de oxígeno en la red cristalina.

- La medición de la curva de R vs. T demostró que las películas crecidas a 750 y 850 °C fueron superconductoras a una $T_C$ de 5.66 y 7.32 K respectivamente. Las $T_C$ obtenidas son similares a los valores reportados en la literatura, pero existe un margen de mejora.

- Considerando los resultados obtenidos por XPS, XRD, R vs. T y TEM se concluye que:

    - La superconductividad en las películas delgadas de nitruro de tántalo se debe a la presencia exclusiva de la estructura cristalina FCC (en la fase principal) que corresponde a la fase δ-$TaN_{1-x}$.

    - Las impurezas de oxígeno contenidas en las películas superconductoras impiden que las muestras alcancen la máxima $T_C$ reportada hasta el momento (10.8 K).

- El principal aporte de este trabajo es el estudio detallado por XPS de la estequiometría de las películas de nitruro de tántalo superconductoras y su relación con la $T_C$ presentada (a diferencia de otros trabajos en los que no se profundiza más allá de los elementos Ta y N). Además, se observó que la temperatura de crecimiento influyó en la estequiometría y la estructura cristalina que presentaron las películas, de modo que éstas exhibieron diferentes $T_C$ confirmando la hipótesis planteada, pero se encontró que la estructura cristalina tiene más peso que la estequiometria en la superconductividad de las muestras, ya que la presencia de oxígeno no destruye el carácter superconductor de las películas, siempre y cuando su estructura sea únicamente FCC.

- De las cuatro temperaturas de crecimiento estudiadas en este trabajo, la más adecuada para obtener las películas superconductoras de nitruro de tántalo por medio del sistema Riber LDM-32 modificado es la de 850 °C, ya que a esta temperatura se obtuvo la mayor cristalinidad y un crecimiento localmente epitaxial. Esta temperatura de crecimiento es la máxima temperatura a la que puede llegar el calefactor de nicromo que se encuentra en el portasustrato, por lo que si en un futuro se buscan utilizar temperaturas más altas, se tendría que utilizar otro tipo de calefactor.

## 4.2 Perspectivas a futuro

- Se estima que eliminando las impurezas de oxígeno y aumentando la cristalinidad de la película de nitruro de tántalo, la $T_C$ será mayor. Por lo que en futuros trabajos, se estudiarán los depósitos de películas de TaN por ablación láser sobre sustratos de MgO (100) en un intervalo de temperaturas de crecimiento entre 800 y 1000 °C, empleando nitrógeno líquido como fuente de N, ya que al utilizar nitrógeno gas de ultra alta pureza, se obtuvieron impurezas de oxígeno en las películas.

- Para poder desarrollar en un futuro dispositivos superconductores para detección de fotones individuales o uniones Josephson S-N-S para su aplicación en SQUID´s a partir de las películas que presentaron superconductividad (750 y 850 °C), se debe tener primero un control más riguroso de las impurezas de oxígeno para asegurar la calidad de los dispositivos.

# Literatura citada


Askeland, D., Fulay, P., Wright, W. 2011. The Science and Engineering of Materials (6th ed.). Cengage Learning.

Bardeen, J., Cooper, L. N., Schrieffer, J. R. 1957. Theory of Superconductivity. Physical Review, 108(5), 1175–1204. doi:10.1103/PhysRev.108.1175

Boiko, L., Popova, S. 1970. Crystal Structure and Superconducting Properties of Tantalum Nitride Obtained at High Pressures. JETP Letters, 12(2), 70.

Brese, N. E., O'Keeffe, M., Rauch, P., DiSalvo, F. J. 1991. Structure of $Ta_3N_5$ at 16 K by time-of-flight neutron diffraction. Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications, 47(11), 2291–2294. doi:10.1107/s0108270191005231

Breznay, N. P., Tendulkar, M., Zhang, L., Lee, S.-C., Kapitulnik, A. 2017. Superconductor to weak-insulator transitions in disordered tantalum nitride films. Physical Review B, 96(13), 134522. doi:10.1103/PhysRevB.96.134522

Cedillo, M. 2018. Crecimiento de películas delgadas de nitruro de tantalio por ablación láser y su estudio por la Teoría del Funcional de la Densidad. Universidad Nacional Autónoma de México.

Chatterjee, A. K. 2001. X-Ray Diffraction. In Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology. doi:10.1016/B978-081551437-4.50011-4

Chaudhuri, S., Maasilta, I. J., Chandernagor, L., Ging, M., Lahtinen, M. 2013. Fabrication of superconducting tantalum nitride thin films using infrared pulsed laser deposition. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 31(6), 061502. doi:10.1116/1.4812698

Coalition for the Commercial Application of Superconductors. 2014. Superconductivity Present and Future Applications. From www.ccas-web.org/superconductivity

Cullity, B., Stock, S. 2014. Elements of X-Ray Diffraction (3rd ed.). Pearson.

Devoret, M. H., Wallraff, A., Martinis, J. M. 2004. Superconducting Qubits: A Short Review. From http://arxiv.org/abs/cond-mat/0411174

Drung, D., Aßmann, C., Beyer, J., Kirste, A., Peters, M., Ruede, F., Schurig, T. 2007. Highly sensitive and easy-to-use SQUID sensors. En IEEE Transactions on Applied Superconductivity, June 2007, 17(2), pp. 699–704. doi:10.1109/TASC.2007.897403

Engel, A., Aeschbacher, A., Inderbitzin, K., Schilling, A., Il'in, K., Hofherr, M., Siegel, M., Semenov, A., Hübers, H.-W. 2012. Tantalum nitride superconducting single-photon detectors with low cut-off energy. Applied Physics Letters, 100(6), 062601. doi:10.1063/1.3684243

Ensinger, W., Kiuchi, M., Satou, M. 1995. Low-temperature formation of metastable cubic tantalum nitride by metal condensation under ion irradiation. Journal of Applied Physics, 77(12), 6630–6635. doi:10.1063/1.359073

Ermrich, M., Opper, D. 2013. X-Ray Powder Diffraction. PANalytical B.V.

Fairley, N. 2009. CasaXPS Manual 2.3.15 Introduction to XPS and AES. Casa Software Ltd.

Gatterer, J., Dufek, G., Ettmayer, P., Kieffer, R. 1975. Das kubische Tantalmononitrid (B 1-Typ) und seine Mischbarkeit mit den isotypen Übergangsmetallnitriden und-carbiden. Monatshefte Für Chemie, 106(5), 1137–1147. doi:10.1007/BF00906226

Gerstenberg, D., Hall, P. M. 1964. Superconducting Thin Films of Niobium, Tantalum, Tantalum Nitride, Tantalum Carbide, and Niobium Nitride. Journal of The Electrochemical Society, 111(8), 936. doi:10.1149/1.2426296

Ishihara, A., Doi, S., Mitsushima, S., Ota, K. ichiro. 2008. Tantalum (oxy)nitrides prepared using reactive sputtering for new nonplatinum cathodes of polymer electrolyte fuel cell. Electrochimica Acta, 53(16), 5442–5450. doi:10.1016/j.electacta.2008.02.092

Kawasaki, H., Doi, K., Namba, J., Suda, Y., Ohshima, T., Ebihara, K. 2001. Characterization of Tantalum Nitride Thin Films Fabricated by Pulsed Nd:YAG Laser Deposition Method. Japanese Journal of Applied Physics, 40(Part 1, No. 4A), 2391–2394. doi:10.1143/JJAP.40.2391

Kilbane, F. M., Habig, P. S. 1975. Superconducting transition temperatures of reactively sputtered films of tantalum nitride and tungsten nitride. Journal of Vacuum Science and Technology, 12(1), 107–109. doi:10.1116/1.568734

Kim, D., Lee, H., Kim, D., Keun Kim, Y. 2005. Electrical and mechanical properties of tantalum nitride thin films deposited by reactive sputtering. Journal of Crystal Growth, 283(3–4), 404–408. doi:10.1016/j.jcrysgro.2005.06.017

Lahoz, R., Espinós, J. P., Yubero, F., González-Elipe, A. R., De La Fuente, G. F. 2015. In situ XPS studies of laser-induced surface nitridation and oxidation of tantalum. Journal of Materials Research, 30(19), 2967–2976. doi:10.1557/jmr.2015.190

Maeda, K., Terashima, H., Kase, K., Higashi, M., Tabata, M., Domen, K. 2008. Surface Modification of TaON with Monoclinic $ZrO_2$ to Produce a Composite Photocatalyst with Enhanced Hydrogen Evolution Activity under Visible Light. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 81(8), 927–937. doi:10.1246/bcsj.81.927

Magaña, L. F. 2012. Los superconductores. Fondo de Cultura Económica.

Mashimo, T., Tashiro, S., Toya, T., Nishida, M., Yamazaki, H., Yamaya, S., Oh-Ishi, K., Syono, Y. 1993. Synthesis of the B1-type tantalum nitride by shock compression. Journal of Materials Science, 28(13), 3439–3443. doi:10.1007/BF01159819

Matenoglou, G. M., Koutsokeras, L. E., Lekka, C. E., Abadias, G., Camelio, S., Evangelakis, G. A., Kosmidis, C., Patsalas, P. 2008. Optical properties, structural parameters, and bonding of highly textured rocksalt tantalum nitride films. Journal of Applied Physics, 104(12), 124907. doi:10.1063/1.3043882

Meissner, W., Ochsenfeld, R. 1933. Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. Die Naturwissenschaften, 21(44), 787–788. doi:10.1007/BF01504252

Miccoli, I., Edler, F., Pfnür, H., Tegenkamp, C. 2015. The 100th anniversary of the four-point probe technique: the role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems. Journal of Physics: Condensed Matter, 27(22), 223201. doi:10.1088/0953-8984/27/22/223201

Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., Bomben, K. D. 1992. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation.

Natarajan, C. M., Tanner, M. G., Hadfield, R. H. 2012. Superconducting nanowire single-photon detectors: physics and applications. Superconductor Science and Technology, 25(6), 063001. doi:10.1088/0953-2048/25/6/063001

National Institute of Standards and Technology. 2018. Colorized micrograph of a NIST single-photon detector. From https://www.nist.gov/image/15pml014nanowireslrjpg

Nevala, M. R., Maasilta, I. J., Senapati, K., Budhani, R. C. 2009. Fabrication characterization of epitaxial NbN/TaN/NbN Josephson junctions grown by pulsed laser ablation. En IEEE Transactions on Applied Superconductivity, June 2009, 19(3), pp. 253–256. doi:10.1109/TASC.2009.2019030

Niu, E., Li, L., Lv, G., Feng, W., Chen, H., Fan, S., Yang, S., Yang, X. 2007. Synthesis and characterization of tantalum nitride films prepared by cathodic vacuum arc technique. Applied Surface Science, 253(12), 5223–5227. doi:10.1016/j.apsusc.2006.11.042

Nyholm, R., Berndtsson, A., Martensson, N. 1980. Core level binding energies for the elements Hf to Bi (Z=72-83). Journal of Physics C: Solid State Physics, 13(36), L1091–L1096. doi:10.1088/0022-3719/13/36/009

Onnes, H. K. 1911. Further experiments with Liquid Helium. G. On the Electrical Resistance of Pure Metals, etc. VI. On the Sudden Change in the Rate at which the Resistance of Mercury Disappears. doi:10.1007/978-94-009-2079-8_17

Oura, K., Katayama, M., Zotov, A. V., Lifshits, V. G., Saranin, A. A. 2003. Growth of Thin Films. doi:10.1007/978-3-662-05179-5_14

Pierson, H. O. 1996. Handbook of refractory carbides and nitrides : properties, characteristics, processing, and applications. Noyes Publications.

Pulidindi, K. 2017. Superconducting Materials Market Size - Industry Share Report 2024. From https://www.gminsights.com/industry-analysis/superconducting-materials-market

Quantum Design North America. 2019. Laboratory SQUIDS: Quantum Design DC SQUID System. From https://www.qdusa.com/products/laboratory_squids.html

Reichelt, K., Nellen, W., Mair, G. 1978. Preparation and compositional analysis of sputtered TaN films. Journal of Applied Physics, 49(10), 5284–5287. doi:10.1063/1.324428

Robert H. Perry, Don W. Green, James O. Maloney. 2007. Perry's Chemical Engineers' Handbook (8th ed.). McGraw Hill Professional.

Schneider, C. W., Lippert, T. 2010. Laser Ablation and Thin Film Deposition. In Springer Series in Materials Science (Vol. 139). doi:10.1007/978-3-642-13281-0_5

Schönberg, N. 1954. An X-Ray Study of the Tantalum-Nitrogen System. Acta Chemica Scandinavica, (8), 199–203. doi:10.3891/acta.chem.scand.08-0199

Scofield, J. H. 1976. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 8(2), 129–137. doi:10.1016/0368-2048(76)80015-1

Shi, L., Yang, Z., Chen, L., Qian, Y. 2005. Synthesis and characterization of nanocrystalline TaN. Solid State Communications, 133(2), 117–120. doi:10.1016/J.SSC.2004.10.004

Slater, J. C. 1964. Atomic radii in crystals. The Journal of Chemical Physics, 41(10), 3199–3204. doi:10.1063/1.1725697

Soto, G., De La Cruz, W., Farías, M. H. 2004. XPS, AES, and EELS characterization of nitrogen-containing thin films. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 135(1), 27–39. doi:10.1016/j.elspec.2003.12.004

Stampfl, C., Freeman, A. J. 2005. Stable and metastable structures of the multiphase tantalum nitride system. Physical Review B, 71(2), 024111. doi:10.1103/PhysRevB.71.024111

Swanson, H., Tatge, E. 1953. Standard X-ray Diffraction Powder Patterns: Data for 54 inorganic substances. National Bureau of Standards Circular 539, 1, 37.

Tang, C. Y., Yang, Z. 2017. Transmission Electron Microscopy (TEM). In Membrane Characterization. doi:10.1016/B978-0-444-63776-5.00008-5

Tanuma, S., Powell, C. J., Penn, D. R. 1994. Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range. Surface and Interface Analysis, 21(3), 165–176. doi:10.1002/sia.740210302

Terao, N. 1971. Structure of Tantalum Nitrides. Japanese Journal of Applied Physics, 10(2), 248–259. doi:10.1143/JJAP.10.248

Thomas, J. H. 1989. A Photoelectron Spectroscopy Study of $CF_4/H_2$ Reactive Ion Etching Residue on

Tantalum Disilicide. Journal of The Electrochemical Society, 136(7), 2004. doi:10.1149/1.2097127

Toth, L. 1971. Transition Metal Carbides and Nitrides. Elsevier Science.

Tougaard, S. 1988. Quantitative analysis of the inelastic background in surface electron spectroscopy. Surface and Interface Analysis, 11(9), 453–472. doi:10.1002/sia.740110902

Trigueiro, J., Lima, W., Bundaleski, N., Teodoro, O. M. N. D. 2018. XPS spectrometer transmission function optimization by the differential evolution algorithm. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 222, 122–132. doi:10.1016/j.elspec.2017.07.004

University of California Santa Barbara Martinis Group. 2011. Superconducting Qubits featured by the BBC: ReZQu qubit architecture. From https://web.physics.ucsb.edu/~martinisgroup/

Valdes, L. B. 1954. Resistivity Measurements on Germanium for Transistors. Proceedings of the IRE, 42(2), 420–427. doi:10.1109/JRPROC.1954.274680

van der Heide, P. 2012. X-Ray Photoelectron Spectroscopy: An Introduction to Principles and Practices. John Wiley & Sons.

Wagner, C. D. 1983. Sensitivity factors for XPS analysis of surface atoms. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 32(2), 99–102. doi:10.1016/0368-2048(83)85087-7

Wakasugi, K., Tokunaga, M., Sumita, T., Kubota, H., Nagata, M., Honda, Y. 1997. Superconductivity of reactivity sputtered TaN film for ULSI process. Physica B: Condensed Matter, 239(1–2), 29–31. doi:10.1016/S0921-4526(97)00370-0

Watts, J. F., Wolstenholme, J. 2003. An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES. doi:10.1002/0470867930

Wiesenberger, H., Lengauer, W., Ettmayer, P. 1998. Reactive diffusion and phase equilibria in the V-C, Nb-C, Ta-C and Ta-N systems. Acta Materialia, 46(2), 651–666. doi:10.1016/S1359-6454(97)00204-8

Williams, D. B., Carter, C. B. 2009. Transmission electron microscopy: A textbook for materials science. doi:10.1007/978-0-387-76501-3