

**CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y DE EDUCACION SUPERIOR
DE ENSENADA.**

DIVISION DE FISICA APLICADA

**MODIFICACION Y CONTROL DE LA ESTEQUIOMETRIA UTILIZANDO
AMBIENTES REACTIVOS Y NO REACTIVOS EN LA PRODUCCION DE
PELICULAS DELGADAS POR ABLACION LASER**

TESIS

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

GERARDO SOTO HERRERA

Ensenada, Baja California, México. Diciembre de 1999.

**CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y DE EDUCACION SUPERIOR
DE ENSENADA.**

DIVISION DE FISICA APLICADA

**MODIFICACION Y CONTROL DE LA ESTEQUIOMETRIA UTILIZANDO
AMBIENTES REACTIVOS Y NO REACTIVOS EN LA PRODUCCION DE
PELICULAS DELGADAS POR ABLACION LASER**

TESIS

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

GERARDO SOTO HERRERA

Ensenada, Baja California, México. Diciembre de 1999.

RESUMEN de la tesis de GERARDO SOTO HERRERA presentada como requisito parcial para la obtención del grado de DOCTOR EN CIENCIAS en FISICA DE MATERIALES. Ensenada, B. C., Diciembre de 1999.

MODIFICACION Y CONTROL DE LA ESTEQUIOMETRIA UTILIZANDO AMBIENTES REACTIVOS Y NO REACTIVOS EN LA PRODUCCION DE PELICULAS DELGADAS POR ABLACION LÁSER

Resumen aprobado por:

Dr. Enrique Cuauhtémoc Sámano Tirado
Director de tesis

Se presenta un estudio experimental del uso de la técnica de ablación por láser pulsado, conocida comúnmente como PLD (Pulsed Laser Deposition), en el depósito de películas de materiales cerámicos. En especial se estudian películas de compuestos formados por combinación de los elementos silicio, carbono y nitrógeno.

Los depósitos de películas delgadas se realizaron por medio de la foto evaporación de blancos de grafito, nitruro de silicio y carburo de silicio. Estos se llevaron a cabo al vacío, en presencia de un gas reactivo (nitrógeno) y de gases no reactivos (argón y helio). Se investigan los efectos provocados por la introducción intencional de gases a la cámara de crecimiento sobre la estequiometría, uniformidad y calidad de los materiales depositados.

Para lograr lo anterior fue necesario perfeccionar las técnicas de diagnóstico *in-situ* de las películas delgadas producidas. Se utilizó elipsometría para el diagnóstico en tiempo real y determinación de la composición volumétrica; y las espectroscopias electrónicas Auger, XPS y EELS para precisar la composición química.

Los objetivos de este trabajo son: (a) encontrar un medio para preservar o modificar la estequiometría de los materiales depositados, (b) el uso de la ablación reactiva para obtener materiales novedosos, y finalmente (c) desarrollo de las herramientas de diagnóstico *in-situ* de las películas delgadas procesadas.

Palabras clave: Ablación láser reactiva, PLD, materiales cerámicos, monitoreo *in-situ*.

ABSTRACT of dissertation of Gerardo Soto Herrera, presented as fulfillment of the requirement for the degree of DOCTOR IN SCIENCES grade in MATERIALS SCIENCE. Ensenada, B. C., México. December 1999.

STOICHIOMETRIC MODIFICATION AND CONTROL USING REACTIVE AND NONREACTIVE ENVIRONMENTS FOR THE GROWTH OF THIN FILMS BY LASER ABLATION

ABSTRACT

The use of pulsed laser deposition (PLD) as a technique to grow thin films is presented. In particular, ceramic materials composed of silicon, carbon and nitrogen have been investigated.

The experimental results presented here are based on the photoevaporation of graphite, silicon nitride and silicon carbide targets in environments of reactive (nitrogen) and non-reactive (argon and helium) gases. The effects of gas introduction during film growth on the chemical state, stoichiometry, uniformity and optical properties of thin films are studied.

In situ diagnostic techniques were improved to achieve this purpose. Ellipsometry was used to monitor the evolution of film growth and analyze the volumetric composition. Chemical composition was determined by means of electronic spectroscopies Auger, XPS and EELS.

The main objectives of this work are to: (a) find a method to preserve and modify the stoichiometric composition of processed materials, (b) use reactive laser ablation as a technique to produce new materials, and finally (c) develop analytical tools for in situ analysis of thin films.

Keywords: PLD, Reactive laser ablation, ceramic materials, *in situ* monitoring.

DEDICATORIA:

A Jesús André

(Sonríe, Dios te ama. Y nosotros también)

AGRADECIMIENTOS

A los miembros del comité de tesis por su ayuda, sugerencias, correcciones y apoyo

Dr. Enrique Sámano
Dr. Roberto Machorro
Dr. Leonel Cota
Dr. Arturo Reyes

Al personal técnico del Centro de Ciencias de la Materia Condensada

Sr. Francisco Ruiz
Ing. Israel Gradilla
M. C. Eloisa Aparicio
Lic. Margot Sainz

A todos los compañeros y amigos.

Al Conacyt por el apoyo económico brindado durante el transcurso de este trabajo.

CONTENIDO

I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. METODO EXPERIMENTAL	16
II.1 ARREGLO EXPERIMENTAL	16
II.2 DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS POR LÁSER PULSADO	19
II.3 MÉTODOS DE ANÁLISIS	23
<i>II.3.1 Espectroscopías de Electrones Auger y XPS.....</i>	<i>23</i>
<i>II.3.2 Espectroscopía Electrónica por Pérdidas de Energía.....</i>	<i>26</i>
<i>II.3.3 Elipsometría.....</i>	<i>27</i>
II.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	31
III. RESULTADOS.....	34
III.1 MORFOLOGÍA Y MICROESTRUCTURA DE LOS MATERIALES OBTENIDOS.....	34
III.2 DETERMINACIÓN DEL ESPESOR POR ESPECTROSCOPIAS ELECTRÓNICAS.....	34
III.3 DETERMINACIÓN DEL ESPESOR POR ELIPSOMETRÍA.....	38
III.4 DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN VOLUMÉTRICA Y PROPIEDADES ÓPTICAS. .	40
III.5 DETERMINACIÓN DE LA ESTEQUIOMETRÍA.....	49
III.6 DETERMINACIÓN DEL ESTADO QUÍMICO.....	54
<i>III.6.1 Carburo de silicio y nitro-carburos de silicio.....</i>	<i>54</i>
<i>III.6.2 Nitruro de carbono.....</i>	<i>55</i>
IV. DISCUSIÓN	61
V. CONCLUSIONES	76
LITERATURA CITADA.....	79

FECHA DE INGRESO

APR 14 2000

BIBLIOTECA CICESE

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1.- Compuestos covalentes ligeros. La mayoría de los elementos y sus compuestos formados por átomos covalentes ligeros son duros. En particular, los compuestos de los elementos más ligeros (B, C, N) son superduros (Sung, 1996).....	5
2.- Esquema de los compuesto $Si_xC_yN_z$ como función de x , y y z	10
3.- Esquema de un sistema de ablación láser.	12
4. - Concentración atómica de silicio y carbono para dos distintas muestras determinada por espectroscopía XPS como una función del número de pulsos.	37
5.- Concentración atómica de silicio y carbono para dos distintas muestras determinada por espectroscopía AES como una función del número de pulsos.	37
6. – Ciclo completo de la evolución temporal de los parámetros elipsométricos (círculos abiertos) comparados al mejor ajuste (línea continua) para un depósito de SiN_x realizado a 10 mTorr de N_2	39
7. – Ciclo completo de la evolución de los parámetros elipsométricos (círculos abiertos) comparados al mejor ajuste (línea continua) para un depósito de SiN_x realizado a 22 mTorr de Ar	39
8. - Ciclo completo de la evolución de los parámetros elipsométricos (círculos abiertos) comparados al mejor ajuste (línea continua) para un depósito de SiN_x realizado a 160 mTorr de He	40
9.- Datos experimentales (círculos abiertos) obtenidos por elipsometría cinética de inicio del deposito de SiN_x a 10 mTorr de N_2 . También se muestran para comparación varias trayectorias simuladas (líneas continuas) correspondientes a distintas estequiometrías.	42

LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura	Página
10. - Comparación entre la fracción volumétrica ocupada por cada componente en la película como fue encontrada por elipsometría, y la concentración atómica relativa $[N]/[Si]$ determinada por XPS, para depósitos realizados a diferentes presiones de N_2	44
11.- Comparación entre la fracción volumétrica ocupada por cada componente en la película como fue encontrada por elipsometría, y la concentración atómica relativa $[N]/[Si]$ determinada por XPS, para depósitos realizados a diferentes presiones de Ar	45
12. - Comparación entre la fracción volumétrica ocupada por cada componente en la película como fue encontrada por elipsometría, y la concentración atómica relativa $[N]/[Si]$ determinada por XPS, para depósitos realizados a diferentes presiones de He	46
13.- Trayectoria elipsométrica cinética obtenida a $2.5 eV$ de energía de fotón para depósitos de SiC_xN_y/Si	47
14.- Gráfica de $Tauc$ usada para determinar la brecha óptica derivada de los parámetros elipsométricos de los depósitos de SiC en ambiente de N_2 a distintas presiones.	49
15.- Concentración atómica determinada por XPS cuando un blanco de SiC es fotoevaporado en presencia de argón como gas de fondo.	51
16.- Concentración atómica determinada por XPS cuando un blanco de SiC es fotoevaporado en presencia de nitrógeno como gas de fondo.	52
17.- Concentración atómica determinada por XPS como una función de la presión de nitrógeno.	53
18.- Espectros XPS de alta resolución para depósitos realizados al vacío (+), y en un ambiente de nitrógeno a 10 (x) y $80 mTorr$ (*).	53

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura	Página
19.- Deconvolución de las transiciones C_{1s} y Si_{2p} del depósito realizado a $p_{N_2}=80$ mTorr. Los picos deconvolucionados son mostrados como líneas punteadas, mientras sus picos correspondientes como líneas continuas.	55
20.- Deconvolución de los espectros XPS de alta resolución para la ablación de grafito a 100 mTorr de N_2	56
21. – Evolución del espectro XPS para una muestra depositada a 100 mTorr de N_2 como resultado de la temperatura de recocido desde $T=20$ °C hasta $T=900$ °C.	58
22. – Relación del las concentraciones de nitrógeno a carbono como una función de la temperatura determinada por espectroscopía XPS.	58
23. – Relación de las contribuciones β y γ determinadas para el pico de nitrógeno 1s.	59
24. – Espectro AES que muestra la diferencia antes y después del proceso de recocido para la muestra depositada a $p_{N_2}=100$ mTorr.	60
25. – Espectros EELS para la película depositada a $p_{N_2}=100$ mTorr (curva inferior) y la misma película después del tratamiento térmico a 900 °C (curva superior).	60

LISTA DE TABLAS

TABLA	PÁGINA
I. Escala de dureza de materiales y algunas cerámicas sintéticas importantes.	8
II. Energías de amarre de diferentes niveles como fueron determinados por XPS del crecimiento de SiC y SiC_xN_y a diferentes presiones de Ar y N_2 , comparados a valores reportados en la literatura.	69

MODIFICACION Y CONTROL DE LA ESTEQUIOMETRÍA UTILIZANDO AMBIENTES REACTIVOS Y NO REACTIVOS EN LA PRODUCCION DE PELICULAS DELGADAS POR ABLACION LÁSER

I. INTRODUCCIÓN

Los materiales cerámicos han sido utilizados por la humanidad aun antes del empleo de los metales. Como ocurre frecuentemente con otros materiales, no existe una definición clara de lo que es una cerámica. Los ejemplos típicos de materiales cerámicos son los óxidos de metales (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , etc.). Aplicaciones comunes para estos materiales son el uso de tubería de cuarzo (SiO_2) en los laboratorios de química, y alumina (Al_2O_3) como sustrato para el montaje de componentes electrónicos. Otros materiales cerámicos que han alcanzado últimamente una importancia crítica en aplicaciones donde se requiere una dureza extrema o una gran resistencia a altas temperaturas son las cerámicas sintéticas. Ejemplos de estas son los carburos de metales (SiC , TiC , WC , BC), los nitruros (Si_3N_4 , TiN , BN), y los boruros (TiB_2). Los recubrimientos de TiC y TiN se utilizan ahora extensivamente en herramientas de corte para prolongar su vida útil durante operaciones de maquinado.

Las propiedades diversas de los nuevos materiales cerámicos contravienen la noción tradicional de aquellos materiales que son buenos aislantes eléctricos y térmicos, duros, frágiles y refractarios. Por ejemplo, el nitruro de titanio, TiN , es un buen conductor eléctrico mientras que el carburo de silicio, SiC , es un semiconductor, el nitruro de aluminio, AlN , es un excelente dieléctrico y el $YBaCuO$ presenta un estado superconductor a bajas temperaturas. Por lo anterior surge de nuevo la pregunta: ¿Qué es una cerámica?. Dada la complejidad de una definición exacta de cerámica, nos quedaremos con una respuesta

inconclusa dada desde un punto de vista químico: es un material donde el carácter enlazante de sus componentes es altamente covalente, excluyendo a los compuestos orgánicos.

Los materiales cerámicos se encuentran tanto en forma cristalina, donde los átomos están arreglados geoméricamente en una forma repetitiva, como en estado amorfo (no cristalino), asociados frecuentemente con los vidrios. Una de las principales características de los materiales cerámicos es su alto punto de fusión, lo cual significa que sus átomos están fuertemente ligados. Por lo tanto, bajo la aplicación de esfuerzos o cargas externas no es de esperarse que tales átomos se muevan fácilmente. Las cerámicas y vidrios son muy fuertes cuando son comprimidos; sin embargo, exhiben escasa deformación plástica cuando son sometidos a esfuerzos tensiles. Por lo tanto, tienden a fracturarse fácilmente bajo los esfuerzos de tensión. Aunque se han hecho intentos por robustecer las cerámicas, sus usos como material estructural es aún limitado. En las últimas décadas las cerámicas han sido aplicadas en una gran diversidad de campos: magnetos que son aislantes eléctricos; materiales dieléctricos para capacitores y circuitos de alta frecuencia; sensores para oxígeno y agua; y una serie de dispositivos para el procesamiento y conversión de variables físicas en eléctricas y viceversa.

Aunque las cerámicas han acompañado el desarrollo histórico del hombre, son aún pocos los datos que se tienen de ellas. John R. Rodger (Rodger y Villars, 1993) hizo una revisión acerca de las tendencias en los datos reportados para los materiales, mencionando que de los posibles compuestos a ser formados combinatoriamente, los binarios se conocen en un 81%, los ternarios solamente en 5%, y de los cuaternarios los datos reportados son menores al

1%. Aquí cabe señalar que algunas de las propiedades más interesantes y de gran importancia científica y tecnológica, como lo son el efecto ferroeléctrico y superconductor de alta temperatura, han sido encontradas en cerámicas complejas de cuatro elementos o más. Por lo tanto, siendo tan reducido el número de las ya estudiadas, es de esperarse que muchas de las propiedades de gran importancia no hayan sido descubiertas aún. Sin embargo, no es recomendable iniciar una búsqueda aleatoria, al estilo de la alquimia, de las características que presentarían nuevos materiales. Por ello es recomendable el uso de modelos empíricos y cálculos *ab-initio* que sugieran el camino a seguir. En especial, una de las propuestas que ha llamado notablemente la atención en los últimos años es la atribuida a Marvin L. Cohen quien predijo teóricamente, basándose en un modelo semi-empírico para encontrar el módulo volumétrico de semiconductores con estructura zincblenda (Cohen, 1985), que un compuesto formado por carbono y nitrógeno con estructura tetrahedral tendría un módulo de volumen de 461 a 483 GPa. La fórmula desarrollada por Cohen para este tipo de semiconductores es:

$$B \text{ (GPa)} = 1761 d^{-3.5} \quad (1)$$

donde ' d ' es la distancia entre vecinos más cercanos en \AA . Esta ecuación resultó ser adecuada para semiconductores del grupo IV. Para ampliar el esquema a semiconductores de grupos distintos, Cohen ajustó dos parámetros adicionales, ' λ ' y ' $\langle Nc \rangle$ '. El primero considera el grado de ionicidad del enlace y el segundo la coordinación de los átomos constituyentes. Bajo estas consideraciones la ecuación anterior se modifica a (Cohen, 1994):

$$B \text{ (GPa)} = \langle Nc \rangle (1971 - 220 \lambda) d^{-3.5} / 4 \quad (2)$$

El valor de λ se toma como $\lambda = 0$ para semiconductores del grupo IV, $\lambda = 1$ para semiconductores del grupo III-V y $\lambda = 2$ para semiconductores del grupo II-VI.

Si bien la ecuación anterior resultó ser adecuada para estimar el módulo volumétrico de distintos materiales basándose en la distancia interatómica y en el grado de ionicidad del enlace, no resuelve cuestiones relacionadas con propiedades más básicas de los compuestos en cuestión. En especial un aspecto que debe ser tomado muy en cuenta es la estabilidad termodinámica, la cual indica si el material es factible de ser sintetizado bajo condiciones de equilibrio.

En mayo de 1990 apareció un cálculo de primeros principios (Liu y Cohen, 1990), corroborado por otras técnicas (Reyes-Serrato, *et. al.*, 1995), donde se estudiaban las propiedades estructurales y electrónicas de un compuesto hipotético. Este compuesto es el $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, que toma la estructura caracterizada del $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ en la cual se sustituyen los silicios por carbonos. El módulo volumétrico que encontraron fue de un valor ligeramente por abajo del obtenido con cálculos semejantes para el diamante. Este compuesto es metaestable, lo cual sugiere la posibilidad de ser sintetizado en condiciones fuera de equilibrio.

En los últimos años se ha iniciado un gran trabajo para tratar de sintetizarlo debido a la gran importancia tecnológica, que tendría la existencia de un compuesto como el indicado. Este ha sido tanto experimental como teórico para tratar de encontrar las condiciones óptimas en las que se podría dar lugar a la formación de fases metaestables de muy alta dureza. De tenerse éxito, se marcaría una pauta en el diseño de nuevos materiales.

Los factores más importantes para que un compuesto sea de alta dureza, según el modelo anterior, son un radio de enlace corto y baja ionicidad. En la figura 1 se muestran los candidatos viables que originarían materiales de muy alta dureza. Todos ellos tienden a formar enlaces altamente covalentes y con distancia interatómica corta. El valor que se indica es la distancia al vecino más cercano en \AA del cristal en arreglo tetraedral.

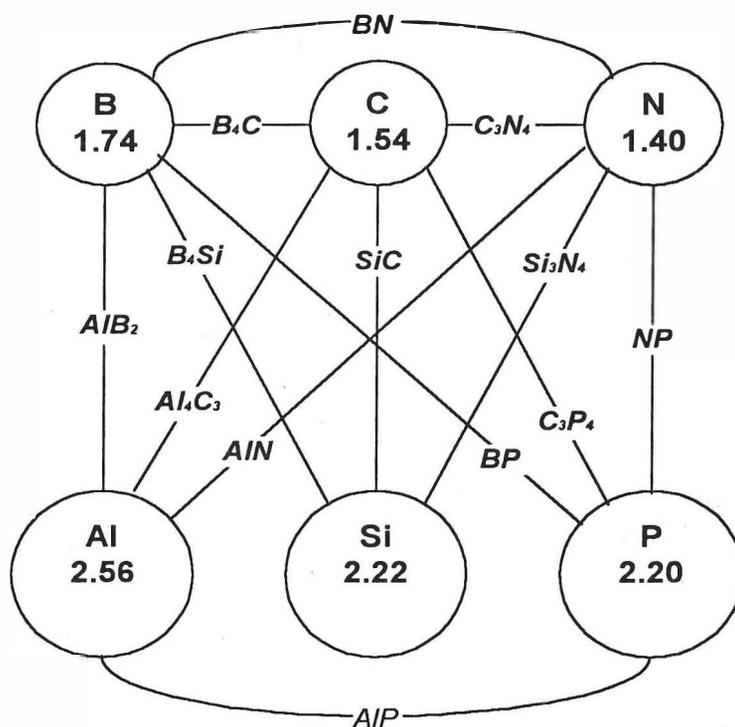


figura 1.- Compuestos covalentes ligeros. La mayoría de los elementos y sus compuestos formados por átomos covalentes ligeros son duros. En particular, los compuestos de los elementos más ligeros (B, C, N) son superduros (Sung, 1996).

Varios de estos compuestos ocurren en forma natural y tienen aplicaciones en campos como la electrónica y la óptica. De especial interés es una de las estructuras que adopta el carbono: el diamante. Este es el material atómicamente más denso que se conoce. El diamante resulta ser altamente prometedor debido a su excelente combinación de

propiedades mecánicas, térmicas y electrónicas, así como a la gran estabilidad química y física. Debido a estas propiedades únicas podría ser aprovechado en una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas. Sin embargo, se sabe que el diamante es un material difícil de conseguir por su escasez, además se le han dado aplicaciones ornamentales que lo encarecen de tal forma que su uso con fines tecnológicos es muy reducido. Inicialmente fue producido sintéticamente por métodos de alta presión en los años 50 (Yoder, 1993). El desarrollo de métodos de baja presión desarrollados en los 70 y 80 generaron altas expectativas de utilización en aplicaciones de herramientas, recubrimientos resistentes a la corrosión, componentes electrónicos, etc. Muchas de estas posibles aplicaciones se vieron frustradas al enfrentar una gran cantidad de problemas científicos y tecnológicos.

Dada la problemática de producción sintética del diamante, se han buscado alternativas en otros materiales. Uno de ellos es el hipotético $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ propuesto por Cohen y mencionado anteriormente. Sin embargo, hasta la fecha los experimentalistas han fallado en sintetizar esta estructura en un tamaño adecuado para ser totalmente caracterizado. En el intento se han ensayado una gran variedad de técnicas, produciendo la mayoría de ellas materiales amorfos con concentraciones de nitrógeno por debajo del 40%, suponiéndose que es éste el límite de incorporación del nitrógeno. Anterior a la propuesta de Cohen se produjeron películas de CN_x con relaciones estequiométricas cercanas a uno (Coumo *et. al.*, 1979). En este caso el material fue identificado como tipo paracianógeno, una forma polimerizada del cianuro sin ninguna de las propiedades de baja compresibilidad predichas por Cohen. Una investigación teórica posterior (Weich *et. al.*, 1997) explican estos resultados estudiando de manera

sistemática el estado amorfo de los nitro-carburos para un amplia variación de estequiometrías y densidades usando simulaciones de dinámica molecular. Se encontró que existe una tendencia hacia la baja coordinación en las películas de alta densidad, lo que se contrapone a la síntesis exitosa de la fase de baja compresibilidad de los nitro-carburos y, por otra parte, la tendencia a la formación de enlaces tipo cianuro en las películas de baja densidad.

Dada la complejidad que ha encontrado la síntesis de los materiales ultraduros, no se les ha podido dar una amplia aplicación tecnológica. Materiales alternativos, de no tan alta dureza pero con una excelente combinación de propiedades han tenido últimamente gran auge (ver tabla I). Uno de ellos y que se encuentra en la figura 1 es el nitruro de silicio, Si_3N_4 . Este es un material de gran dureza, con bajo coeficiente de expansión, y buenas propiedades dieléctricas que dependen de su contenido en nitrógeno. Por ejemplo, la brecha óptica, E_g , puede variar desde 1.8 a 5 eV cuando la fracción molar o estequiometría, cambia de 0 a 1.7 (Maeda y Umezu, 1991). La versatilidad del nitruro de silicio estequiométrico y no estequiométrico lo hace adecuado para su empleo en una gran variedad de aplicaciones. Se usa en la microelectrónica como dieléctrico de compuerta en transistores planos, capa pasivadora para protección de circuitos integrados, capa acumuladora de carga en semiconductores metal-nitruro-óxido; en la optoelectrónica tiene aplicaciones como compuerta óptica y cavidad láser; en la astronomía solar como espejo de luz ultravioleta. También tiene aplicaciones como cerámica estructural en componentes móviles de turbinas y como recubrimiento duro de partes metálicas.

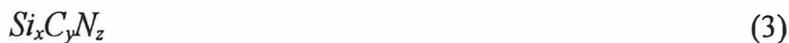
Otra de las cerámicas semiconductoras que han cobrado gran importancia en los últimos años y que también se observa en la figura 1 es el carburo de silicio (SiC). Este es uno de los semiconductores de brecha amplia que ha resultado tecnológicamente viable con propiedades que se encuentran entre las del silicio y el diamante. El politipo más común, la fase cúbica, $\beta-SiC$, tiene características que lo convierten en el candidato más factible a sustituir al silicio en la microelectrónica. Estas son una alta conductividad térmica, brecha amplia (aproximadamente $2.2 eV$), alta movilidad electrónica ($1000 cm^2 V^{-1} s^{-1}$), y campo eléctrico de ruptura alto. Además que es un material de alta dureza y alta estabilidad química (Cimalla, *et. al.*, 1995).

Tabla I. Escala de dureza de materiales y algunas cerámicas sintéticas importantes.

Mineral/Material	Formula	Dureza en Mohs	Micro-Dureza Knoop 100(GPa)
Talco	$Mg_3[(OH)_2/Si_4O_{10}]$	1	
Nitruro de boro	h-BN		0.15-0.30
Gypsum	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	2	
Calcita	$CaCO_3$	3	
Flourita	CaF_2	4	
Apatita	$Ca_5[(FOH)/(PO_4)_3]$	5	
Feldespato	$K[AlSi_3O_8]$	6	
Cuarzo	SiO_2	7	
Topacio	$Al_2[F_2/SiO_4]$	8	
Nitruro de Silicio	Si_3N_4		17
Corondio	Al_2O_3	9	21
Carburo de Silicio	SiC		26
Carburo de Titanio	TiC		28
Carburo de Boro	B_4C		30
Diboruro de Titanio	TiB_2		30
Nitruro de Boro	c-BN		45
Diamante		10	75-100

Recientemente (Beneddouché *et. al.*, 1995; y Gómez *et. al.*, 1996) se ha propuesto una aleación basada en silicio-carbono-nitrógeno, cuyas propiedades estarían entre las del nitruro de silicio y el carburo de silicio. En otras palabras, sería un material duro con brecha amplia. Estos reportes han demostrado que la implantación iónica de nitrógeno en carburo de silicio produce una capa superficial con un estado intermedio SiC_xN_y o Si_3N_4 bajo las condiciones apropiadas. El material resultante podría ser fácilmente incorporado en un dispositivo basado en la tecnología de carburo de silicio como un aislante eléctrico o como una capa pasivadora.

En la figura 2 se representan esquemáticamente las posibles combinaciones de los elementos mencionados: silicio, carbono y nitrógeno. En el vértice superior tenemos al carbono, que forma el diamante, el material ideal a conseguir. Siguiendo la línea hacia el vértice inferior izquierdo tendremos las posibles combinaciones de carbono y silicio, pasando por el carburo de silicio. Para el vértice inferior derecho tendremos compuestos de carbono nitrogenado hasta el punto de saturación de nitrógeno en carbono. Por la base del triángulo tendremos los nitruros de silicio. Los materiales que nos interesan tienen una relación estequiométrica general dada por la siguiente expresión:



donde x , y y z representan la fracción molar de cada uno de los elementos.

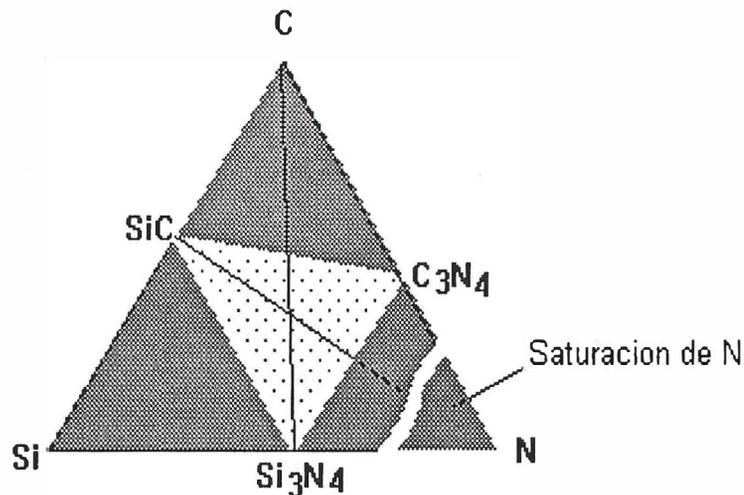


figura 2.- Esquema de los compuesto $Si_xC_yN_z$ como función de x , y y z .

Todos estos materiales cumplen las características mencionadas anteriormente, como son un alto grado de covalencia y radio atómico corto en sus enlaces, por lo que se espera sean de alta dureza. Sin embargo, para su procesamiento se requiere una técnica capaz de vencer las barreras de activación para la producción de nuevos compuestos, evitando que se generen únicamente mezclas. Una de las técnicas de depósito que ha dado notables resultados en los últimos años es la de ablación láser, o PLD por su sigla en inglés (Pulsed Laser Deposition). La posibilidad del uso de PLD, y especialmente el caso reactivo, para la creación de nuevos compuestos ha sido sugerida por varios autores (por ejemplo: Rengan A., 1992). Esto se debe a que el proceso de ablación láser posee manifiestas características fuera de equilibrio durante el depósito, como son especies electrónica y vibracionalmente excitadas, que pueden dar origen a la formación de compuestos en fases metaestables con propiedades únicas. Esta técnica ha sido usada para depositar una gran cantidad de

materiales como son: dieléctricos, semiconductores, metales, superconductores, etc. lo cual demuestra su versatilidad.

Conceptualmente la técnica PLD es extremadamente simple, como se ilustra en forma esquemática en la figura 3. La configuración experimental básica consiste en un portasustrato y un portablanco. Un haz de alta intensidad de láser pulsado se hace incidir sobre el blanco, vaporizándolo y depositando una película delgada sobre el sustrato. En contraste con su simplicidad conceptual, esta la complejidad de los procesos físicos que intervienen durante el depósito. En general se puede decir que PLD esta gobernada por los procesos físicos que ocurren en tres regiones de intercambio de energía: (a) interacción láser-blanco; (b) interacción de las partículas erosionadas entre sí y el ambiente e; (c) interacción plasma-sustrato. Cada uno de estos aspectos es complicado por sí mismo, por lo que el estudio global de los procesos involucrados en esta técnica resulta ser un problema bastante complejo. En especial, la interacción láser-blanco resulta ser la más complicada y con la que se cuenta con menos herramientas para su diagnóstico. Por esta causa, la mayor parte de los estudios de esta interacción son trabajos de índole teórico. Es un hecho conocido (Haglund, 1998) que los mecanismos que rigen la ablación son distintos según el tipo de material del que se trate: metálico, covalente o iónico (ver sección II.2).

Debido a la dificultad mencionada, existen distintos enfoques complementarios, para el estudio del depósito de películas por PLD. Uno de ellos es el estudio directo por medio del diagnóstico de los componentes del plasma (Geohegan, 1994). Esto se realiza principalmente a través de medios ópticos como son: absorción de luz a través del plasma,

espectroscopía de emisión de estados excitados y técnicas fotográficas sincronizadas con el láser, entre otras. Así como también se emplean mediciones directas en el plasma con métodos como balanza de cuarzo, sonda de Langmuir, y espectroscopía de masas.

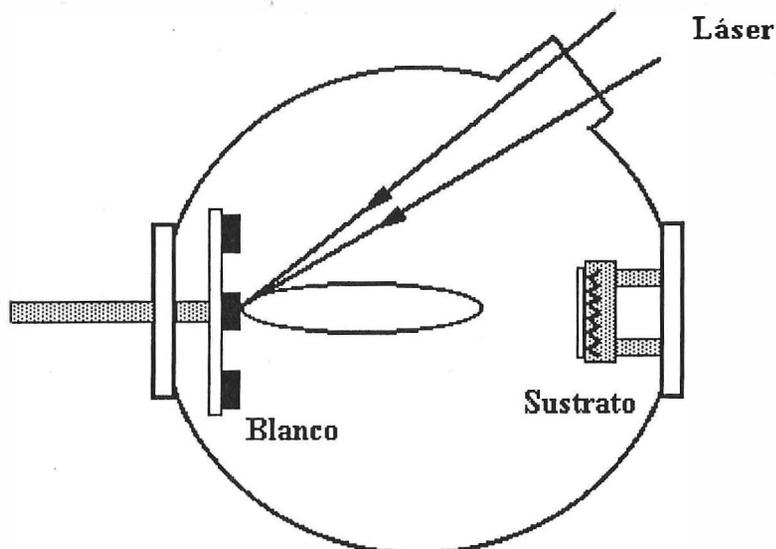


figura 3.- Esquema de un sistema de ablación láser.

Otro enfoque es el estudio de los materiales depositados por PLD a partir de la variación de parámetros específicos durante el proceso de depósito. Por este medio, conociendo el espesor de la película formada en distintos puntos se ha estudiado la distribución angular de los componentes de la pluma (Saenger, 1994). Para realizar lo anterior es necesario contar con técnicas que nos permitan determinar el espesor, así como las cualidades de los materiales depositados. Este último enfoque es el seguido en la presente investigación, donde se ha estudiado *in-situ* el depósito de películas delgadas obtenidas a partir de la ablación de polvos sinterizados adquiridos comercialmente. Principalmente se ha centrado en

la determinación del espesor, la composición química y la composición volumétrica. Esencialmente se ha variado el tipo de gas usado (reactivos y no-reactivos) y la presión desde ultra alto vacío hasta 200 mTorr . En especial, se estudian películas de materiales cerámicos compuestos por las combinaciones de los elementos silicio, carbono y nitrógeno, que como se mencionó anteriormente, cumplen con las expectativas de ser materiales duros.

Los objetivos de este trabajo son: (a) encontrar un medio para preservar o modificar la estequiometría de los materiales depositados, (b) el uso de la ablación reactiva para obtener materiales novedosos, y finalmente (c) desarrollo de las herramientas de diagnóstico *in-situ* de las películas delgadas procesadas.

El desarrollo de este trabajo es posible dividirlo cronológicamente en cuatro etapas, en las cuales se persiguió un objetivo específico a corto plazo. En cada una de estas etapas se trabajó con un material particular como blanco. A continuación brevemente se describen cada una de las etapas y sus objetivos:

a) Depósito de carbono sobre silicio.- En esta etapa se pretendió familiarizar con el sistema de depósito y realizar las calibraciones pertinentes en cuanto al diagnóstico *in situ* por medio de las espectroscopias electrónicas Auger, XPS y EELS. Este experimento consistió en fotoevaporar grafito y depositarlo sobre silicio. Se realizó un análisis con la finalidad de conocer la cantidad de material que se deposita pulso a pulso, así como determinar la evolución del material depositado. Los resultados obtenidos en esta parte ya han sido publicados (Samano, *et. al.* 1997) y se presenta la parte más relevante en forma resumida en la sección III.2.

b) Depósito de nitruro de silicio.- En esta parte del experimento se familiarizó con un compuesto de características similares al $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, para lo cual se eligió al compuesto del cual se tomó prestada la estructura molecular, el $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Aquí se pretendió conocer las condiciones que dan origen al depósito de nitruro de silicio estequiométrico. Para esto se realizó la ablación al vacío, en presencia de nitrógeno y de gases nobles. Los resultados fueron publicados (Samano *et. al.* 1998; Soto *et. al.* 1997) y se reportan en este trabajo en las secciones III.2 y III.3.

c) Depósito de carburo de silicio y nitro carburo de silicio.- Para investigar si es posible obtener fases metaestables o nuevos compuestos por medio de la ablación láser reactiva, se procedió a evaporar carburo de silicio en presencia de nitrógeno molecular. Con esto se obtuvo materiales con estequiometría $\text{Si}_x\text{C}_y\text{N}_z$. Estos resultados ya han sido publicados (Soto *et. al.* 1998) y se presentan en este trabajo en las secciones III.4 y III.6.1.

d) Depósito de nitruro de carbono.- Aquí se procedió a fotoevaporar grafito en un ambiente de nitrógeno con la intención de que este último se incorporara químicamente. La finalidad fue tratar de obtener fases de alta dureza como las del compuesto hipotético $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$. Los resultados de esta parte aún no han sido publicados, pero algunos avances se reportan en la sección III.6.2.

Este trabajo se divide en cinco capítulos. En el primer capítulo se da una introducción al tipo de materiales que se abordan, tratando de justificar su importancia científica y tecnológica. En el segundo capítulo se describe la técnica experimental usada, esto comprende la instrumentación empleada, las técnicas de análisis y de depósito utilizadas, así

como el procedimiento experimental seguido. En el tercer capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos durante en el desarrollo de este trabajo, agrupados de acuerdo a la técnica de análisis empleada. El cuarto capítulo contiene la discusión global de los resultados presentados. Y finalmente, en el quinto capítulo se presentan las conclusiones obtenidas.

II. METODO EXPERIMENTAL

Este trabajo esta fundado en una serie de experimentos en los que se depositaron películas delgadas por medio de la fotoevaporación láser de blancos obtenidos comercialmente. Se usaron blancos de grafito pirolítico, nitruro de silicio y carburo de silicio sinterizados. Estos depósitos fueron realizados al vacío, en ambiente de nitrógeno molecular y en ambientes inertes. Las capas crecidas fueron caracterizadas *in-situ* por medio de elipsometría, XPS, Auger, EELS y RHEED. También se realizaron algunas caracterizaciones *ex-situ* utilizando SEM, TEM y XRD. En las siguientes secciones de este capítulo se describe el arreglo experimental usado, las técnicas de análisis que fueron fundamentales en el progreso de este trabajo, la técnica de depósito por láser pulsado, y por último, el procedimiento establecido para la realización de los experimentos.

II.1 Arreglo Experimental

El depósito y caracterización *in-situ* realizados en esta serie de experimentos fueron llevados a cabo en un sistema de ablación láser, Riber LDM-32. Este sistema consta de tres cámaras del ultra alto vacío interconectadas entre si, y aisladas mediante válvulas de compuerta. El vacío en cada cámara se mantiene por medio de bombas de ionización y un sistema de varillas permite realizar la transferencia *in vacuo* durante el experimento de los materiales procesados, evitándose con esto una posible contaminación atmosférica. A continuación se hace una descripción de cada una de las cámaras y el equipo disponible en ellas.

Cámara de introducción.- Esta cámara se utiliza para la introducción y preparación de blancos y sustratos para su posterior análisis y/o depósito. Es la única que durante el proceso normal de operación es expuesta a la atmósfera. Tiene un puerto de entrada por donde se colocan las distintas muestras y un puerto para realizar un bombeo previo hasta 10^{-4} Torr por medio de una bomba turbomolecular. Posteriormente, la cámara puede alcanzar una presión del orden de 10^{-8} Torr sostenida por una bomba iónica. Esta equipada con un manipulador con dos posiciones para portamuestras. Una de estas posiciones cuenta con un calefactor resistivo para una temperatura de operación máxima de 900°C . Con este arreglo es posible introducir hasta tres portamuestras a la vez, dos en el manipulador y uno en la varilla.

Cámara de análisis.- En esta cámara se realizan estudios AES, XPS y EELS, además fue acondicionada para realizar estudios de desorción por TDS. Esta provista de un manipulador con dos posiciones para portamuestras donde se realiza el análisis. Una de estas posiciones cuenta con un calefactor semejante al de la cámara de introducción, donde es posible estudiar el cambio que sufren las muestras al ser sometidas a un tratamiento térmico. El principal artefacto en esta cámara es un analizador de electrones marca CAMECA, modelo MAC-3. La óptica electrónica de este analizador es de tipo híbrido; es decir, para realizar la discriminación en energía de los electrones utiliza dos etapas, cada una basándose en un proceso físico distinto. La primera etapa consiste en un sistema de lentes de entrada que crean una imagen del punto fuente en la apertura de entrada de la parte discriminadora. Además, este sistema de lentes puede ser usado para retardar los electrones de entrada.

Estas lentes hacen que la posición de la muestra no sea crítica, como ocurre con otro tipo de analizadores. La parte discriminadora utiliza un conjunto de rejillas retardadoras esféricas combinadas con un cilindro dispersor en energía de los electrones transmitidos. Esta configuración permite resoluciones tan buenas como las logradas con un analizador cilíndrico de paso doble, con la ventaja de que el enfoque del analizador sobre la muestra puede ser logrado electrónicamente, además de una alta luminosidad. Este analizador tiene la capacidad de ser utilizado en las espectroscopías AES, XPS y EELS. Para realizar la espectroscopía Auger, la fuente de excitación es un cañón de electrones con un intervalo de energías de 600 eV a 10 keV . Para las medidas XPS se cuenta con una fuente de rayos X de ánodo dual magnesio/aluminio con energías en las transiciones K_{α} de $1253.6/1486.6\text{ eV}$ y con anchos de línea de $0.7/0.85\text{ eV}$, respectivamente. La resolución obtenida con esta configuración ha sido de 1.2 eV medidos para la transición $1s$ del grafito.

Para los estudios de desorción estimulada térmicamente se utilizó un analizador de gases residuales (RGA), marca Balzers, Modelo QMG 112. Este modelo se basa en un cuádrupolo con capacidad para detectar masas desde 0.5 hasta 200 uma , y con una respuesta mayor a $1 \times 10^{-4}\text{ Amp/mbar}$ y sensibilidad para medir de $5 \times 10^{-14}\text{ mBar}$.

Cámara de Crecimiento.- Los depósitos se realizan mediante la introducción de un láser pulsado en la cámara de crecimiento. Esto se lleva a cabo a través de una ventana especial de cuarzo fundido que es transparente al UV, región en la que se encuentra la longitud de onda del láser. La presión base en esta cámara es inferior a $2 \times 10^{-10}\text{ Torr}$. Cuenta con un manipulador donde el sustrato puede ser rotado durante el depósito para lograr una mayor

uniformidad de depósito. Además la separación blanco-sustrato puede ser ajustada de 2 a 4 *pulgadas*. Para los blancos se cuenta con un manipulador motorizado. Este tiene cuatro posiciones para portamuestras dispuestas en forma de revólver, lo que permite que puedan ser intercambiados rápidamente mediante instrucciones programadas, o bien mediante el accionar de una tecla. El manipulador se encuentra programado para realizar barridos en el plano normal a la pluma, permitiendo con esto que el desbastado de los blancos sea uniforme. Se cuenta en esta cámara con dos ventanas de cuarzo fundido de baja birrefringencia ideadas especialmente para la colocación de un elipsómetro.

El láser de excímero utilizado para realizar los depósitos es marca Lextra modelo 200, con longitud de onda de 248 *nm* y duración de pulso de 30 *ns*. Este modelo permite variar la frecuencia de repetición de pulsos de 1 a 30 *Hz*, y la energía por pulso de 100 a 800 *mJ*.

II.2 Depósito de Películas Delgadas por Láser Pulsado

La ablación láser, o PLD, es un método de depósito que se ha utilizado exitosamente en polímeros, aislantes, semiconductores y metales. Inicialmente esta técnica era poco considerada para el depósito de películas delgadas debido a la tendencia a depositar macropartículas junto con átomos y moléculas. Sin embargo, el depósito de capas finas de cerámicas superconductoras de alta temperatura crítica por este medio despertó gran interés en el perfeccionamiento de la técnica, utilizándose hoy ya en escala industrial (Smith, 1995). La ventaja del uso de PLD es que puede dar origen a la formación de fases metaestables con propiedades singulares, que no pueden ser logradas por métodos de depósito convencionales, tales como CVD. La interacción de los pulsos de alta densidad de energía

del láser con un material sólido, usualmente de excímero, es capaz de generar partículas con características fuera del equilibrio. La mayoría de éstas son especies atómicas y moleculares con energías cinéticas suficientes para superar las barreras que conduzcan a la formación de nuevos compuestos.

La ablación ocurre cuando los pulsos energéticos del láser, mayores a 10^6 W/cm^2 , inciden en la superficie de un sólido (Ashby, 1991). Usualmente se lleva a cabo en vacío. En caso que se utilice un gas o aire se le denomina ablación láser reactiva y es ampliamente usada para cierto tipo de materiales. La presencia de un gas en el proceso puede alterar considerablemente el desarrollo del depósito, cambiando completamente el material obtenido. Una expansión de una región del material original conteniendo desde cúmulos atómicos hasta pequeños fragmentos ocurre cuando fotones de UV son absorbidos por el material. La interacción de luz UV-material da origen al rompimiento de gran número de enlaces dentro del sólido en un instante de tiempo muy breve. Los fragmentos macroscópicos son no deseados en el proceso de ablación ya que causan irregularidades en la película depositada. Los cúmulos atómicos producidos se encuentran en estados excitados vibracional y rotacionalmente, con grandes energías traslacionales. Las velocidades traslacionales de las partículas son mayores a 1000 m/s según datos medidos. Si la densidad de potencia del láser es suficientemente alta, se forma un plasma en la superficie del blanco. El factor crítico para producir la ablación es la densidad de potencia y no solamente la energía total entregada. En general, se observa un umbral de densidad de potencia o flujo de fotones para que exista remoción de material. El umbral de densidad de potencia depende de

la absorbencia del material a fotoevaporar a la longitud de onda del láser, pudiendo ser modificada por la adición de dopantes. Los láseres de excímero son los más comúnmente usados por emitir fotones en el UV. La duración típica de pulso va de *10 a 30 ns* para este tipo de láseres.

Algunas veces se requiere de varios pulsos antes de que se establezca una razón constante de erosión del material fotoevaporado. Este período de incubación puede estar relacionado a cambios fotoquímicos inducidos por el láser en la superficie del material que facilitan la subsecuente ablación.

Los mecanismos exactos que dan origen a la ablación aun son desconocidos. Se ha dado gran importancia a la contribución térmica en el proceso de rompimiento de enlaces. La opinión generalizada es que la ablación a longitudes de onda de *248 nm* o mayores es debida al rompimiento térmico de enlaces, pero esto considerando un proceso simple de absorción. Estudios que se han realizado a este respecto indican que existen dos procesos principales, que dan lugar a la remoción de material del blanco. El primero de ellos es la vaporización normal, en el sentido de emisión de partículas de la superficie, con un flujo dado por la ecuación de Hertz-Knudsen:

$$\text{Flujo} = \alpha (p_{sv} - p_v) (2 \pi m k_B T)^{-1/2} \quad \text{partículas/cm}^2 \cdot \text{s}; \quad (4)$$

donde α es el coeficiente de condensación, p_{sv} es la presión de equilibrio o saturación de vapor, p_v es la presión de vapor presente permanentemente en el ambiente, y m es la masa de las partículas. El segundo de ellos, compuesto por ebullición normal y explosión de fase, es un proceso térmico transitorio y requiere que el pulso sea suficientemente largo o con

fluencia de pulso suficientemente alta para que ocurra nucleación de burbujas de vapor. Un aspecto importante que diferencia notablemente los dos procesos de remoción es que tienen distinta distribución angular. La evaporación térmica tiene una distribución parecida a $\cos(\theta)$, mientras la ebullición y explosión de fase tienen una distribución dada por $\cos^n(\theta)$, donde n toma valores mayores a 4. Esto indica que el frente de evaporación tiene dos componentes con distribuciones geométricas distintas: uno debido a la contribución térmica estable con una distribución angular ancha; y otro debido al régimen térmico transitorio con distribución angular aguda. Esto explica el hecho que los depósitos tengan un espesor no homogéneo, ya que la mayor parte de material será depositado en las regiones donde $\cos^n(\theta) = 1$, es decir, en la región situada justo frente a la zona de interacción láser-blanco. Ahora bien, independientemente del origen de la fuente de material, sea producido por evaporación térmica o explosión de fase, este debe seguir un proceso de expansión en vacío. Debido a que los flujos son lo suficientemente altos tal que pueden dar origen a absorciones múltiples, no pueden descartarse efectos por cambios fotoquímicos (Foltyn, 1994).

En cuanto a la ablación láser reactiva, al papel que desempeña el gas de fondo en las propiedades del material depositado es fundamental. Este efecto ha sido percibido en algunos estudios (Geohegan, D. *et-al*, 1992) donde se observó que durante la ablación el gas ambiental provoca dispersión, atenuación y termalización de la pluma, cambiando parámetros importantes en el crecimiento de películas, tales como distribución espacial y energética de las especies. En cuanto a la pluma, Geohegan observó que el incremento en la

presión ambiente resulta en los siguientes efectos: (1) incremento en la fluorescencia de todas las especies debido a colisiones en el frente de expansión y las subsecuentes intercolisiones en la pluma; (2) aguzamiento de las fronteras de la pluma, lo que indica la formación de un frente de choque; (3) disminución de la velocidad de propagación de la pluma relativa a la propagación en vacío, resultando en (4) confinamiento espacial de la pluma. A partir de esto, la variación en espesor en las películas producidas en vacío puede ser explicada por los mecanismos propios de la ablación láser en cuanto a evaporación y transporte de material.

II.3 Métodos de Análisis

II.3.1 Espectroscopías de Electrones Auger y XPS

La espectroscopía de electrones Auger (AES) junto con la espectroscopía de rayos X (XPS) son las dos técnicas más importantes para análisis de superficies. Ambas fueron desarrolladas a finales de los 60's, cuando la tecnología de ultra alto vacío necesaria para este tipo de estudios estuvo disponible comercialmente. Las dos técnicas pueden considerarse complementarias. En general, XPS posee notable sensibilidad y brinda mayor información química útil, mientras AES tiene la ventaja de una gran velocidad de adquisición y resolución espacial superior (Bishop, 1988). En particular, es esta última característica la que ha convertido a AES en una técnica de gran aceptación en aplicaciones tecnológicas, tales como el estudio de estructuras semiconductoras y la investigación de impurezas en las fracturas intragranulares de los metales. La alta resolución espacial en AES se logra debido a que la muestra es excitada por un haz de electrones que puede ser finamente enfocado,

lográndose resolver detalles del orden de décimas de micras. Debemos recordar, sin embargo, que los electrones Auger también aparecen en los espectros XPS y son usados frecuentemente junto con los picos producidos por los fotoelectrones. En el caso de XPS la excitación en la muestra se logra por medio de fotones energéticos, en la longitud de onda de los rayos X, que son obtenidos por bombardeo de electrones energéticos, 15 keV , sobre un ánodo metálico. Comúnmente se usa para este fin magnesio o aluminio que tienen energías características de 1253.6 y 1486.6 eV , respectivamente, en sus líneas de emisión K_{α} .

El principio de la espectroscopía XPS se basa en el efecto fotoeléctrico (Christie, 1988). En el experimento elemental de XPS la superficie de la muestra se irradia usando una fuente de rayos X dentro de una cámara de ultra alto vacío. El fotón de rayos X de energía $h\nu$ incide sobre los átomos de la muestra, interactuando sobre algún electrón con un nivel de energía de amarre E_b . Como resultado, un fotoelectrón se desprende de la superficie con una energía cinética E_k dada por la relación de Einstein:

$$E_k = h\nu - E_b \quad (5)$$

Si el fotoelectrón tiene suficiente energía puede escapar de la superficie del sólido venciendo la función de trabajo de la muestra, y se dice que ocurre la fotoemisión. Debido a que los niveles de energía dentro del sólido están cuantizados, los fotoelectrones tienen una distribución de energía cinética que consiste en una serie de bandas discretas que reflejan la distribución o estructura electrónica de los átomos en la muestra. La determinación experimental de la distribución característica para cada muestra por medio de los fotoelectrones producidos por la exposición a los rayos X se denomina XPS.

En cambio, el efecto Auger, que da nombre a la espectroscopía AES, se basa en la de-excitación de un átomo ionizado, que puede deberse a fotoemisión, por un proceso no radiativo. Cuando un electrón es proyectado de las capas internas de un átomo, la vacancia resultante es rápidamente ocupada por un electrón de una de las capas externas. La energía liberada puede aparecer como un fotón de rayos X, este es característico del átomo y se usa en las espectroscopía de fluorescencia de rayos X (EDS), o bien puede ser transferida a otro electrón el cual es expulsado del átomo con una energía, E_A , determinada por los tres niveles energéticos involucrados, donde:

$$E_A = E_1 - E_2 - E_3^* \quad (6)$$

E_1 y E_2 son las energías de amarre del átomo en un estado de ionización simple, mientras E_3^* es el del estado doblemente ionizado. Para eventos que dan origen a fotones o electrones con energías menores a 2000 eV el proceso Auger es ampliamente dominante, donde más del 95% de las ionizaciones dan origen a la expulsión de electrones Auger. Los electrones Auger se mueven a través del sólido y pronto pierden su energía por medio de colisiones inelásticas con los electrones ligados. Sin embargo, si el electrón Auger es generado suficientemente cerca de la superficie puede escapar del sólido sin pérdida de energía y detectado por un espectrómetro. Cuando la ionización primaria ha sido provocada por un haz de electrones, los picos debidos a los electrones Auger aparecen superpuestos en un fondo de electrones retrodispersados o secundarios. En una muestra de composición desconocida los elementos presentes en la superficie pueden ser determinados por la presencia de los picos característicos Auger, dando origen a la espectroscopía AES.

II.3.2 Espectroscopía Electrónica por Pérdidas de Energía

Esta espectroscopía se basa en el hecho que cuando un electrón atraviesa una sección de un material sólido, puede crear varias excitaciones por la transferencia (pérdida) de energía en el material. Los estados excitados decaen emitiendo la energía transferida en forma de rayos X, fotones visibles y UV, electrones Auger, calor, etc. Varias espectroscopías que utilizan esas señales han surgido en las décadas pasadas, dos de éstas son las mencionadas en el párrafo anterior. La espectroscopía de pérdidas de energía (EELS) ocupa un lugar especial dentro de las espectroscopías dado que usa como prueba la excitación primaria y por lo tanto registra cada evento de excitación independientemente del mecanismo de desexcitación (Ahn y Krivanek. 1983).

Existen tres regiones en un espectro de pérdidas que pueden ser fácilmente distinguidas. Pérdidas de unos cuantos meV a uno cuantos cientos de meV son predominantes debidas a excitaciones vibracionales (fonones). Desafortunadamente éstas últimas solo pueden ser estudiadas con una resolución mayor a la disponible en la mayoría de los equipos para EELS. Los plasmones (excitaciones colectivas) y transiciones interbandas provocan pérdidas de energía entre unos cuantos eV a aproximadamente $40 eV$. Para pérdidas mayores a $40 eV$ uno solo puede encontrar excitaciones de las capas internas del átomo, cuya energía umbral corresponde dentro de un margen de unos cuantos eV con la energía de ionización de la capa correspondiente del átomo respectivo. Dado que existen tantas características dentro de un espectro de pérdidas, estas pueden ser usadas para

identificar inequívocamente los átomos de diferente tipo que componen el material, dando origen a la espectroscopía EELS.

Existen varias maneras de usar los datos obtenidos por EELS. En el nivel más simple se usa para identificar los elementos presentes en la muestra. En la siguiente, la composición se puede determinar comparando la intensidad de la pérdida asociada a una transición interna usando la sección eficaz de colisión o por el uso de estándares. También es posible determinar la valencia de una especie atómica considerando el corrimiento en energía a la cual ocurre el umbral de transición. Por último, la distancia al vecino más cercano se puede estimar considerando la estructura fina cercana al umbral de transición.

II.3.3 Elipsometría

La elipsometría es un método experimental que data de la mitad del siglo pasado. Desde entonces ha sido usada para determinar las propiedades ópticas de todo tipo de sólidos, incluyendo metales, semiconductores y aislantes. Especialmente en semiconductores ha permitido el diagnóstico *in-situ* de las superficies (Rossow, 1996).

El principio de la elipsometría se basa en que el estado de polarización de la luz cambia por la reflexión de ésta en una superficie (Tompkins, 1993). Este cambio está relacionado a las propiedades ópticas del material sobre el que incide la luz. En las configuraciones experimentales más comunes para elipsometría, luz linealmente polarizada se hace incidir sobre una superficie y se analiza el estado de polarización de la luz reflejada, la cual resulta ser generalmente elípticamente polarizada. La relación de los coeficientes de Fresnel se puede

obtener del conocimiento del estado de polarización, ya que la polarización se determina por la relación de los componentes del campo eléctrico.

Por medio de elipsometría es posible la determinación de la función dieléctrica, la composición química y el espesor, d de una capa bajo estudio (Theeten y Aspnes, 1981). Por razones históricas de instrumentación relacionadas con los primeros elipsómetros existentes (elipsómetro nulo) se miden dos parámetros elipsométricos llamados amplitud, Ψ , y fase, Δ . Los parámetros Ψ y Δ están relacionados a las propiedades del sistema ambiente/película/sustrato por medio de la definición de reflectancia compleja:

$$\rho \equiv r_p / r_s = \tan \psi \exp(i\Delta), \quad (7)$$

donde r_p y r_s son los coeficientes de reflexión de Fresnel para luz polarizada paralela y perpendicular respecto al plano de incidencia. De lo anterior, se definen:

$$\tan \psi \equiv |r_p| / |r_s| \quad (8)$$

y

$$\Delta \equiv \delta_{r_p} - \delta_{r_s} \quad (9)$$

Conocidos los valores de Ψ y Δ , encontrar las propiedades del material no es un proceso directo. Solo en algunos casos particulares, como es una muestra semi-infinita, isotrópica y homogénea, la función dieléctrica del sistema se puede relacionar a ρ y al ángulo de incidencia ϕ_o por medio de:

$$\epsilon = \sin^2 \phi_o + \sin^2 \phi_o \tan^2 \phi_o (1 - \rho)^2 (1 + \rho)^{-2} \quad (10)$$

En este caso la función dieléctrica, ϵ , obtenida por la ecuación anterior es un promedio sobre la región penetrada por la luz incidente, por lo tanto es llamada la función

pseudodieléctrica o efectiva y se denota por $\langle \epsilon \rangle$. La superficie puede estar reconstruida, contaminada o rugosa; por lo tanto, lo más que podemos esperar es que $\langle \epsilon \rangle$ sea una aproximación a la función dieléctrica del sustrato. Solamente en una minoría de casos se puede asumir que es la correspondiente función dieléctrica del sólido a caracterizar.

Debido a que ϵ es una cantidad compleja, dos incógnitas de la muestra que afecten la respuesta óptica se pueden determinar para cada energía de fotón. Para el estudio de películas delgadas usualmente una de las variables a determinar es el espesor d . Las ecuaciones que relacionan los parámetros elipsométricos con el espesor son las siguientes:

$$r_p = (r_{01p} + r_{12p} e^{-j2B}) / (1 + r_{01p} r_{12p} e^{-j2B}) \quad (11)$$

$$r_s = (r_{01s} + r_{12s} e^{-j2B}) / (1 + r_{01s} r_{12s} e^{-j2B}) \quad (12)$$

donde a B se le conoce como el espesor óptico y esta relacionado con el espesor real d por medio de:

$$B \lambda = 2 \pi n d \cos \tau \quad (13)$$

donde τ es el ángulo de propagación de la luz dentro del material, n es el índice de refracción, y λ es la longitud de onda de la luz utilizada.

En general se pueden invertir estas ecuaciones para escribir las variables elipsométricas Ψ y Δ como una función de los índices, el ángulo de incidencia θ_i , la longitud de onda y el espesor:

$$\Psi = F_1 (n_{vac}, n_{capa}, n_{sustrato}, d, \theta_i, \lambda) \quad (14)$$

y

$$\Delta = F_2 (n_{vac}, n_{capa}, n_{sustrato}, d, \theta_i, \lambda) \quad (15)$$

Las expresiones algebraicas de las funciones F_1 y F_2 resultan ser complicadas y sólo pueden ser manejadas en forma adecuada por computadora. Hay que notar que los parámetros Ψ y Δ dependen de nueve argumentos reales: Las partes reales e imaginarias de los índices complejos n 's, el espesor de la capa, el ángulo de incidencia y la longitud de onda. La situación se complica cuando se consideran medios anisotrópicos, sistemas de multicomponentes, rugosidad, o varias capas. Por lo anterior, es necesario contar con un modelo que describa la respuesta óptica del material en función de las variables a determinar del sistema. En caso de que las incógnitas sean las fracciones volumétricas de los posibles constituyentes se puede usar la aproximación del medio efectivo (EMA, por sus siglas en inglés). Esta aproximación asume que existe una mezcla en una escala menor que la longitud de onda incidente, pero en la que cada uno de sus constituyentes retiene la respuesta dieléctrica original (Aspnes, 1982). La aproximación es apropiada para películas con mezcla de fases. La expresión general de esta aproximación para una mezcla de dos o más fases es:

$$\sum f_i [(\epsilon_i - \epsilon) / (\epsilon_i + k\epsilon)] = 0, \quad (16)$$

y

$$\sum f_i = 1, \quad (17)$$

donde ϵ es la función dieléctrica compuesta, ϵ_i y f_i son la función dieléctrica y la fracción volumétrica, respectivamente, para el i -ésimo constituyente y k representa un factor de apantallamiento que indica el tipo de crecimiento. Por ejemplo, si $k=1$ el crecimiento es microscópicamente isotrópico en dos dimensiones (crecimiento columnar), pero si $k=2$ la película es microscópicamente isotrópica en tres dimensiones (crecimiento epitaxial). Por

medio de las medidas elipsométricas es posible determinar la función dieléctrica del conjunto ambiente/película/sustrato; por lo tanto, si se aplica la aproximación de medio efectivo a los datos elipsométricos, es posible conocer las fracciones volumétricas. Estas usualmente se determinan por un proceso de inversión numérica, donde los valores medidos para la función dieléctrica efectiva se comparan a los obtenidos por la aproximación para cada una de las longitudes de onda disponibles por medio del algoritmo de regresión no lineal, como por ejemplo, el de Levenberg-Marquardt (Press, *et. al.* 1978).

II.4 Procedimiento Experimental

Los experimentos realizados están basados en la fotoevaporación de blancos adquiridos comercialmente, los cuales se montaron en el equipo descrito en la sección II.1. Los sustratos fueron obleas de silicio monocristalino. Antes de ser introducidos a la cámara de preparación fueron limpiados siguiendo el siguiente procedimiento: introducción en una solución 1:1 de H_2O_2 y H_2SO_4 por 15 min; colocación en agua destilada por 5 min; ataque en una disolución de HF por 25 seg y; por último, enjuague en agua destilada. En los casos en que se requería remover el óxido generado por el procedimiento anterior se les dió el siguiente tratamiento térmico en la cámara de análisis: primeramente calentamiento a $600\text{ }^\circ C$ por 3 hrs; 5 mins de erosión iónica y finalmente, un recocido de 1.5 hrs a $850\text{ }^\circ C$ para recobrar la cristalinidad.

Para realizar algunas medidas ópticas se utilizaron también sustratos de vidrio. Estos fueron previamente esmerilados en una de sus caras para evitar reflexiones de la parte posterior que puedan afectar a las medidas elipsométricas. La limpieza de estos fue en forma

convencional con acetona y alcohol.

Para los experimentos donde se requirió el depósito de carbono se usó como blanco un disco de $2 \times 1/16''$ de grafito pirolítico sinterizado, con 99.999% de pureza. Para el depósito de carburo de silicio y los carbo-nitruros de silicio se utilizó un blanco de SiC con 99.9% de pureza. En el caso de los depósitos de capas de nitruros de silicio se utilizó como blanco una mezcla sinterizada de polvos de Si_3N_4 en mezcla de fases α y β , con 99.9% de pureza. Para eliminar los contaminantes superficiales de los blancos en los depósitos, estos fueron limpiados previamente por la acción misma del láser. Los depósitos no deseados fueron evitados protegiendo el sustrato por medio de un obturador antepuesto a la superficie del sustrato.

Antes de cada depósito el sistema de crecimiento fue evacuado a una presión menor a 10^{-8} Torr. Para realizar la ablación en presencia de gas, las bombas de ionización fueron aisladas por medio de válvulas de compuerta y el gas se introdujo utilizando una válvula de fuga. El sostenimiento de la presión de trabajo con gas se realizó conectando una bomba turbomolecular a uno de los puertos de la cámara de introducción. La medición de la presión se realizó con un sensor tipo Pirani en el intervalo de 1 mTorr hasta 200 mTorr. Posterior a cada depósito las cámaras fueron evacuadas a una presión del orden de 10^{-8} Torr y las muestras transferidas a la cámara de análisis adyacente para realizar las espectroscopías AES, XPS y EELS.

Las cuantificaciones realizadas por espectroscopías Auger fueron realizadas utilizando los factores de sensibilidad proporcionados por el fabricante del equipo, lo cuales son aplicables

a las intensidades pico a pico de los espectros en primera derivada después de haber realizado un suavizado a 11 punto con un algoritmo “cubic spline”. Para fines de presentación, el efecto de carga fue eliminado ajustando arbitrariamente la energía de la transición carbono *KLL* a 272 eV.

En el caso XPS el efecto de carga fue eliminado en todos los espectros con contenido de oxígeno considerando que este se enlaza preferentemente a silicio, formando SiO_2 y con una energía en la transición O_{1s} de 532.5 eV. En los espectros sin contenido de oxígeno, la compensación por efecto de carga se realizó considerando los valores reportados por otros autores en las transiciones C_{1s} y N_{1s} (Souto *et al.*, 1998; Gouzman *et-al*, 1994; Hellgren *et-al*, 1999; Rossi *et-al*, 1994). Las deconvoluciones de los espectros XPS fueron efectuadas considerando gaussianas puras, con un ancho a media altura de 1.2 eV. Este es el valor que fue medido para grafito HOPG en la transición C_{1s} y se ha supuesto como la resolución efectiva del instrumento a una resolución nominal de 1 eV. El efecto de la emisión secundaria en los picos fue eliminada realizando una substracción lineal de fondo.

III. RESULTADOS

III.1 Morfología y microestructura de los materiales obtenidos.

De acuerdo al análisis morfológico, todos los depósitos realizados en este trabajo resultaron ser tersos como se determinó por microscopía electrónica de barrido. No se encontraron macropartículas asociadas al proceso de exfoliación, típico en ablación láser. Así como tampoco se encontró rugosidad en el límite de resolución del aparato usado, siendo las imágenes carentes de todo contraste. Por inspección visual se observó que la mayoría de los depósitos tenían un color uniforme, excepto aquellos realizados al vacío que presentaron anillos de distinta coloración. Esto último es un indicativo que el espesor no es uniforme sino con una ligera forma cónica.

Por otra parte, el seguimiento del crecimiento de las capas realizados por RHEED demostró que la cristalinidad se perdía inmediatamente después de algunos cuantos pulsos, difuminándose casi al momento las reflexiones y las líneas de Kikuchi provenientes del sustrato. Los análisis *ex-situ* por XRD corroboraron que los películas eran de material amorfo. Por TEM se encontró este mismo resultado, solo en el caso de los depósitos de SiN_x se observó alguna cristalinidad en partículas embebidas en una matriz amorfa. Esta cristalinidad fue asociada a silicio policristalino que fue detectado también por elipsometría y que se discute en forma amplia posteriormente.

III.2 Determinación del espesor por espectroscopías electrónicas.

Uno de los aspectos importantes al procesar películas delgadas es poder precisar el

espesor de la capa depositada, ya que muchas de las propiedades están afectadas por esta variable. En el caso de las espectroscopías electrónicas, el cálculo del espesor de la película se realiza a partir de conocer el factor de atenuación de la señal proveniente del sustrato (fotoelectrones o electrones Auger) en la sobrecapa. Esto se realizó para los experimentos donde se depósito una sobrecapa de carbono sobre un sustrato de silicio. En este caso, las ecuaciones que relacionan las intensidades de las señales de silicio y carbono con el espesor están dadas por:

$$I_{si} = I_{osi} \exp(-z/l_{sc} \cos q) \quad (18)$$

$$I_c = I_{oc} (1 - \exp(-z/l_{cc} \cos q)) \quad (19)$$

donde z es el espesor; q el ángulo del analizador con respecto a la normal a la superficie (20 grados); I_{si} es la intensidad de la señal de silicio; I_{osi} es la intensidad inicial de la señal de silicio; I_c es la intensidad de la señal de carbono; I_{oc} es la intensidad final de la señal del carbono; l_{sc} es la trayectoria libre media de la señal de silicio en la sobrecapa de carbono; l_{cc} es la trayectoria libre media de la señal de carbono en carbono.

Los valores de las trayectorias libres medias son estimadas siguiendo el procedimiento descrito por Powell (ver: *Sámano*, 1997 y las referencias citadas). Por lo tanto es necesario determinar las intensidades inicial y final para el Si y el C respectivamente, las cuales están relacionadas con las concentraciones a partir de:

$$[Si] \% = \{(I_{si}/S_{st}) / ((I_{si}/S_{st}) + (I_c/S_c))\} * 100 \quad (20)$$

$$[C] \% = \{(I_c/S_c) / ((I_{si}/S_{st}) + (I_c/S_c))\} * 100 \quad (21)$$

donde S_{Si} es el factor de sensibilidad de la transición considerada para el silicio y S_C es el factor de sensibilidad de la transición del carbono. La determinación final del espesor se realiza por medio del ajuste de los datos experimentales a las curvas obtenidas con las ecuaciones 19 y 20. En la figura 4 se realizó el proceso utilizando la espectroscopía XPS cuyas transiciones, $1s$ para carbono ($E_k = 1201.8 \text{ eV}$) y $2p$ del silicio ($E_k = 1384.6 \text{ eV}$), dan una trayectoria libre media de 31.04 \AA y 34.4 \AA , respectivamente. Para la figura 5 las transiciones usadas fueron la LMM del silicio ($E_k = 91 \text{ eV}$) y la KLL del carbono ($E_k = 272 \text{ eV}$), las que resultan en una trayectoria libre media de 6.1 \AA y 9.6 \AA en el grafito; es decir, del orden de unas cuantas monocapas.

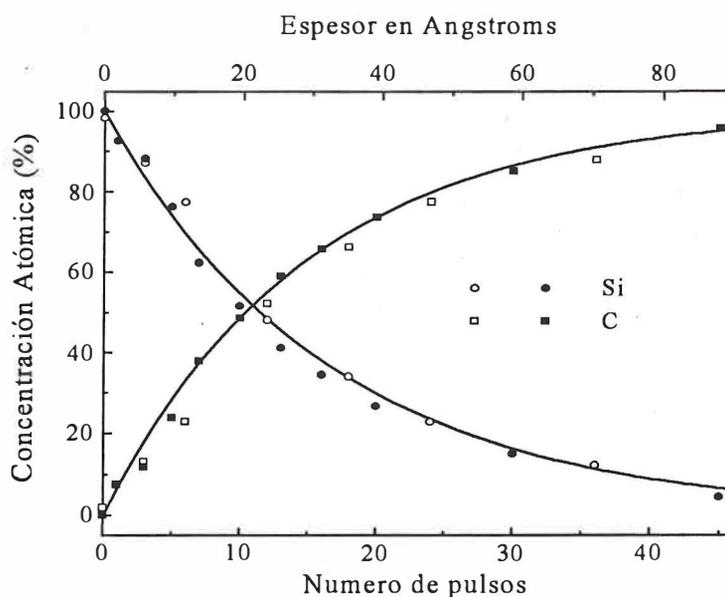


figura 4. - Concentración atómica de silicio y carbono para dos distintas muestras determinada por espectroscopía XPS como una función del número de pulsos.

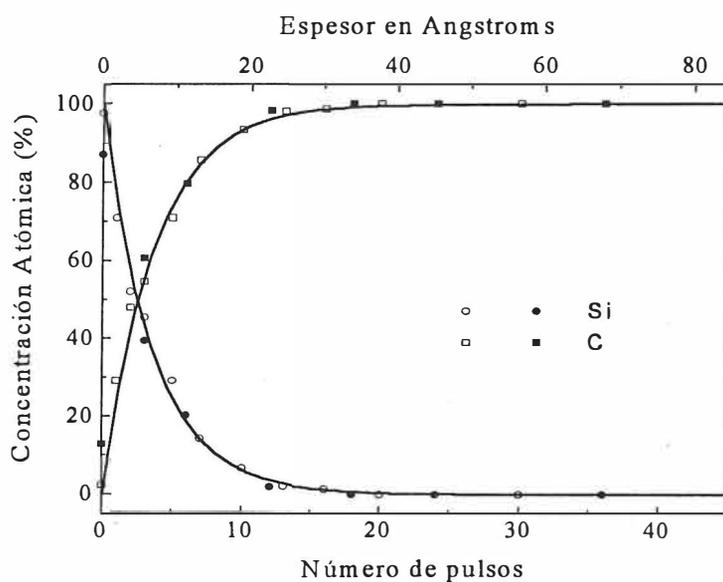


figura 5.- Concentración atómica de silicio y carbono para dos distintas muestras determinada por espectroscopía AES como una función del número de pulsos.

III.3 Determinación del espesor por elipsometría.

Como se mencionó en la sección II.3.3, es posible utilizar las medidas elipsométricas para determinar el espesor de las películas depositadas. Una de las formas convenientes de manejar un sistema ambiente/película/sustrato es realizando una gráfica en un plano cartesiano de las variables elipsométricas Ψ y Δ , con el espesor como una variable paramétrica a lo largo de la curva. Esto se muestra en las figuras 6, 7 y 8 para depósitos de SiN_x sobre Si a distintas condiciones de crecimiento. Estas mediciones se efectuaron a una energía de fotón fija de $2.5 eV$ y un ángulo de incidencia de 71° , por lo que las únicas variables a precisar son los índices de refracción y el espesor. Los índices fueron determinados una vez terminado el depósito por medidas elipsométricas espectrales, por lo que el espesor queda automáticamente establecido para cada uno de los puntos a lo largo de la trayectoria seguida en el plano elipsométrico (Ψ , Δ). De esta manera es posible concluir que para Si_3N_4 el espesor es función de la presión de gas de fondo utilizado. Por ejemplo, después de $10\ 000$ pulsos de láser a una fluencia de $4 J/cm^2$ y una frecuencia de $10 Hz$, el espesor fue de 2000 \AA al realizarse el depósito en vacío; y de 1200 \AA a $30 mTorr$ de N_2 . Las correspondientes tasas fueron de 2 \AA/s al vacío y de 1.2 \AA/s a $30 mTorr$ de N_2 .

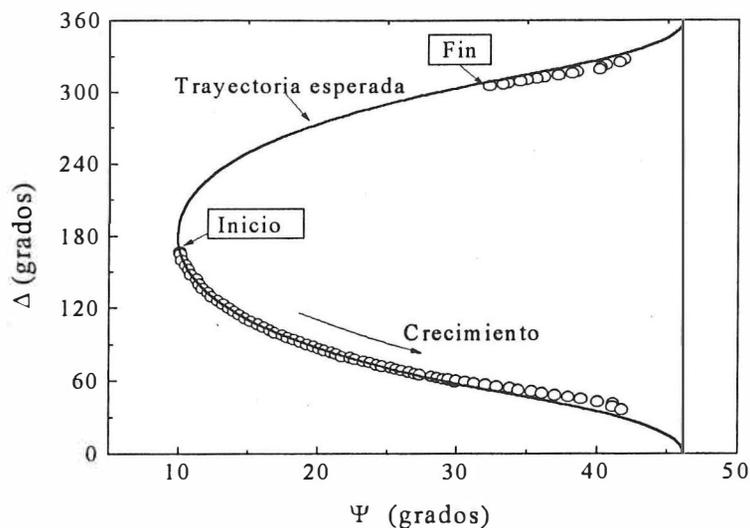


figura 6. – Ciclo completo de la evolución temporal de los parámetros elipsométricos (círculos abiertos) comparados al mejor ajuste (línea continua) para un depósito de SiN_x realizado a 10 mTorr de N_2 .

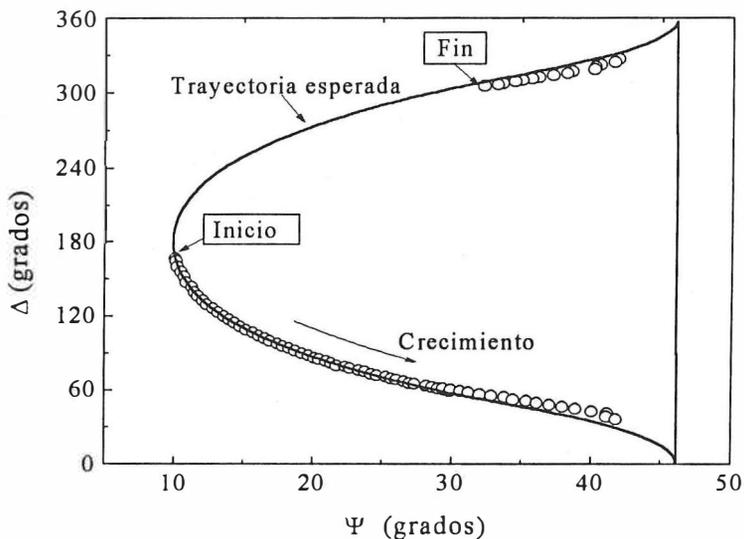


figura 7. – Ciclo completo de la evolución de los parámetros elipsométricos (círculos abiertos) comparados al mejor ajuste (línea continua) para un depósito de SiN_x realizado a 22 mTorr de Ar .

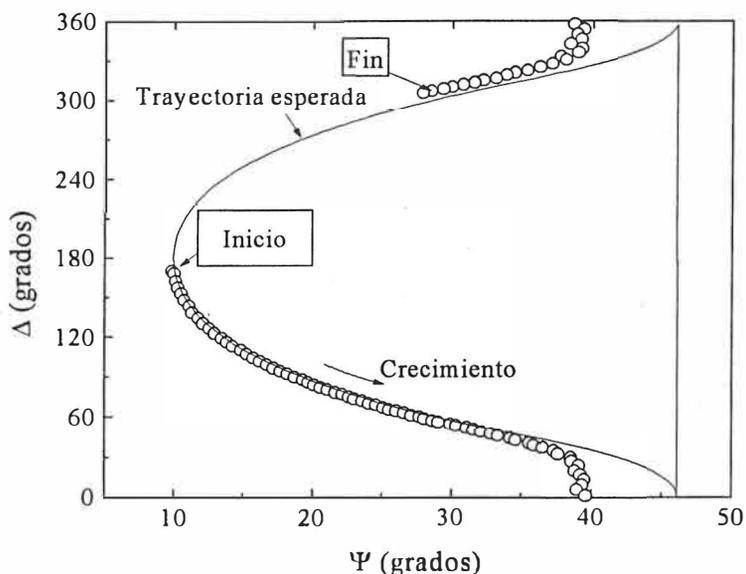


figura 8. - Ciclo completo de la evolución de los parámetros elipsométricos (círculos abiertos) comparados al mejor ajuste (línea continua) para un depósito de SiN_x realizado a 160 mTorr de He .

III.4 Determinación de la composición volumétrica y propiedades ópticas.

Otra forma de utilizar las medidas elipsométricas es la determinación de la composición volumétrica. Esto se efectúa a partir de aplicar un modelo a las propiedades ópticas de los materiales depositados. Uno de los modelos teóricos que da buenos resultados para este tipo de cálculos es la aproximación del medio efectivo (EMA), la cual es conveniente en la determinación de la función dieléctrica, y consecuentemente el índice de refracción, y de esta forma inferir la composición volumétrica de un película con mezcla heterogénea (ver II.3.3).

La figura 9 muestra los datos elipsométricos experimentales (círculos) del depósito de nitruro de silicio obtenidos a 10 mTorr de N_2 utilizando una energía fija de fotón de 2.5 eV ; así como varias simulaciones en las que se utiliza la aproximación de medio efectivo

considerando distintas mezclas de fases en el material depositado. La primera línea continua muestra un depósito donde coexisten en la mezcla 85% nitruro de silicio estequiométrico (Si_3N_4) y 15 % silicio (Si). La segunda línea continua muestra una mezcla 98% Si_3N_4 y 2% Si . La línea punteada muestra el caso en el que se tendría 100% Si_3N_4 . Por último, la siguiente línea continua muestra el caso donde la película se ha descompactado, siendo su composición volumétrica de 52% Si_3N_4 y 48% de poros. Claramente se observa que la trayectoria que más se aproxima a los datos elipsométricos es aquella que corresponde a 98% Si_3N_4 y 2% Si , por lo que se asume que esta es la composición del material depositado. La figura 6 corresponde al ciclo completo, mientras que en la figura 9 se muestra la primera etapa de este ciclo. En ella se aprecia la parte inicial de la trayectoria elipsométrica de los datos medidos (círculos), y la correspondiente simulación aplicando la aproximación del medio efectiva (línea continua). Se ha supuesto que la mezcla consiste en 98% Si_3N_4 y 2% Si , observándose que el ajuste resulta ser muy bueno para los datos experimentales. Las figuras 7 y 8 muestran las trayectorias después de 10 000 *pulsos*, pero esta vez utilizando 32 *mTorr* de *Ar* y 160 *mTorr* de *He*, respectivamente. En ellas se ve que siguen una trayectoria que puede ser modelada por la misma respuesta dieléctrica considerada para la figura 6 y que, consecuentemente, se asume que se trata del mismo material.

En la figura 9 se observa que las distintas trayectorias convergen a un solo punto, punto de inicio, siendo este el valor de Ψ y Δ del correspondiente sustrato. Esto trae como consecuencia que en las etapas iniciales del crecimiento sea complicado distinguir el tipo de material que se ha sido depositando. Este problema puede ser abordado aumentando la

energía del fotón incidente, ya que al tener una menor longitud de onda se obtiene una mejor información de la superficie. Una forma mas eficaz de lograr mejorar la resolución en la composición de las capas, es usar un elipsómetro con capacidad espectral en tiempo real, ya que esto permitiría conocer inequívocamente el tipo de material depositado.

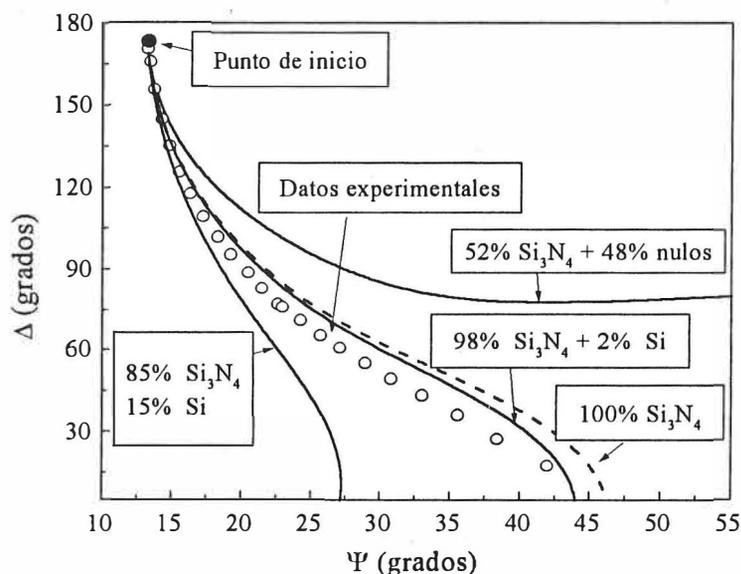


figura 9.- Datos experimentales (círculos abiertos) obtenidos por elipsometría cinética de inicio del depósito de SiN_x a 10 mTorr de N_2 . También se muestran para comparación varias trayectorias simuladas (líneas continuas) correspondientes a distintas estequiometrías.

En las figuras 10, 11 y 12 se muestran los resultados al aplicar la aproximación del medio efectivo a los datos elipsométricos experimentales para obtener las fracciones volumétricas en crecimientos realizados a distintas presiones en ambientes de N_2 , Ar , y He , respectivamente. La figura 10 corresponde a la variación de la presión de nitrógeno, considerado como un ambiente reactivo, desde $1 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ hasta 50 mTorr . En las figuras

11 y 12 las variaciones fueron en la presión de argón y helio, respectivamente, siendo ambos gases nobles y por lo tanto ambientes no reactivos. Estas figuras muestran que la fracción volumétrica del material depositado a alto vacío es mayoritariamente Si_3N_4 , pero con una fracción significativa de Si . A medida que la presión se incrementa la concentración de Si en la mezcla se reduce, llegando a un punto donde el nitruro de silicio estequiométrico es aproximadamente 100% , ocurriendo esto a 10 mTorr para N_2 (figura 10). A partir de este punto, si la presión se eleva se observa que la película empieza a descompactarse, apareciendo poros en gran concentración, llegando estos a ser aproximadamente el 50% del volumen total de la película a una presión de nitrógeno de 50 mTorr . Los resultados de las figuras 11 y 12 muestran exactamente el mismo comportamiento, variando únicamente el punto al cual ocurre la estequiometría ideal siendo para argón 22 mTorr y para helio a 160 mTorr . Como comparación se presentan los resultados cuantitativos obtenidos por XPS, concordando estos adecuadamente con los resultados dados por elipsometría. Hay que tener en cuenta sin embargo, que por XPS se mide la concentración atómica relativa, mientras elipsometría mide la fracción volumétrica de los constituyentes. De hecho, la fracción volumétrica es por definición la relación entre las densidades volumétricas de cada especie dividida entre la suma de las densidades de todas las especies de la capa. Mientras que la concentración atómica relativa depende de la fracción molar relativa de un elemento con respecto a otro. En el caso de un depósito compacto, la diferencia no debe ser mayor a un 10% entre estas medidas. Por lo tanto, los resultados de XPS confirman cuantitativamente las medidas elipsométricas.

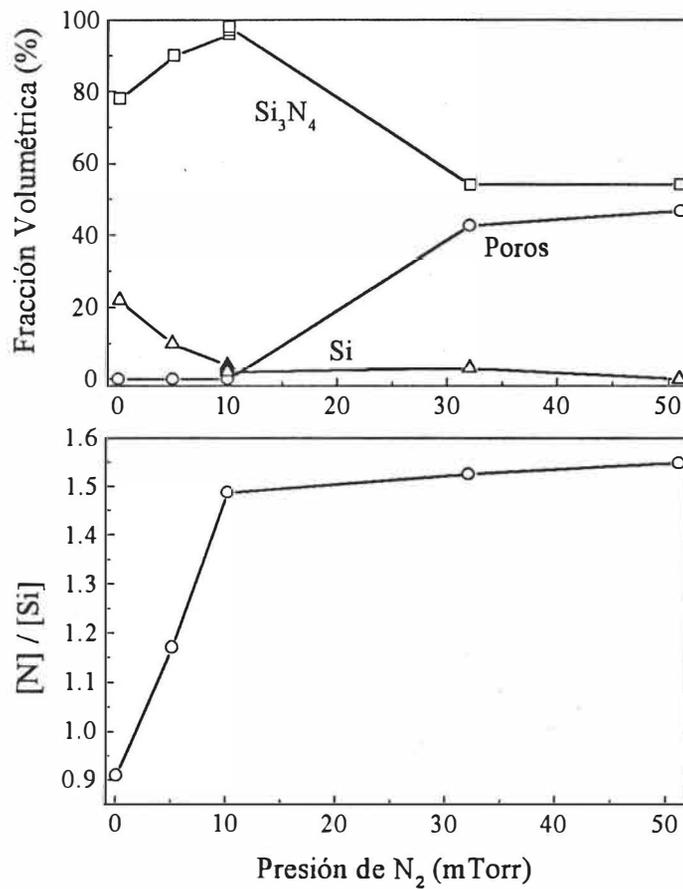


figura 10. – Comparación entre la fracción volumétrica ocupada por cada componente en la película como fue encontrada por elipsometría, y la concentración atómica relativa $[N]/[Si]$ determinada por XPS, para depósitos realizados a diferentes presiones de N_2 .

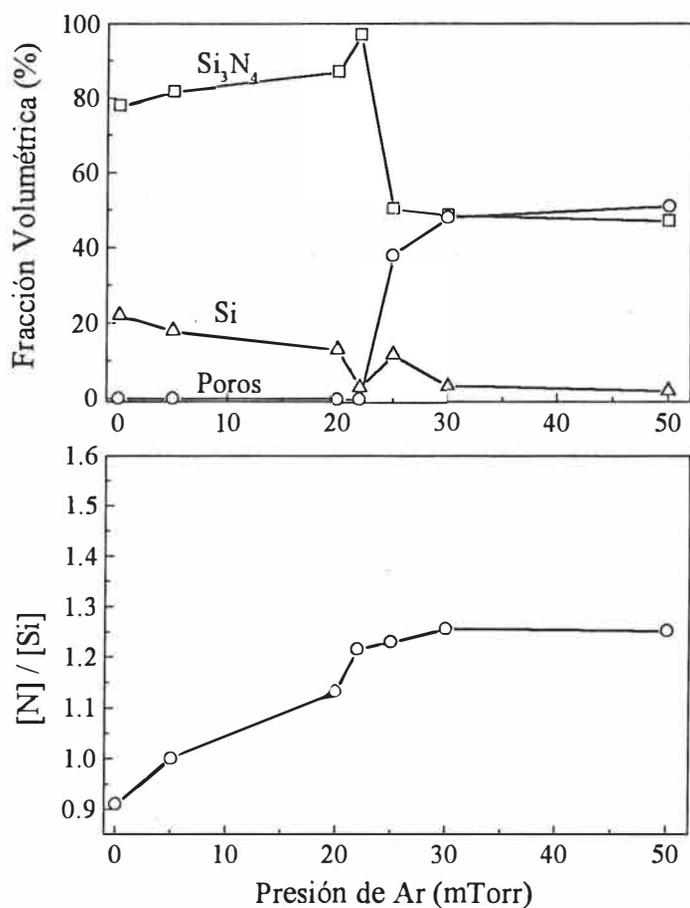


figura 11.- Comparación entre la fracción volumétrica ocupada por cada componente en la película como fue encontrada por elipsometría, y la concentración atómica relativa $[\text{N}]/[\text{Si}]$ determinada por XPS, para depósitos realizados a diferentes presiones de Ar .

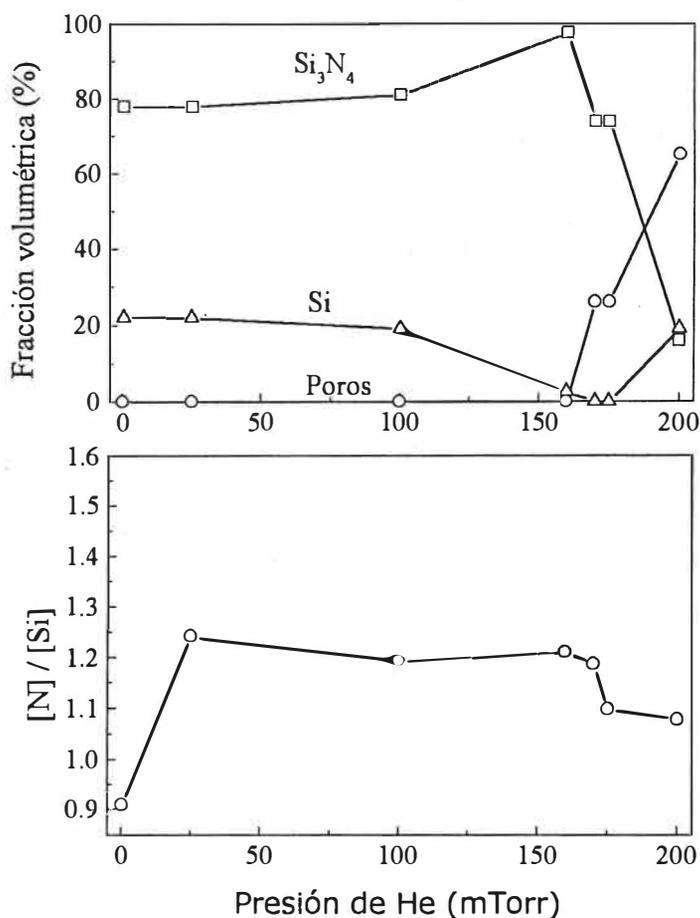


figura 12. - Comparación entre la fracción volumétrica ocupada por cada componente en la película como fue encontrada por elipsometría, y la concentración atómica relativa $[N]/[Si]$ determinada por XPS, para depósitos realizados a diferentes presiones de *He*.

Como se mencionó anteriormente, la aproximación del medio efectiva es útil para inferir la composición volumétrica del material depositado. Sin embargo, para esto es necesario conocer de antemano la respuesta dieléctrica de los componentes individuales. Las simulaciones anteriores han partido del supuesto de que estas respuestas son conocidas. No obstante, existen casos donde esta hipótesis no puede ser aplicada, y esto ocurre cuando se está produciendo una aleación. La respuesta dieléctrica en este caso no puede ser

aproximada por una combinación de las respuestas de sus constituyentes, por no retener estos su función original. A pesar de este inconveniente, aún en este caso se puede extraer información práctica de las mediciones elipsométricas en cuanto al tipo de material depositado. La figura 13 corresponde a un depósito donde se parte de la ablación de un blanco de carburo de silicio, en presencia de N_2 y al vacío. La trayectoria elipsométrica seguida por el depósito realizado al vacío es equivalente al recorrido encontrado para materiales fuertemente absorbentes. De hecho, la trayectoria consiste en una espiral y se pierde la contribución de la señal del sustrato. El depósito llevado a cabo a 10 mTorr fue menos absorbente que el realizado al vacío. Por otra parte, conforme la presión se incrementó a $p_{N_2}=80 \text{ mTorr}$, la trayectoria seguida fue la de una material transparente.

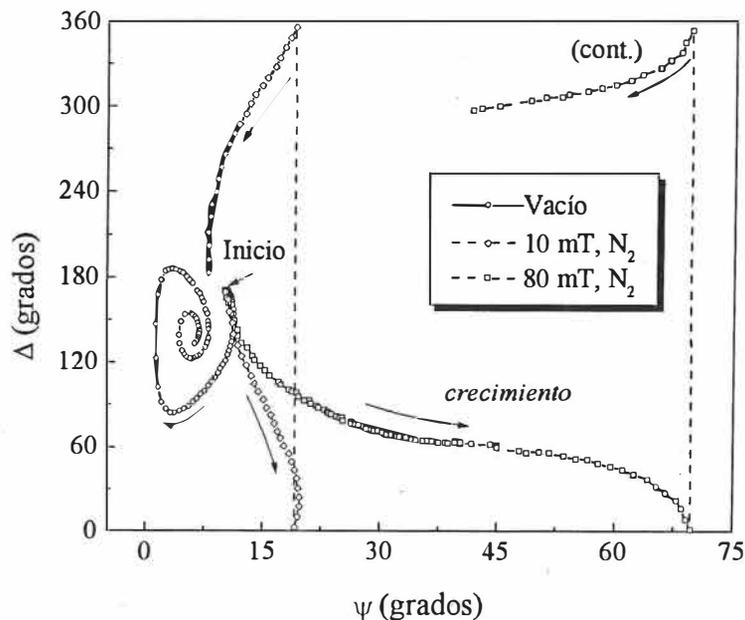


figura 13.- Trayectoria elipsométrica cinética obtenida a 2.5 eV de energía de fotón para depósitos de SiC_xN_y/Si .

La absorbencia fue confirmada realizando elipsometría espectroscópica. Los parámetros ópticos (n, k) de los depósitos fueron determinados del conjunto de datos (Ψ, Δ) como una función de la longitud de onda. En particular, el coeficiente de absorción α está relacionado con el coeficiente de extinción k , por medio de:

$$\alpha = (4 \pi / h c) E k \quad (22)$$

donde h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz, y E es la energía del fotón. El coeficiente α se sabe que sigue la ecuación de Tauc para materiales amorfos, donde la brecha óptica, E_g , se obtiene al extrapolar la región lineal de la zona de alta absorción, $(\alpha E)^{1/2}$, con el eje E , como se muestra en la figura 14. El valor E_g para depósitos realizados en vacío, 10 mTorr y 80 mTorr de N_2 son 1.6 , 1.85 , y 2.3 eV , respectivamente. De nuevo, el depósito realizado a 80 mTorr tiene la mayor brecha óptica, correspondiendo al material menos absorbente.

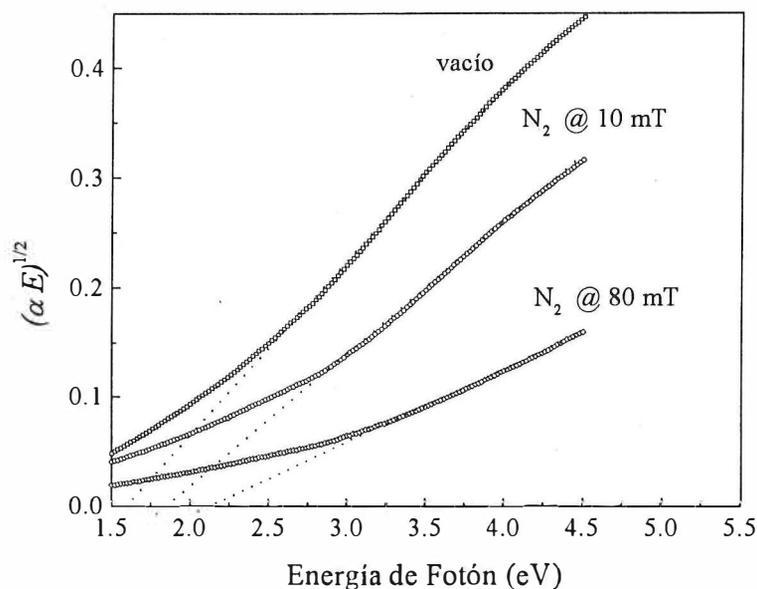


figura 14.- Gráfica de Tauc usada para determinar la brecha óptica derivada de los parámetros elipsométricos de los depósitos de *SiC* en ambiente de *N₂* a distintas presiones.

De esta figura se observa que los datos elipsométricos resultan útiles para determinar el tipo de material que ha sido depositado. En este caso se trata de materiales semiconductores, donde su brecha óptica esta siendo modulada por la presión de *N₂*.

III.5 Determinación de la estequiometría.

En los párrafos anteriores se ha tratado de precisar la estequiometría de los materiales depositados; sin embargo, estas son medidas indirectas obtenidas por la aplicación de un modelo (EMA) a las propiedades ópticas determinadas por elipsometría. Una medida directa implica el conteo de los átomos constituyentes del material depositado. Esto puede ser

realizado por medio de las espectroscopías electrónicas Auger y XPS cuyas intensidades espectrales resultan ser proporcionales al número de átomos que provocan las señales. En las figuras 15, 16 y 17 se aprecian mediciones de este tipo realizados como una función de la presión del gas de fondo para distintos depósitos. En general se prefirió la cuantificación obtenida por XPS a la de Auger dado que varios de los materiales producidos fueron dieléctricos, complicando las cuantificaciones debido a la distorsión de picos por efecto de carga eléctrica. No obstante esta dificultad, la consistencia de resultados por ambas técnicas fue bastante buena. Para XPS la concentración fue determinada integrando el área del pico después de una substracción lineal del fondo para los niveles N_{1s} , C_{1s} , Si_{2p} y O_{1s} . En las figuras 15 y 16 se muestran las concentraciones para la ablación de un blanco de SiC en presencia de argón y nitrógeno molecular como gases de fondo, correspondientemente. En el primer caso la señal de argón se detecta únicamente como trazas, por lo que no se intentó su cuantificación. Se puede observar de la figura 15 que las concentraciones para el depósito de SiC realizado al vacío fueron de 50%, 45% y 5% para Si , C , y O respectivamente. Estos valores corresponden adecuadamente a los reportados para depósitos de carburo de silicio (Zehnder, 1994). Las concentraciones de Si y C cambian ligeramente para un incremento en la presión de argón. En particular, estas concentraciones permanecen sin cambio para presiones mayores a 30 *mTorr*. En cambio, de la figura 16 se puede observar que el contenido de nitrógeno se incrementa de 17% a una presión $p_{N_2}=5$ *mTorr* hasta un 43% a $p_{N_2}=30$ *mTorr*. Esta curva alcanza una saturación para presiones mayores a 30 *mTorr*, manteniéndose la concentración de nitrógeno constante a partir de ese

punto. Por el contrario, la concentración de silicio y carbono decrecen simultáneamente de 50% y 40% respectivamente, a una presión de 4×10^{-8} Torr (no N_2) hasta aproximadamente 25% a una $p_{N_2} = 30$ mTorr para ambos. Estas concentraciones permanecieron sin cambio para presiones mayores a 30 mTorr. Una pequeña concentración de oxígeno, nunca superior al 8%, estuvo siempre presente en los depósitos la cual debe ser atribuida a la humedad remanente en las líneas de introducción de nitrógeno al sistema.

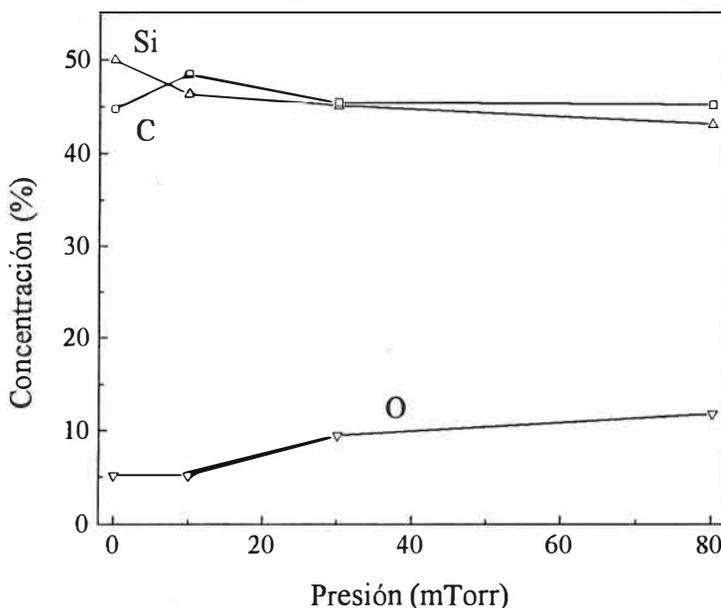


figura 15.- Concentración atómica determinada por XPS cuando un blanco de SiC es fotoevaporado en presencia de argón como gas de fondo.

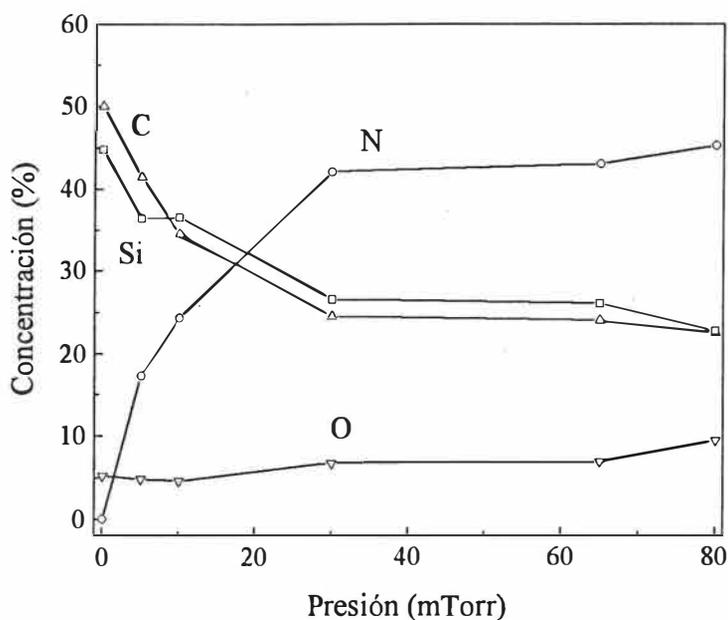


figura 16.- Concentración atómica determinada por XPS cuando un blanco de *SiC* es fotoevaporado en presencia de nitrógeno como gas de fondo.

La figura 17 corresponde a la cuantificación de los espectros XPS para depósitos realizados a partir de la ablación de grafito en presencia de nitrógeno molecular, donde la presión se varió desde 0 hasta 150 *mTorr*. Se aprecia que a bajas presiones la incorporación de nitrógeno en la película se incrementa linealmente con la presión. A una presión mayor a 40 *mTorr* se alcanza un punto de saturación y a partir de ese punto la concentración de nitrógeno es independiente de la presión usada. El límite de saturación ocurre cuando la concentración relativa de nitrógeno a carbono es de $x=0.35$. Esto equivale a un porcentaje atómico de 74% carbono y 26% nitrógeno.

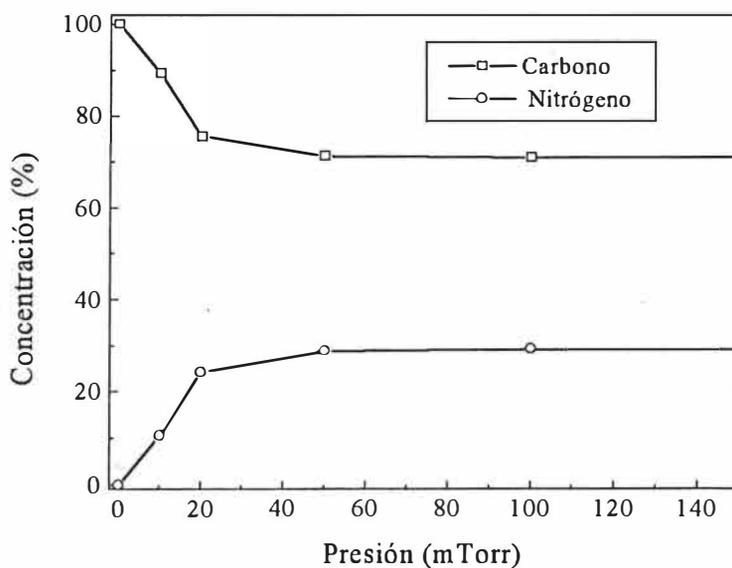


figura 17.- Concentración atómica determinada por XPS como una función de la presión de nitrógeno.

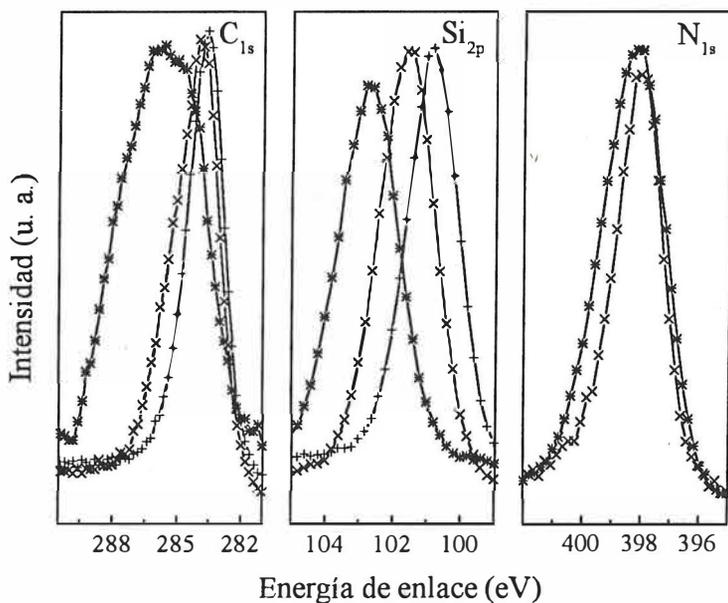


figura 18.- Espectros XPS de alta resolución para depósitos realizados al vacío (+), y en un ambiente de nitrógeno a 10 (x) y 80 mTorr (*).

III.6 Determinación del estado químico.

III.6.1 Carburo de silicio y nitro-carburos de silicio.

En la figura 18 se presentan los análisis de XPS de alta resolución para los depósitos de *SiC* en presencia de N_2 para tres diferentes presiones. Las energías de amarre para C_{1s} y Si_{2p} , del depósito crecido a 4×10^{-8} Torr se encontraron en 283.6 y 100.8 eV, respectivamente. Las energías de amarre de N_{1s} , C_{1s} , y Si_{2p} para el depósito realizado a $p_{N_2}=10$ mTorr fueron detectadas a 398.1, 284.2 y 101.6 eV, respectivamente. Para el depósito realizado a $p_{N_2}=80$ mTorr los picos N_{1s} , C_{1s} y Si_{2p} , se encontraron a 398.2, 285.9 y 102.8 eV, respectivamente.

La composición real del depósito se puede inferir haciendo la deconvolución de los espectros XPS. Esta deconvolución se realizó para las transiciones C_{1s} y Si_{2p} del depósito realizado a $p_{N_2}=80$ mTorr, mostrando que existe una contribución de más de un pico. La figura 19 muestra que el pico C_{1s} es muy asimétrico y ancho, revelando la presencia de al menos tres distintos enlaces del carbono. Los picos fueron determinados en 284.1, 286.0 y 287.7 eV, los cuales corresponden a los valores reportados para enlaces C-C, C-N y C-O, respectivamente. La superposición de esos tres picos ajusta adecuadamente a los datos experimentales para el C_{1s} , como puede observarse en la figura 19. A pesar de que el pico Si_{2p} no es significativamente tan ancho como el del C_{1s} , puede notarse que al menos está compuesto de dos enlaces distintos. Suponiendo solo dos enlaces distintos, sus contribuciones fueron encontradas a 102.6 y 103.7 eV, los cuales corresponden a enlaces Si-N y Si-O, respectivamente, de acuerdo a los reportado. La superposición de estas

contribuciones ajusta bien a los datos adquiridos para el Si_{2p} . La diferencia en energías para la transiciones Si_{2p} y N_{1s} para este depósito resultó ser $295.4 eV$, la cual es $0.4 eV$ menor que el valor típico encontrado para Si_3N_4 (Gómez *et al*, 1996). Esto es indicativo de que no solamente se están formando enlaces $Si-N$, sino que además la diferencia de $0.4 eV$ en ΔE_B indica que la ionicidad es distinta a la que presenta el Si_3N_4 .

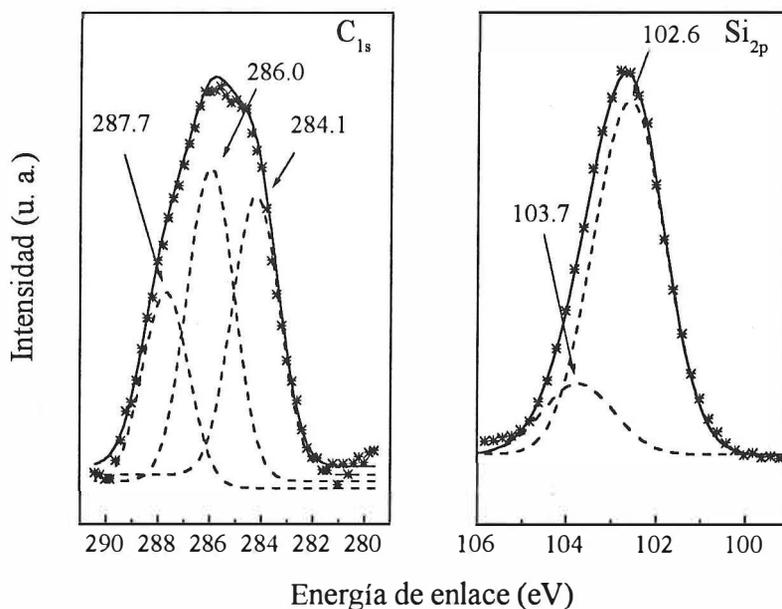


figura 19.- Deconvolución de las transiciones C_{1s} y Si_{2p} del depósito realizado a $p_{N_2}=80 mTorr$. Los picos deconvolucionados son mostrados como líneas punteadas, mientras sus picos correspondientes como líneas continuas.

III.6.2 Nitruro de carbono.

Los espectros de alta resolución XPS para la ablación de grafito, en presencia de $100 mTorr$ de N_2 , se muestran en la figura 20. La transición $1s$ del nitrógeno muestra al menos tres contribuciones que han sido observadas por varios autores para películas preparadas por

diversos medios y etiquetadas como γ , β y α (Gouzman, *et. al.*, 1994). Las energías encontradas fueron 398.3 eV , 400.8 eV y 402.8 eV para γ , β y α , respectivamente. La presencia de estas tres contribuciones resultó ser independiente de la presión de nitrógeno utilizada, siendo la proporción entre ellas constante. El pico C_{1s} mostró la presencia de al menos tres contribuciones, estas han sido identificadas como diferencias en el estado de hibridación para carbono amorfo por algunos autores (Jackson y Nuzzo, 1995).

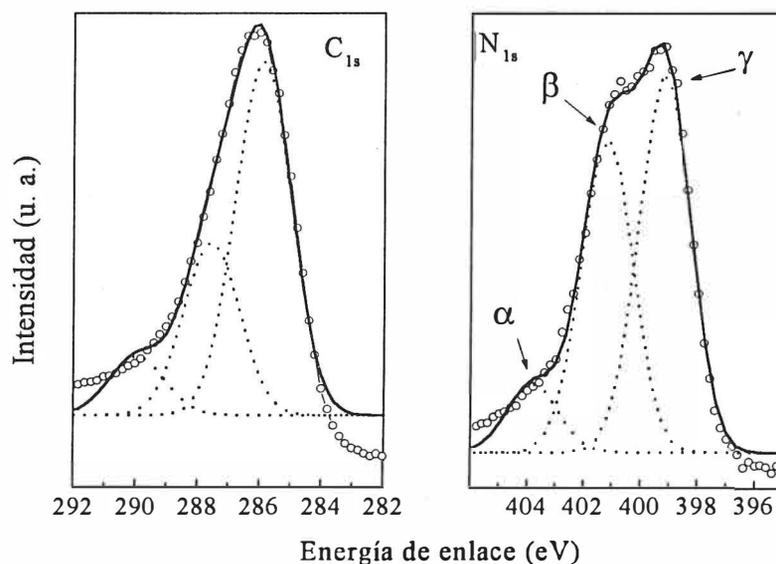


figura 20.- Deconvolución de los espectros XPS de alta resolución para la ablación de grafito a 100 mTorr de N_2 .

Dada la posibilidad de que se estuviera formando la esperada fase del $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, como ha sido reportado por algunos autores a partir de obtener espectros XPS como los anteriores, se procedió a someter varias muestras típicas a un tratamiento térmico en el intervalo de temperatura ambiente hasta $900 \text{ }^\circ\text{C}$. La figura 21 muestra la evolución *in-situ* del espectro

XPS a medida que se incrementa la temperatura para un depósito realizado a 100 mTorr de N_2 . Se muestran las curvas obtenidas a temperatura ambiente, 400 , 500 , 750 y $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Debido al cambio en la intensidad como función de la temperatura, las curvas fueron normalizadas integrando el área bajo la transición C_{1s} y tomándolo como factor constante. Se puede apreciar que a medida que se incrementa la temperatura la concentración de nitrógeno en la película disminuye. La relación de las concentraciones de nitrógeno a carbono se muestra en la figura 22, como una función de la temperatura de recocido. Un ajuste simple revela que la dependencia de la concentración con respecto a la temperatura sigue un decaimiento exponencial. Esto mismo es posible apreciarlo en la figura 21, donde se observa que la contribución γ al pico N_{1s} decae más rápidamente que la contribución β . La relación de las contribuciones N_γ y N_β se ha graficado en la figura 23, observando también una relación exponencial con la temperatura, semejante a la figura 22.

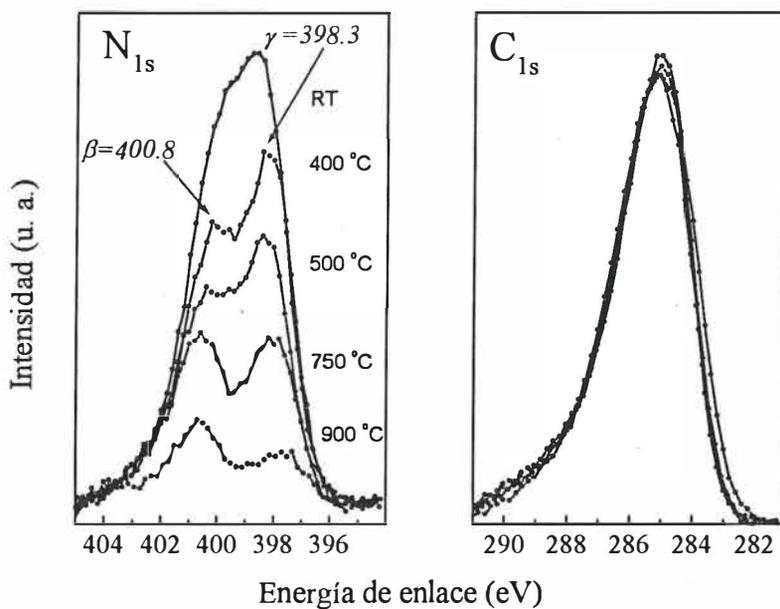


figura 21. – Evolución del espectro XPS para una muestra depositada a 100 mTorr de N_2 como resultado de la temperatura de recocido desde $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $T=900 \text{ }^\circ\text{C}$.

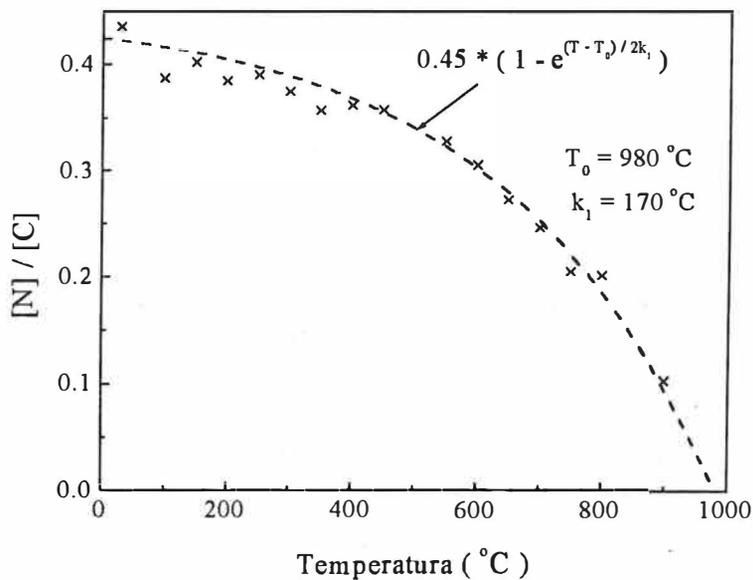


figura 22. – Relación de las concentraciones de nitrógeno a carbono como una función de la temperatura determinada por espectroscopía XPS.

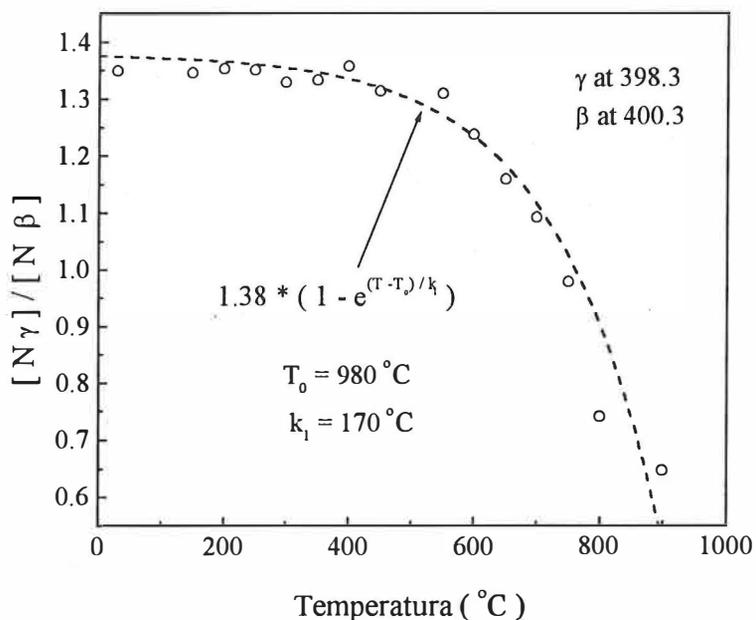


figura 23. – Relación de las contribuciones β y γ determinadas para el pico de nitrógeno 1s.

La figura 24 muestra los espectros Auger antes y después del proceso de recocido para la muestra crecida a 100 mTorr de N_2 . La primera característica importante es la disminución de la concentración de nitrógeno, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por XPS. Es importante notar el cambio que ha sufrido la forma del pico Auger del carbono, lo cual indica una notable variación en la estructura electrónica del material. La figura 25 muestra los correspondientes espectros EELS de la misma muestra. Se observa un pico ancho a 23 eV antes y después del recocido, que es característico de especies de carbono amorfo y se asignan a la frecuencia de resonancia de los electrones $\sigma + \pi$. Después de recocido se observa una transición a 4.7 eV la cual se asocia a transiciones $\pi - \pi^*$ (Rossi, *et. al.* 1994).

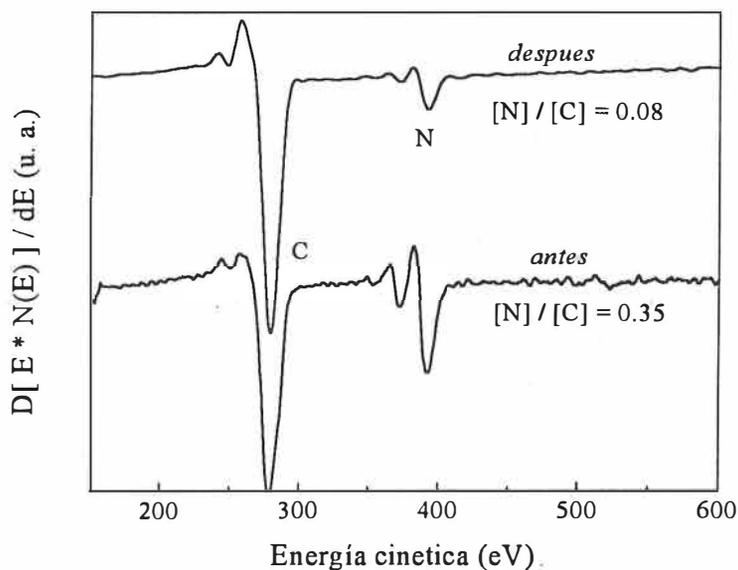


figura 24. – Espectro AES que muestra la diferencia antes y después del proceso de recocido para la muestra depositada a $p_{N_2} = 100 \text{ mTorr}$.

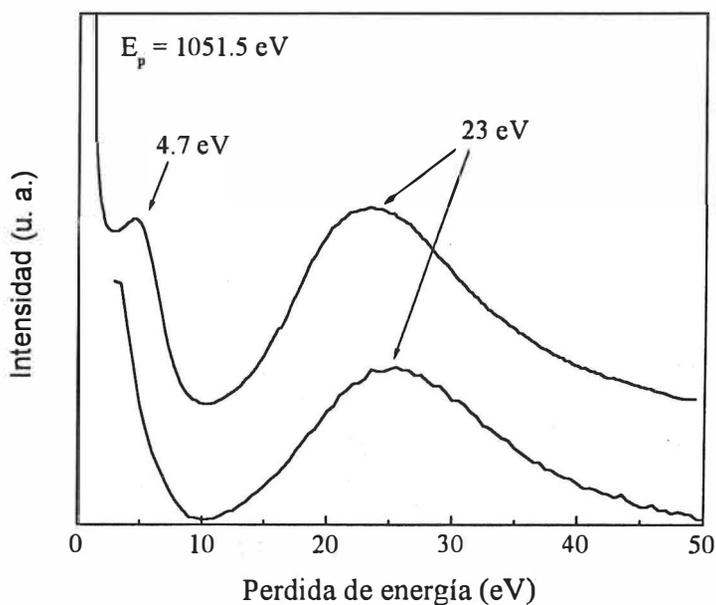


figura 25. – Espectros EELS para la película depositada a $p_{N_2} = 100 \text{ mTorr}$ (curva inferior) y la misma película después del tratamiento térmico a 900°C (curva superior).

IV. DISCUSIÓN

Fueron varios los efectos observados al introducir gases, reactivos o no reactivos, en el transcurso de los crecimientos presentados en este trabajo. Se apreciaron notables efectos sobre la uniformidad, tasa de depósito, fracción volumétrica, estequiometría y compactación en los materiales procesados.

Como se mencionó en la sección de resultados, la uniformidad en espesor se ve afectada según sean los depósitos hechos al vacío o en la presencia de un gas, siendo menos uniformes los correspondientes al vacío. Esto queda patente en la aparición de anillos de distinta coloración en las películas (anillos de interferencia), los cuales desaparecen al realizarse los depósitos a presiones mayores a 1 mTorr . Esta es una indicación que la distribución angular de las especies de la pluma se ve afectada por la presencia del gas ambiental, siendo menos aguda que para los depósitos realizados al vacío. Algunos modelos teóricos desarrollados para tratar de explicar el transporte del material del blanco al sustrato en vacío (Roger Kelly, 1992; Rajiv Singh y Narayan J., 1990), indican que después del pulso del láser se forma en la superficie del blanco una fase de vapor de alta densidad. Este sigue un proceso de expansión adiabática inestable, para termalizarse después de cierto número de colisiones, formando una expansión adiabática estable. Después de una corta distancia de viaje, la densidad de partículas ha disminuido tanto que estas se desplazan en un vuelo libre con muy poca probabilidad de colisión. En cambio, al introducirse gas en la cámara de crecimiento la probabilidad de que exista colisión entre las partículas de la pluma con las moléculas del gas de fondo se incrementa, no permitiendo que se establezca el vuelo

libre, siendo ahora la distribución angular función del producto pd , donde p es la presión del gas ambiental y d es la distancia blanco-sustrato. De esta forma, la introducción intencional de gas en la cámara cambia radicalmente la distribución angular de las especies de la pluma y; por lo tanto, mejora la uniformidad de los depósitos.

Esto mismo explica el hecho de que la tasa de depósito se ve reducida al realizarse la ablación en la presencia de gases. Cuando el pulso llega a la superficie del blanco, una gran cantidad de partículas fotoevaporadas son emitidas y gracias a su distribución angular aguda, la mayor parte de ellas logran llegar a la superficie del sustrato. Sin embargo al realizarse el depósito en presencia de gas, la dispersión provoca que muchas de las partículas no arriben al sustrato y sean estas depositadas en las paredes de la cámara o bien, atrapadas por el sistema de bombeo y expulsadas.

La concentración atómica fue determinada por las espectroscopías Auger y XPS, como se muestra en las figuras 4 y 5, como una función del número de pulsos para capas ultra finas de carbono sobre silicio. El espesor se obtuvo de un ajuste a datos experimentales siguiendo el procedimiento descrito en la sección anterior. No se observaron desviaciones del comportamiento exponencial, y esto confirma que existe una relación lineal entre el espesor y el número de pulsos. Significa también, que en el área de análisis el crecimiento es constante. A simple vista puede parecer que ambos resultados son incongruentes, dado que la concentración determinada por Auger para dos pulsos es $X_c = X_{si} = 0.5$, como se observa de la figura 5, pero esta misma concentración se da para aproximadamente 11 pulsos en el caso XPS, figura 4. Esto se debe al hecho que los electrones fotoemitidos de nivel Si_{2p}

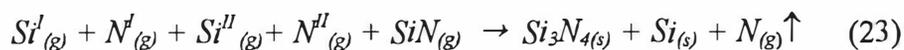
($E_k = 1385 \text{ eV}$) tienen una energía cinética mayor que los electrones liberados de la transición Si_{LVV} ($E_k = 92 \text{ eV}$). Como consecuencia, la trayectoria libre media inelástica para los electrones con energías $E_{k_{Si}}(2p)$ y $E_{k_{Si}}(LVV)$ moviéndose en la sobrecapa de carbono es de $\lambda_{sc}(2p) = 34.7 \text{ \AA}$ y $\lambda_{sc}(LVV) = 6.1 \text{ \AA}$. Esta diferencia explica porque para la señal de silicio los electrones fotoemitidos son mas persistentes que los electrones Auger. En este caso la espectroscopía Auger es mas superficial que la espectroscopía XPS. Utilizando este método es posible correlacionar el espesor con el número de pulsos del láser con resolución de fracción de monocapa. En los ajustes mostrados se obtuvo que cada disparo de láser a una energía de 400 mJ por pulso da un crecimiento de 2.04 \AA , lo que corresponde aproximadamente a una monocapa para grafito. Es decir, en el crecimiento de carbono sobre silicio se tiene control sobre el espesor del orden de la monocapa, lo cual es difícil de conseguir por otras técnicas de depósito.

En cuanto a la estequiometría, al realizarse la ablación de nitruro de silicio y carburo de silicio al vacío, figuras 10 y 15, se observó que el material resultante tiene una composición estequiométrica desviada al correspondiente blanco, resultando deficientes en el componente más ligero (nitrógeno para el nitruro de silicio y carbono para el carburo de silicio). Es un hecho bien conocido que la evaporación térmica normal es no congruente; es decir, existe la evaporación preferencial de uno de los componentes, por lo que los materiales depositados utilizando este principio físico tienden a ser no estequiométricos. Por otro lado, la evaporación debida al régimen térmico transiente se creyó al inicio que daba como resultado materiales con una reproducción adecuada del material del blanco, debido a

que tiende a desprender moléculas o cúmulos. Sin embargo los resultados obtenidos recientemente (ver por ejemplo: Fejfar A. *et-al*, 1995) y los aquí presentados no confirman esta hipótesis.

Al realizarse la ablación de nitruro de silicio en ambientes gaseosos se observó que el material obtenido en nitrógeno y en un gas no reactivo es el mismo, según quedó evidenciado por el hecho que la respuesta dieléctrica y estequiometría son semejantes (figuras 6, 7 y 8). Este es uno de los resultados novedosos de este experimento, dado que es de esperarse que la presencia de nitrógeno en el proceso de ablación corrija la estequiometría, ya que la disociación provocada por la interacción láser-blanco puede ser compensada por el nitrógeno presente en la cámara de crecimiento. Sin embargo, esto no explica porque la estequiometría se ve mejorada en la presencia de un gas no reactivo, como ocurrió al usar argón o helio. Otra evidencia que arrojan los resultados es que la presión crítica para obtener la estequiometría ideal es función de la masa molecular del gas de fondo. Esta última pista sugiere que parte del mecanismo por el que se da el cambio estequiométrico tiene que ver de nuevo con las colisiones elásticas de las especies de la pluma con el gas de fondo. Considerando únicamente el caso no reactivo, entonces el único efecto trascendente es la transferencia de *momentum* de las partículas fotoevaporadas a las moléculas del gas ambiental. El efecto neto es la reducción de la energía por partícula que arriba a la superficie del sustrato. Por otra parte, si se considera el caso reactivo, entonces se suma otro posible mecanismo que contribuye a la modificación estequiométrica, ya que existe la probabilidad de que las colisiones inelásticas produzcan ionización de las moléculas

del nitrógeno ambiental. Estudios previos por espectroscopía óptica de absorción en infrarrojo (Fogarassy E. *et-al*, 1994), muestran que la ablación de un blanco de nitruro de silicio al vacío produce líneas de absorción correspondientes a silicio y nitrógeno neutros y con ionización simple, así como transiciones atribuibles al sistema SiN_x . Esto último indica que el pulso de láser promueve la descomposición del material original y el transporte se da en forma compleja. Por lo tanto, la recuperación del material original se debe a reacciones que pueden ocurrir (1) en la fase gaseosa y, (2) en la superficie del sustrato. La evidencia muestra que en el nitruro de silicio el nitrógeno es el elemento desincorporado, formándose una película de nitruro de silicio estequiométrico con regiones sub-nanométricas de silicio policristalino y amorfo (Samano E. C. *et-al*, 1998). Así, bajo este esquema la reacción es:



Donde Si^I , N^I , Si^{II} y N^{II} simbolizan silicio y nitrógeno neutro y simplemente ionizado, respectivamente. $N_{(g)}\uparrow$ simboliza el nitrógeno que se pierde en forma gaseosa, dejando una película deficiente de este elemento. Para el caso no reactivo la posibilidad de que esta reacción se dé en la fase gaseosa es muy baja, ya que el número de moléculas del gas ambiental sobrepasa en gran medida a las moléculas del nitrógeno, por lo que en este caso las reacciones superficiales deben ser el mecanismo dominante para la recuperación estequiométrica. Como se dijo anteriormente, el efecto neto de la introducción de gas en la cámara de crecimiento es disminuir la energía cinética o *momentum* de las partículas que arriban a la superficie del sustrato, por lo que esto sugiere que el exceso de *momentum* al incidir en la superficie del sustrato sea el mecanismo causante de la desincorporación de

nitrógeno. Esto puede ocurrir de dos maneras. La primera por un proceso de erosión, donde las nuevas partículas que llegan a la superficie posean la suficiente energía para disociar las moléculas de la capa crecida y haciendo un efecto de erosión preferencial al elemento nitrógeno. La segunda, por el hecho de que las partículas posean una energía tan alta, que al colisionar con la superficie (masa infinita) se produzca un choque elástico con un retroceso instantáneo, no dando tiempo a que pueda ocurrir la reacción superficial entre silicio y nitrógeno. Ninguna de esta dos hipótesis puede ser confirmada o negada por la evidencia que se presenta, por lo el asunto queda abierto para una investigación posterior. En contraste, en el caso reactivo, la suma del efecto provocado por la excitación del gas ambiental, el cual al incidir sobre la superficie puede reaccionar con el silicio libre superficial produce que el efecto de compensación de la estequiometría ocurra más pronto y eficientemente que al realizarse en ambiente no reactivo.

Por otra parte, al excederse la presión límite para la ocurrencia de la estequiometría ideal, la acumulación excesiva de gas arrastrado por la pluma hacia la película provoca la aparición de porosidad y descompactación de la capa por la erosión generada.

Por lo tanto, la posibilidad de utilizar la ablación láser reactiva para corregir la desviación estequiométrica originada por la evaporación no congruente de PLD quedó evidenciada en el párrafo anterior. Esto es debido a la capacidad de ionización de los choques altamente energéticos de las partículas expelidas con el gas de fondo. Este mismo hecho puede ser usado para lograr la incorporación de un nuevo elemento en el material a depositar, dando con ello origen a la formación de una nueva aleación. Esta hipótesis ha sido confirmada con

éxito por algunos autores (Fogarassy E., 1994; Gómez F. *et-al*, 1996). En las figuras 16 y 17, se observa que al realizar la ablación en la presencia de un ambiente reactivo, el elemento gaseoso se incorpora en el depósito, formando un material con composición diferente al blanco precursor, según fue determinado por XPS y Auger. Los resultados mostrados en las figuras 13 y 16 corresponden a un experimento donde se procedió a realizar la ablación de un blanco de carburo de silicio en presencia de nitrógeno molecular. Los trayectorias elipsométricas mostradas en la figura 13, así como las correspondientes respuestas espectrales no pudieron ser modeladas utilizando la aproximación del medio efectiva considerando mezclas de materiales conocidos, por lo que se presupone puede tratarse de un nuevo material. Para descartar la posibilidad de que el nitrógeno estuviera simplemente embebido en la matriz de carburo de silicio formando una mezcla, se procedió a analizar el material depositado resultante por XPS para determinar el estado químico de los elementos. Estos resultados son los correspondiente a la figura 16. La Tabla II resume las energías detectadas para los distintos elementos bajo las diferentes condiciones de depósito usadas. A modo de comparación, se anexan los valores reportados para varios elementos en estado puro que pudieran encontrarse en la aleación. Como se mencionó anteriormente, el oxígeno es un elemento no deseado que se atribuye a la humedad residual en las líneas de introducción de gases a la cámara de reacción. Dado lo anterior, en estos experimentos se presupone que se incorpora como óxido de silicio, y se le asigna una energía de 532.5 eV al nivel O_{1s} . Esta transición se usa como el nivel de referencia para las demás energías cinéticas. Para el deposito realizado a $4 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ las energías de amarre

para C_{1s} y Si_{2p} se encontraron en 283.6 y 100.8 eV, respectivamente, los cuales son atribuidos a la formación de carburo de silicio (Belton D. y Schmieg, 1990). Igualmente, los depósitos realizados a 30 mTorr de Ar tienen energías de 283.3 y 100.5 eV los cuales son 0.3 eV menores que los crecidos al vacío. Esto es una indicación que existe efecto de carga, y que de nuevo se trata de carburo de silicio. Cuando los depósitos son hechos en presencia de nitrógeno, a medida que la presión se eleva, observamos que las energías de las transiciones N_{1s} , C_{1s} , y Si_{2p} se incrementan. Observando los valores de la transición N_{1s} para todas las condiciones de depósito, Tabla II, se concluye que este elemento no se encuentra embebido en forma molecular como N_2 , ya que en ese caso le correspondería un valor de 404 eV, en lugar de los 398 eV medidos. El corrimiento de energía encontrados para las transiciones C_{1s} y el Si_{2p} comparadas a las realizadas en vacío indica que existe un cambio en la ionicidad del compuesto, y que el nitrógeno empieza a ser parte de la estructura electrónica del material. Los valores de los semianchos de los picos (FWHM) se hicieron significativamente más grandes a 80 mTorr, comparados con los de 10 mTorr, creciendo de 1.8 a 2.6 eV para el pico N_{1s} , de 2.2 a 5.0 eV para el C_{1s} y de 2.0 a 2.6 eV para el Si_{2p} . El corrimiento y el ensanchamiento de las transiciones de la figura 18 es una clara indicación que el depósito no es ya SiC, sino un material complejo que se ha formado al incorporarse nitrógeno.

Tabla II.- Energías de amarre de diferentes niveles como fueron determinados por XPS del crecimiento de SiC y SiC_xN_y , a diferentes presiones de Ar y N_2 , comparados a valores reportados en la literatura.

	Si_{2p}	C_{1s}	N_{1s}	O_{1s}
Si tipo n (**)	99.3	-	-	-
C grafito (**)	-	284.5	-	-
C diamante(****)	-	284.8	-	-
SiC (***)	100.5	283.4	-	-
Si_3N_4 (**)	101.8	-	397.4	-
N_2 Fisisorbido en grafito(****)	-	-	404	-
SiO_2 (3)	103.3	-	-	532.5
SiC - 30 mTorr Ar	100.5	283.3	-	532.5
Vacio	100.8	283.6	-	(*)
$SiCN$ - 5 mTorr N_2	101.5	284.1	398.1	532.5
- 10 mTorr N_2	101.5	284.1	398.1	532.5
- 30 mTorr N_2	102.1	284.9	398.3	532.5
- 80 mTorr N_2	102.3	285.9	398.3	532.5

* Medición muy débil o dentro del nivel de ruido.

**Referencia *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer.

*** (David N. *et-al*, 1990)

**** (Gouzman I. *et-al*, 1994)

La composición del depósito se puede deducir haciendo la deconvolución de los espectros XPS. Esta operación se realizó para las transiciones C_{1s} y Si_{2p} del depósito realizado a $p_{N_2}=80$ mTorr, mostrando que existe una contribución de más de un pico. La figura 19 muestra que el pico C_{1s} es muy asimétrico y ancho, revelando la presencia de al menos tres distintos enlaces del carbono. Los picos fueron determinados en 284.1, 286.0 y 287.7 eV, los cuales corresponden adecuadamente a los valores reportados para enlaces C-C, C-N y C-O, respectivamente (Gómez, F.J., 1996). La superposición de esos tres picos ajusta adecuadamente a los datos experimentales para el C_{1s} , como puede observarse en la

figura 19. A pesar de que el pico Si_{2p} no es significativamente tan ancho como el del C_{1s} , puede notarse que al menos está compuesto de dos enlaces distintos. Las contribuciones fueron encontradas a 102.6 y 103.7 eV, los cuales corresponden a enlaces $Si-N$ y $Si-O$, respectivamente, de acuerdo a los reportado. La superposición de estas contribuciones ajusta bien a los datos adquiridos para el Si_{2p} . La diferencia en energías para la transiciones Si_{2p} y N_{1s} para este depósito resultó ser 295.4 eV, la cual es 0.4 eV menor que el valor típico encontrado para Si_3N_4 (Gómez F. J. *et-al*, 1996). Esto es indicativo de que no solamente se están formando enlaces $Si-N$, sino que además la diferencia de 0.4 eV en ΔE_B indica que la ionicidad es distinta a la que presenta el Si_3N_4 . De la tendencia mostrada en la figura 16, se estima que la formula estequiométrica de este material estará dada por: $SiCN_2$; con formación de enlaces entre $C-N$, $Si-N$ y $C-C$. Dado lo anterior, se concluye que el nitrógeno forma parte de la estructura electrónica del material y que por lo tanto se trata de la formación de una nueva aleación.

La formación de enlaces $C-N$, que ha quedado demostrado existe para el compuesto anterior, es un resultado prometedor considerando que según la propuesta de Cohen (ver capítulo I), es un enlace de gran resistencia mecánica dada su corta distancia y carácter covalente. Por lo tanto, su presencia hace suponer podría tratarse de un material de alta dureza. Dado lo anterior, es posible que por ablación láser reactiva utilizando un blanco precursor de grafito en la presencia de un ambiente de nitrógeno molecular, dé como resultado la formación de enlaces tipo $\beta-C_3N_4$ propuesto (Liu A. Y., y Cohen M. L., 1990), donde el carbono se enlaza con hibridación sp_3 y el nitrógeno con hibridación sp_2 . Los

resultados mostrados en la figura 17 corresponden a un experimento de este tipo, donde se procedió a fotoevaporar grafito en presencia de un ambiente de nitrógeno a distintas presiones, desde alto vacío hasta 200 mTorr . De la figura se observa que se llegó a un límite para la incorporación de nitrógeno, dado por la fórmula estequiométrica: $CN_{0.3}$. Este valor concuerda con lo obtenido por varios autores utilizando diversas técnicas de depósito (Fernández *et-al*, 1996; Hellgren *et-al*, 1999), y que se ha supuesto es el límite superior de incorporación de nitrógeno en carbono (Weich *et-al*, 1997). Sin embargo, está lejano a la estequiometría ideal de $CN_{4/3}$. Weich en su estudio menciona que anterior a la sugerencia de Cohen, algunos investigadores habían sintetizado películas con estequiometrías $CN_{x=1}$. Sin embargo en este caso el material fue identificado como un paracianógeno, una forma polimerizada del cianuro que no exhibía ninguna de las propiedades de baja compresibilidad predichas por Cohen.

La figura 20 corresponde a los análisis XPS de alta resolución para un depósito realizado a 100 mTorr de N_2 . De ella resulta obvio que las transiciones N_{1s} y C_{1s} contienen más de un pico. Después de realizada la deconvolución adecuada, se advierte que la transición $1s$ del nitrógeno consiste en tres contribuciones principales. Estas han sido observadas por varios autores (Souto *et al.*, 1998; Gouzman *et-al*, 1994; Hellgren *et-al*, 1999; Rossi *et-al*, 1994) para películas preparadas por diversos medios y etiquetadas como α , β y γ por Gouzman. Las energías fueron encontradas a 402.8 eV , 400.8 eV y 398.3 eV para γ , β y α , respectivamente, de acuerdo a lo que ha sido reportado. La presencia de estas tres contribuciones resultó ser independiente de la presión de nitrógeno utilizada, siendo la

proporción entre ellas constante. La medida del nivel $1s$ para el nitrógeno embebido físicamente en la superficie del grafito es de 404 eV (ver Tabla II). Esta energía de amarre corresponde a un enlace covalente no polar con transferencia de carga nula. Las energías de amarre de los picos α , β , y γ sugieren tres diferentes grados de ionicidad de los átomos de nitrógeno presentes en la película. El estado γ se asocia a un enlace con mayor transferencia de carga que los estados α , y β , siendo el estado α el más neutro, pero con una menor población. Se ha sugerido que el estado β está relacionado a un enlace carbono-nitrógeno casi no polarizado, por lo cual se espera que esté presente en un compuesto covalente tipo $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ (Gouzman *et al.*, 1994). Otras interpretaciones muy parecidas a la dada por Gouzman (Sjostrom *et al.*, 1996; Hartmann *et al.*, 1997), asocian la contribución γ con nitrógeno enlazado a carbono con hibridación sp_3 , y la β a carbono con hibridación sp_2 . Sin embargo, otros autores (Rossi. *et al.*, 1994) asocian el pico β con la formación del triple enlace ($\text{N}\equiv\text{C}$, nitrilo) y el pico γ con la formación del doble enlace ($\text{N}=\text{C}$, amino). Un cálculo *ab-initio* de dinámica molecular (Weich *et al.*, 1997) en donde se consideran varias densidades y contenidos de nitrógeno y, concluye que la interpretación correcta de los picos XPS es la dada por Rossi. Weich encontró que existe una tendencia sistemática hacia la descoordinación en las películas de alta densidad, contraviniendo con esto la posibilidad de una síntesis exitosa de la fase $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$. El material que tiene una mayor probabilidad de formación es cierto tipo de cianogeno polimerizado. Mas recientemente (Souto *et al.* 1998) ha publicado un trabajo con cálculos *ab-initio* donde se consideran distintas posibilidades de enlaces carbono nitrógeno, comparándolos con los niveles para nitrógeno $1s$ reportados. En

este trabajo se concluye que la existencia de las contribuciones β , y γ corresponden a dos fases bien definidas en el material. Donde la contribución γ tiene que ver con nitrógeno en una configuración parecida a la encontrada en el β - Si_3N_4 , mientras la contribución β se asigna a nitrógenos en sitios sustitucionales en una configuración grafitica sp_2 . Dada la discusión anterior, la asignación de los niveles α , β , y γ es aún un tema debatible, por lo que no es posible concluir de las medidas XPS el tipo de material del que se trata. Sin embargo, con el propósito de tratar de dilucidar el tipo de material depositado, se realizó un tratamiento térmico para seguir *in-situ* la evolución del material. En la figura 21 se muestra como cambian los espectros XPS para las transiciones N_{1s} y C_{1s} como una función de la temperatura. Las figuras 21 y 22 muestran la evolución de las contribuciones β , y γ . A temperatura ambiente la transición γ es la de mayor intensidad. A 750 °C ambas son aproximadamente iguales, pero a medida que la temperatura se aproxima a 900 °C la contribución de β llega a ser la parte dominante. La relación de estas intensidades esta graficada en la figura 23, mientras que la figura 22 muestra que la relación de áreas de la señal de nitrógeno a carbono decae, es decir, a medida que el material se calienta pierde gradualmente su contenido de nitrógeno. Este nitrógeno se evapora hacia la cámara. De la figura 23 se observa que la transición γ decae más rápido que la transición β para un incremento dado de temperatura. El hecho que la transición β sea mas persistente que la transición γ indica que a la segunda le corresponde un estado ligado mas débil que el estado que da origen a la primera. Esto está en concordancia aparente con la discusiones dadas (Souto *et. al.* 1998; Gouzman *et al.* 1994; Sjostrom *et. al.* 1996; Hartmann *et. al.* 1997). Sin

embargo, el hecho que el material pierda casi totalmente su contenido de nitrógeno (a mayor temperatura la pérdida sería total, según la tendencia mostrada en la figura 22), indican que no se trata de un material de características refractarias, como es de esperarse en los compuestos de baja compresibilidad. Resultados de TDS (no mostrados) comprueban que el material se descompone en forma compleja. Se detectaron masas moleculares que pueden ser asignadas a compuestos tipo cianuros y a sus posibles productos al reaccionar con los gases residuales en la cámara de análisis.

Los espectros Auger mostrados en la figura 24 confirman los resultados obtenidos por medio de XPS. El espectro correspondiente a la película tal cual se sintetizó muestra un alto contenido de nitrógeno, además el ruido de fondo que se observa es típico de muestras aislantes. Después de haber sido sometida al tratamiento térmico se nota que la concentración de nitrógeno ha disminuido a una concentración mínima. Además, la característica Auger después del tratamiento puede ser asignada a carbono amorfo (Hass *et al.*, 1972).

La figura 25 muestra los espectros de pérdidas de energía para la misma muestra sin tratamiento térmico y después de haber sido sometida al recocido a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. El espectro tomado a temperatura ambiente muestra un pico de plasmón a 23 eV. Este pico es similar al obtenido para carbono amorfo y se asocia a las oscilaciones π - σ , característico de carbono con predominancia de enlaces sp_2 (Rossi F. *et-al.*, 1994). Después de haber sometido la muestra al tratamiento térmico, se observa de una forma muy notable una transición a 4.7 eV, que en la película sin tratamiento parece ser solo un hombro. Este pico parece ser el

equivalente a las resonancias $\pi-\pi^*$ presentes en el grafito HOPG a 6 eV y que han sido medidas en cadenas poliméricas de carbono a valores por debajo de los 5 eV .

De los resultados mostrados por XPS, Auger, EELS y TDS se concluye que el material que se ha formado no tiene nada que ver con las fases de baja compresibilidad como el $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, sino que corresponde a materiales con enlaces como los indicados por Rossi y Weich. El nitrógeno y el carbono se han unido con enlaces como los encontrados en los cianuros ($\text{N}\equiv\text{C}$). El material que resulta después del recocido es carbono amorfo

A pesar de que no ha sido posible la síntesis de las fases de alta dureza de los nitruros de carbono, algunos autores mencionan que las películas subestequiométricas como las obtenidas en este trabajo, han encontrado aplicaciones tecnológicas tales como recubrimientos protectivos y de baja fricción en los discos de grabado magnéticos (Veprek, 1999). Con el fin de proporcionar una alta densidad de grabado, el espesor del recubrimiento en los discos debe ser del orden de 10 nm . La dureza de las películas de CN_x con contenido de nitrógeno de 10 al 30% es menor a 30 GPa . Esto sin embargo, es mayor que la dureza de las películas de carbono hidrogenado ($\alpha\text{-C:H}$, $H_v\sim 7\text{-}15\text{ GPa}$ típicamente) que se usan actualmente como recubrimiento de discos magnéticos. Además de tener una mayor dureza, estas sobrecapas tienen buena resistencia al deslizamiento, bajo desgaste y estabilidad química. Por lo tanto, para esta aplicación el CN_x muestra propiedades superiores a las del $\alpha\text{-C:H}$

V. CONCLUSIONES

Este trabajo muestra la posibilidad de modificar y controlar la estequiometría de los materiales depositados por ablación láser introduciendo intencionalmente gases reactivos y no reactivos en la cámara de crecimiento durante el depósito. A pesar de que es posible lograr este mismo efecto por medio de otras técnicas de depósito, ésta resulta ser especialmente poderosa cuando se desea el crecimiento de capas ultra finas, ya que permite controlar el espesor en fracciones de monocapa, como ya se ha demostrado aquí.

La utilización de esta técnica de crecimiento junto con el análisis elipsométrico en tiempo real e *in-situ* resulta ser trascendente, ya que permite el conocimiento simultáneo del tipo de material depositado, espesor, fracción volumétrica y propiedades ópticas. Por otro lado, el uso de las espectroscopías electrónicas nos permite averiguar la posibilidad de depositar fracciones de monocapa de forma muy precisa, así como el estado químico de sus constituyentes. El uso de la información dada por las técnicas anteriores nos ha permitido inferir algunos de los mecanismos que se llevan a cabo en el proceso de ablación láser.

El proceso por el que se consigue el control de la estequiometría al introducir un gas no reactivo, es por medio del intercambio de *momentum* entre las especies que han sido aceleradas al producirse el plasma por la ablación y las moléculas del gas ambiente. Este mecanismo favorece que la energía de las especies que arriban a la superficie del sustrato sea la adecuada para permitir una recombinación eficiente. Este efecto amortiguador es función de las masas moleculares y de la probabilidad de que ocurra una colisión y consecuentemente, de la presión de los gases introducidos. Se observó una relación

directamente proporcional entre el contenido de la especie gaseosa en las películas y la presión hasta un valor crítico. El valor de la presión crítica depende de la masa de la molécula.

Por otra parte, la introducción de un gas reactivo, además de provocar el efecto amortiguador, promueve un proceso de reacción entre las especies de la pluma con el gas. Este efecto fue observado para el depósito de nitruro de silicio en ambiente de nitrógeno, donde la compensación estequiométrica resultó ser más eficiente el caso reactivo que en el no reactivo. Esto se debe a que con las energías cinéticas alcanzadas por las partículas producidas en el proceso de ablación, es posible ionizar las moléculas del gas de fondo y con esto promover las reacciones en fase gaseosa. Esto explica el hecho de que la presión de argón tenga que ser mayor que la presión de nitrógeno para lograr la estequiometría ideal, siendo ambas masas moleculares equivalentes.

Otro efecto logrado al introducir gases en la cámara de crecimiento, es el aumento de la dispersión angular de la especie erosionadas del blanco. Esto tiene una parte negativa, y es que a mayor presión disminuye la tasa de depósito. Por otro lado, tiene su parte positiva y es que la uniformidad conseguida en las películas de esta forma sea mayor.

Se encontró que existe una presión límite para la modificación de la estequiometría. Si se excede de este límite, el efecto del gas de fondo sobre el material es el aumento en la descompactación, incrementando el porcentaje de poros en la película.

En este trabajo se consiguió la producción de una aleación con estequiometría dada por SiC_xN_y , ($x=1$, $y=2$) a partir de la ablación de un blanco de SiC en presencia de N_2 . El

control de la incorporación de nitrógeno es concebible variando la presión de N_2 dentro de la cámara de crecimiento. En el caso de la ablación de grafito en presencia de nitrógeno, se logró formar un compuesto con estequiometría CN_x ($x < 0.3$), donde x es función de la presión de nitrógeno. No obstante, dado que el efecto amortiguador del gas dentro de la cámara tiende a termalizar las especies de la pluma, no fue posible la síntesis de la fase de alta dureza, $\beta-C_3N_4$, por este medio. Un posible mecanismo para obtener este tipo de compuestos es el uso de presiones mucho menores a las utilizadas en el presente trabajo. De esta forma el frenado inducido por el gas de fondo será mucho menor. Sin embargo, para restablecer el efecto sobre la estequiometría debido a la pobre incorporación obtenida en régimen de baja presión, se deberá implementar un mecanismo que entregue las suficientes especies de nitrógeno atómico. Para lograr lo anterior se sugiere el uso de una técnica híbrida de depósito, *i. e.*, por un lado la ablación láser reactiva, y por otro el uso de un cañón de nitrógeno atómico en el que ambos flujos converjan sobre el sustrato. Este es un trabajo de investigación que ya se ha iniciado y que se espera rinda el resultado esperado.

Por todo lo dicho anteriormente, en este trabajo ha quedado plenamente demostrada la viabilidad del uso de PLD reactivo para el control estequiométrico y producción de nuevos materiales.

LITERATURA CITADA

- Ahn C. C. y Krivanek O. L. 1983. EELS ATLAS, A reference guide of electron energy loss spectra covering all stable elements. Gatan Inc. Warrendale, PA. 92 pp.
- Ashby C. I. H. 1991. Laser Driven Etching. En: John L. Vossen y Werner Kern. Thin Films Processes II. Academic Press, Boston. 783-856 p.
- Aspnes D. E. 1982. Optical properties of thin films. Thin Solid Films. 89: 249-262 p.
- Belton D. N., Schmieng S. J. 1990. Electron spectroscopic identification of carbon species formed during diamond growth. J. Vac. Sci. Technol. A 8(3): 2353-2362 p.
- Beneddouch A., Berjoan R., Beche E., Schamm E., Serin V., Carles R., y Hillel R. 1995. SiCN amorphous materials chemical vapour deposited using the Si(CH₃)₄-NH₃-H₂ system. Journal de Physique. 5: 793-800 p.
- Bishop H. E. 1988. Auger electron Spectroscopy. En: J. M. Walls. Methods of surface analysis. Cambridge University Press. Cambridge. 87-126 p.
- Christie A. B. 1988. X-Ray photoelectron spectroscopy. En: J. M. Walls. Methods of surface analysis. Cambridge University Press. Cambridge. 127-168 p.
- Cimalla V., Karagodina K. V., Pezoldt J., y Eichhorn G.. 1995. Growth of thin β -SiC layers by carbonization of Si surface by rapid thermal processing. Mat. Sci. and Eng. B. 29: 170-175 p.
- Cohen M. L. 1985. Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids. Phys.

Rev. B. 32(12): 7988-7991 p.

Cohen M. L. 1994. Predicting properties and new materials. *Solid State Comm.* 92(1-2): 45-52 p.

Fejfar A., Zemek J., Trchová M. 1995. Hydrogen and nitrogen bonding in silicon nitride layers deposited by laser reactive ablation: Infrared and x-ray photoelectron study. *Appl. Phys. Lett.* 67 (22): 3269-3271 p.

Fernández A., Prieto P., Quirós C., Sanz J. M., Martín J. M., Vacher B. 1996. Characterization of carbon nitride thin films prepared by dual ion beam sputtering. *Appl. Phys. Lett.* 69 (6): 764-766 p.

Fogarassy E., Fuchis C., Slaoui A., de Unamuno S., Stoquert J. P., Marine W., Lang B. 1994. Low-Temperature synthesis of silicon oxide, oxynitride, and nitride films by pulsed excimer laser ablation. *J. Appl. Phys.* 76 (5): 2612-2620 p.

Foltyn S. R. 1994. Surface modification of materials by cumulative laser irradiation. En: Douglas B. Chrisey y Graham K. Hubler. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. John Wiley & Sons, Inc., New York. 89-113 p.

Geohegan D. B. 1994. Diagnostic and characteristics of pulsed laser deposition laser plasmas. En: Douglas B. Chrisey y Graham K. Hubler. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. John Wiley & Sons, Inc., New York. 89-113 p.

Geohegan D. B. 1992 Effect of ambient background gases on YBCO plume propagation under film growth conditions: Spectroscopic, ion probe, and fast photographic studies. En Fogarassy E. y Lazare S. *Laser ablation of electronic materials*. European

Materials Research Society Monographs, Volume 4. North Holland, Amsterdam. 73-99 p.

Gómez F. J., Prieto P., Elizalde E., y Piqueras J. 1996. SiCN alloys deposited by electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* 69: 773-775 p.

Gouzman I., Brener R., Hoffman A. 1994. Carbon nitride formation by low-energy nitrogen implantation into graphite. *Thin Solid Films.* 253: 90-94 p.

Haas T. W., Grant J. T., y Dooley G. J. 1972. Chemical effects in auger electron spectroscopy. *J. Appl. Phys.* 43(4): 1853-1860 p.

Haglund R. F. 1998. Mechanisms of laser-induced desorption and ablation. En: Miller J. C. y Haglund R. F. *Laser ablation and desorption.* Academic Press, San Diego. 15-138 p.

Hartmann J., Siemroth P., Schultrich B., Rauschenbach B. 1997. Characterization of carbon nitride produced by high current vacuum arc deposition. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 15 (6): 2983-2987 p.

Hellgren N., Johansson M., Broitman E., Hultman L., Sundgren J-E., 1999. Role of nitrogen in the formation of hard elastic CN_x thin films by reactive magnetron sputtering. *Phys. Rev. B.* 59(7): 5162-5169 p.

Jackson S. T., y Nuzzo R. G. 1995. Determining hybridization differences for amorphous carbon from XPS C 1s envelope. *Appl. Surf. Sci.* 90: 195-203 p.

Kelly Roger. 1992. Gas dynamics of pulsed emission of a perfect gas with applications to laser sputtering and to nozzle expansion. *Phys. Rev. A.* 46.(2):860-874 p.

- Liu A. Y. y Cohen M. L. 1990. Structural properties and electronic structure of low compressibility materials: β - Si_3N_4 and hypothetical β - C_3N_4 . *Phys. Rev. B.* 41(15): 10727-10735 p.
- Machorro R., Samano E. C., Soto G., y Cota L. 1998. SiC_xN_y thin films alloy prepared by pulsed excimer laser deposition. *Appl. Surf. Sci.* 127-129: 564-568 p.
- Maeda K. y Umezu I. 1991. Atomic microstructure and electronic properties of a-SiNx:H deposited by radio frequency glow discharge. *J. Appl. Phys.* 70(5): 2745-2754 p.
- Palik E.D. 1985. Handbook of optical constants of solid. Academic press. Orlando.
- Press W. H., Vetterling W. T., Teukolsky S. A., y Flannery B. P. 1978. Numerical recipes in C. Cambridge University Press. Cambridge. 495 pp.
- Rajiv Singh K., Narayan J. 1990. Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: Physics and theoretical model. *Phys. Rev. B.* 41 (13): 8843-8859 p.
- Regan A., Narayan J. 1992. Optical, structural and mechanical properties of diamondlike carbon films deposited by laser ablation and laser-plasma ablation techniques. En Fogarassy E. y Lazare S. Laser ablation of electronic materials. European Materials Research Society Monographs, Volume 4. North Holland, Amsterdam. 363-376 p.
- Reyes-Serrato A., Galvan D. H., y Garzon I. *Ab initio* Hartree-Fock study of structural and electronic properties of β - Si_3N_4 and β - C_3N_4 compounds. *Phys. Rev. B.* 52(9): 6293-6300 p.

- Rodgers J. R. y Pierre Villars. 1993. Trends in Advanced Material Data: Regularities and Predictions, MRS Bulletin. 18(2): 23-30 p.
- Rossi F., Andre B., Veen A. V., Mijnaerends P. E., Schut H., Labohm F., Delplancke M. P., Dunlop H., y Anger E. 1994. Physical properties of nitrogenated amorphous carbon films produced by ion-beam-assisted deposition. Thin Solid Films. 253: 85-89 p.
- Rossow U., y Richter W. 1996. Spectroscopic Ellipsometry. En: Gunter Bauer, Wolfgang Richter. Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers. Springer. Berlin. 68-128 p.
- Saenger K. L. 1994. Angular distribution of ablated material. En: Douglas B. Chrisey y Graham K. Hubler. Pulsed Laser Deposition of Thin Films. John Wiley & Sons, Inc., New York. 89-113 p.
- Samano E. C., Machorro R., Soto G., y Cota-Araiza L. 1998. In situ ellipsometric characterization of SiNx films grown by laser ablation. J. Appl. Phys. 84(9): 5296-5305 p.
- Samano E. C., Machorro R., Soto G., y Cota-Araiza L. 1998. Effect of background gas-plume interaction in the deposition of SiNx films. Appl. Surf. Sci. 127-129: 1005-1010 p.
- Samano E. C., Soto G., Valenzuela J., y Cota L., 1997. In situ monitoring and characterization of SiC interface formed in carbon films grown by pulsed laser deposition. J. Vac. Sci. Technol. A. 15(5): 2585-2591 p.
- Sjostrom H., Hultman L., Sundgren J.-E., Hainsworth S. V., Page T. F., Theunissen G. S.

A. M. 1996. Structural and mechanical properties of carbon nitride CN_x ($0.2 < x < 0.35$) films. *J. Vac. Sci. Technol. A* 14(1): 56-62 p.

Smith D. L. 1995. *Thin film deposition*. McGraw-Hill, Inc. 1. New York. 616 pp.

Soto G., Samano E. C., Machorro R., Avalos M., y Cota L. 1997. Microstructural identification of SiN_x films by real time ellipsometry. *Mat. Res. Soc. Symp. Procc.* 472. 349-354 p.

Soto G., Samano E. C., Machorro R., y Cota L. Growth of SiC and SiC_xNy films by pulsed laser ablation of SiC in Ar and N_2 environments. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 16(3). 1-5 p.

Souto S., Pickholz M., Dos Santos M. C., Alvarez F. 1998. *Phys. Rev. B*. 57(4):2536-2540 p.

Sung C. M. 1996. Carbon nitride and other speculative superhard materials. *Materials Chemistry and Physics*. 44. 1-19 p.

Theeten J.B., Aspnes D. E. 1981. Ellipsometry in thin films analysis. *Ann. Rev. Mater. Sci.* 11. 97-122 p.

Tompkins H. G. 1993. *User guide to ellipsometry*. Academic Press Limited. San Diego, CA. 260 pp.

Veprek S., 1999. The search for novel, superhard materials. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 17 (5): 2401-2420 p.

Weich F., Widany J., y Frauenheim T. 1997. Paracyanogenlike structures in high density

amorphous carbon nitride. Phys. Rev. Lett. 78(17). 3326-3329 p.

Yoder M. N.. 1993. Diamond Properties and Applications. En: Robert F. Davis. Diamond Films and Coatings. Noyes Publications. New Jersey. 1-30 p.

Zehnder T., Blatter A., Bächli A. 1994. SiC films prepared by pulsed excimer laser deposition. Thin Solid Films. 241. 138-141 p.

Zekentes K., Callec R., Tsagaraki K., Sagnes B., Arnaud G., Pascual J., y Camassel J. 1995. Carbonization of Si surface by solid source molecular beam epitaxy. Mat. Sci. and Eng. B. 29. 138-141 p.