



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE BAJA CALIFORNIA**



FACULTAD DE CIENCIAS

**CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS
DELGADAS DE NITRURO DE RENIO POR ABLACIÓN LÁSER**

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

FÍSICO

PRESENTA

AXEL IRAM ROSAS CAMPOS

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA

OCTUBRE DE 2004

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS

CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE
NITRURO DE RENIO POR ABLACIÓN LÁSER

TESIS PROFESIONAL

QUE PRESENTA

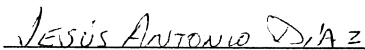
AXEL IRAM ROSAS CAMPOS

APROBADO POR:



DR. GERARDO SOTO HERRERA

DIRECTOR DE TESIS



DR. JESÚS ANTONIO DÍAZ
HERNÁNDEZ

SINODAL



DR. ALEJANDRO MARTÍNEZ
RUIZ

SINODAL

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, Ma. Refugio Campos y Miguel Rosas, por ser un constante ejemplo de esfuerzo, trabajo y dedicación. El camino hasta aquí no ha sido fácil, ni para ustedes ni para mí, pero gracias a ustedes es que hoy estoy aquí. Esto es por ustedes. Los quiero.

Al Dr. Gerardo Soto, no sólo por sus consejos, el trabajo y el tiempo que invirtió en este proyecto, sino también por la (enorme) paciencia y la amistad que me demostró durante el desarrollo del mismo.

A los Dres. Jesús A. Díaz y Wencel de la Cruz por su ayuda en las cuestiones técnicas del manejo del equipo de laboratorio, sus sugerencias, su amistad y por la oportunidad de formar parte de su grupo de trabajo.

Al Dr. M. Farias por su amistad y por el apoyo económico recibido para la realización de la presente investigación. Así mismo, al Dr. A. Martínez por aceptar fungir como sinodal en este proyecto, por el tiempo invertido en el mismo y por sus consejos.

Al apoyo económico recibido de CONACYT a través del proyecto Producción y Caracterización de Nitruros para Aplicaciones Optoelectrónicas, beca de Tesis de Licenciatura J40183F.

A mis maestros, R. Vázquez, H. Aceves, G. Rubí, J. Lerma. Mucho de lo que aprendí fue por ustedes. Mucho de lo que aprendí fue a pesar de ustedes. Gracias por las experiencias, pero sobre todo por su amistad.

A mi segunda madre, la Sra. Regina López por su apoyo incondicional. A mi hermano César, la fam. Rosas Verduzco y la fam. López Rojas.

A la Dra. Gpe. Moreno, la fam. Romo Herrera, la fam. Flores Tirado, la fam. Córdova Villegas y la fam. Barredo Prieto por brindarme su amistad y por apoyarme de alguna forma u otra para seguir adelante.

A mis amigos y compañeros (en orden totalmente semi-aleatorio!) José Manuel, Rafael, Paco, Julio, Ivonne, Héctor, Sinuhé, Minerva, Alex, Paola, Sergio, Roberto, Adriana, Javier, Karla, Manuel, Mónica y a aquellos con quien en algún momento compartí una cerveza (o tres) en aras de la ciencia.....

A Lizz, por todo. Me diste el valor para cambiar de rumbo y aventurarme en esto. Me diste el coraje para seguir adelante aún después de mis peores momentos (ver lista (parcial) de maestros cuatro párrafos arriba). Decirte gracias definitivamente no es suficiente, mas no sé que lo sea. Mil y un gracias por el tiempo que me regalaste y por

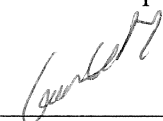
todo lo que aprendí de ti. Que tu vida sea un millón de veces lo que soñaste llegaría a ser.....te quiero.

A Brenda, por los extraños reencuentros, las deudas que se pagan tarde o temprano, los cambios de planes y los planes nuevos que van saliendo de la nada. Gracias por la comprensión, la paciencia y el cariño. TQM.

RESUMEN de la tesis de Axel I. Rosas Campos presentada como requisito parcial para la obtención de la Licenciatura en Física. Ensenada, Baja California, México. 21 de Septiembre de 2004.

Crecimiento y caracterización de películas delgadas de nitruro de renio por ablación láser.

Resumen aprobado:


Dr. Gerardo Soto Herrera

Se estudiaron las cualidades elementales de los nitruros de renio bajo la hipótesis de que estos nuevos nitruros podrían presentar características similares a los nitruros de tungsteno. Se creció exitosamente una serie de películas delgadas de ReN_x mediante ablación láser. Variando la presión de nitrógeno entre $P_N = 0$ y $P_N = 200$ mTorr fue posible regular la estequiometría de las películas entre $x = 0$ y $x = 1.33$, alcanzando 3 estequiometrías: Re ($P_N = 0$ mTorr), ReN ($P_N = 75$ mTorr) y Re_3N_4 ($P_N = 200$ mTorr). Las mediciones de XPS muestran que en este proceso el renio actúa como donador de electrones mientras que el nitrógeno actúa aceptándolos. Como consecuencia de esto, la línea de Re_{4f} se desplaza de una energía de enlace de 40.3 eV para renio metálico a 41.8 eV para la estequiometría Re_3N_4 . La línea de N_{1s} se desplaza de 398.0 eV para bajas concentraciones de nitrógeno a 397.2 eV para la misma estequiometría final anterior. Un estudio de las curvas obtenidas por pérdida de energía electrónica muestra que ésta cambia de manera constante conforme aumenta la presión P_N y como consecuencia se observa que la constante dieléctrica de la superficie del material cambia su valor de $\epsilon_0 = 2.14$ para $x = 0$ hasta $\epsilon_0 = 4.85$ para $x = 1.3$. Un estudio sobre la estabilidad térmica de la película depositada a $P_N = 150$ mTorr revela que el material se descompone a una temperatura alrededor de los 350 °C (623.15 K), valor que no coincide con la literatura. En cuanto a la cristalinidad de las películas, el análisis hecho muestra que las películas presentan un patrón de difracción claramente definido a pesar de haber sido crecidas a temperatura ambiente. Sin embargo, conforme se aumentó la presión de depósito, aparecieron picos que no fue posible identificar. La información estructural acerca de ReN_x es muy escasa, por lo que se requiere un estudio más detallado en este respecto. Morfológicamente, se notaron dos peculiaridades en las películas: éstas presentan partículas sobre su superficie atribuidas a splashing por exfoliación de la superficie del blanco durante la ablación, y segunda, se observaron partículas con formas claramente definidas que indican un crecimiento cristalino. Se observó, además, que las películas tienden a oxidarse rápidamente una vez expuestas al medio ambiente, lo cual aumenta el número de partículas con características cristalinas. Finalmente, corroboramos nuestra hipótesis inicial en cuanto al comportamiento de las PD de ReN_x , esto es, muestran características metálicas para bajas concentraciones de nitrógeno y se vuelven dieléctricas para concentraciones altas de nitrógeno ($P_N > 150$ mTorr). Sin embargo, para concentraciones medianas de nitrógeno, tienden a ser más conductoras que en el estado metálico. Esta transición metal \rightarrow (+) metal \rightarrow dieléctrico es una consecuencia de la estructura electrónica de los nitruros de metales de transición.

ABSTRACT

The elemental qualities of rhenium nitrides were studied under the hypothesis that these new nitrides could present characteristics similar to those of tungsten nitrides. A series of ReN_x thin films (TF) were successfully grown by pulsed laser deposition, exploiting the characteristics and advantages that this method offers for the production of TF. Varying nitrogen pressure from $P_N = 0$ to $P_N = 200$ mTorr made it possible to regulate the films stoichiometry between $x = 0$ and $x = 1.33$, reaching three stoichiometries: Re ($P_N = 0$ mTorr), ReN ($P_N = 75$ mTorr) and Re_3N_4 ($P_N = 200$ mTorr). The analyses made by XPS show that in this process rhenium is acting as an electron donor, while nitrogen acts accepting these electrons. As a consequence of this, the Re_{4f} line is displaced from a binding energy of 40.3 eV for metallic rhenium to 41.8 eV for Re_3N_4 . The N_{1s} line is displaced from 398.0 eV for low nitrogen concentrations to 397.2 eV for the same final stoichiometry as above. A study of the curves obtained by electron energy loss shows that these change in a constant manner as nitrogen pressure P_N is raised and as a consequence it is observed that the dielectric constant of the materials surface changes its value from $\epsilon_0 = 2.14$ for $x = 0$ to $\epsilon_0 = 4.85$ for $x = 1.3$. A study of the thermal stability of the film grown at $P_N = 150$ mTorr revealed that the film decomposes at a temperature around 350°C (623.15 K), a value that does not coincide with those found in the literature. As for film crystallinity, the analyses show that the films present a well defined diffraction pattern despite being grown at room temperature. However, as deposition pressure was raised, peaks appeared that were not able to be identified. Structural information on ReN_x is scarce, so a more detailed study to this respect is needed. Morphologically, two peculiarities were noticed on the films: they present particles that can be attributed to splashing by exfoliation of the target surface during ablation, and second, particles with a clearly defined form that indicate crystalline growth. Furthermore, it was observed that the films tend to oxidize rapidly once exposed to air, which tends to increase the number of particles with crystalline characteristics. Finally, we corroborated our initial hypothesis as to the behavior of ReN_x thin films, i.e. they show a metallic character for low nitrogen concentration and become dielectric for high nitrogen concentrations ($P_N > 150$ mTorr). However, for medium nitrogen concentrations, they tend to become more conducting than in the metallic state. This transition is a result of the electronic structure of transition metal nitrides.

ÍNDICE

a) CONTENIDO	PÁGINA
Capítulo 1. INTRODUCCIÓN	
1.1 Ciencia e ingeniería de materiales	1
Capítulo 2. ANTECEDENTES	
2.1 Nitruros	7
Capítulo 3. Metodología.	
3.1 Técnicas Experimentales	11
3.1.1 Películas Delgadas	11
3.1.2 Ablación Láser	14
3.1.3 Definición de Vacío	16
3.2 Técnicas de Caracterización	17
3.2.1 Espectroscopía Electrónica Auger	18
3.2.2 Espectroscopía de Fotoelectrones de rayos X	18
3.2.3 Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones	20
3.2.4 Difracción de rayos X	20
3.2.5 Microscopía de Fuerza Atómica	22
3.2.6 Microscopía por Barrido de Electrones	23
3.3 Desarrollo Experimental	23

Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	
4.1 Espectroscopías Electrónicas	26
4.2 Estabilidad Térmica	35
4.3 Cristalinidad	37
4.4 Morfología	40
Capítulo 5. CONCLUSIONES	48
BIBLIOGRAFÍA	50

b) FIGURAS	PÁGINA	
1.1	Ámbito de la ciencia y la ingeniería de materiales.	3
3.1	Secuencia en la producción de una película delgada.	13
3.2	Diagrama esquemático de la técnica de PLD.	15
3.3	Espectroscopías electrónicas: (a) Auger y (b) XPS.	19
3.4	Imagen del sistema de ablación láser Riber LDM-32 del CCMC.	24
4.1	Espectros Auger para PD de Re y ReN_x .	27
4.2	Espectro XPS para una película de ReN_x preparada a $P_N = 100$ mTorr .	28
4.3	Concentraciones atómicas relativas como función de la presión de nitrógeno determinadas por XPS de alta resolución.	29
4.4	Picos de XPS para transiciones Re_{4f} y N_{1s} como función de la razón estequiométrica.	31
4.5	Espectros EELS para películas crecidas a P_N de (a) 0 mTorr; (b) 10 mTorr (c) 25 mTorr; (d) 50 mTorr; (e) 75 mTorr; (f) 160 mTorr y (g) 200 mTorr.	32
4.6	Constante dieléctrica de la superficie de películas delgadas de ReN_x como función de la presión de ambiente de N_2 .	35
4.7	Razón de las áreas bajo los picos de las transiciones N_{1s} a Re_{4f} como función de la temperatura de calentamiento para una película de ReN_x depositada a 150 mTorr de N_2 .	36
4.8	Patrones de difracción de rayos X de PD de ReN_x crecidas en el intervalo de presión $0 \leq P_N \leq 200$ mTorr.	38

4.9 Imágenes de SEM de la superficie de PD de ReN_x mostrando (a) y (b) partículas de splashing, $P_N = 25$ y 75 mTorr respectivamente y (c) y (d) crecimiento cristalino, $P_N = 100$ y 160 mTorr respectivamente.	40
4.10 Imágenes de AFM tomadas de PD de ReN_x preparadas a P_N de (a) 100 mTorr y (b) 200 mTorr.	43
4.11 Método de cuatro puntas para determinar resistividad de hoja en películas delgadas.	44
4.12 Resistencia de hoja de PD de ReN_x crecidas en el intervalo de presión $0 \leq P_N \leq 200$ mTorr.	45

c) TABLAS	PÁGINA
I. Categorías y algunas aplicaciones de las películas delgadas.	12
II. Presión de depósito vs. estequiometría para nitruros de renio producidos por ablación láser en ambiente de N_2 y a temperatura ambiente.	30
III. Constante dieléctrica en función de la presión de ambiente de N_2 .	34

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN.

1.1 Ciencia e ingeniería de materiales.

Los materiales han sido una parte central para el crecimiento, prosperidad, seguridad y calidad de vida de los seres humanos (Ohring, 1992; Ohring 1995). La designación de épocas históricas tales como era de piedra, cobre, bronce y hierro es un reflejo de la importancia de los materiales para la humanidad. Nuestro destino como sociedad y los recursos materiales han estado entrelazados desde el principio de la historia; sin embargo, la asociación de un material con una era no es exclusiva de la antigüedad. La era de la información actual debe su existencia a la explotación de un elemento, el silicio. A pesar de que la era material moderna está extremadamente comprimida en tiempo en comparación con las eras metálicas antiguas, éstas comparten varios atributos comunes. Por ejemplo, estas eras tendían a definir claramente los límites materiales de la existencia humana. Piedra, cobre, bronce y hierro significan estándares sucesivamente más elevados en la calidad de vida a través de nuevas o mejores herramientas para la agricultura, la producción de alimentos e inclusive de armas. El paso de una era a otra fue, y seguirá siendo, frecuentemente acompañado por cambios revolucionarios en cuestiones tecnológicas (Ohring, 1995).

Ha sido sólo hasta hace relativamente pocos años que la base intelectual de los campos a los que llamamos ciencia e ingeniería de materiales ha comenzado a tomar forma y lograr reconocimiento. Esto ha ocurrido justo cuando los campos mismos se

están expandiendo enormemente y contribuyendo a la sociedad. Sin nuevos materiales y su eficiente producción, nuestro mundo de aparatos modernos, máquinas, computadoras, automóviles, aviones, equipo de comunicación y productos estructurales no existiría (National Research Council, 1989).

El desarrollo de varias tecnologías que hacen nuestra vida más cómoda está íntimamente asociado al acceso que tenemos a materiales adecuados. El avance en el entendimiento de un tipo de material es usualmente un precursor al progreso de la tecnología. Por ejemplo, los automóviles no habrían sido posibles sin la disponibilidad de acero de bajo costo o de algún sustituto comparable. En nuestra era, los sofisticados equipos electrónicos dependen de componentes hechos a partir de materiales semiconductores (National Research Council, 1989).

La esencia de la ciencia e ingeniería de materiales parte de una realización concerniente a la aplicación de todos los materiales: siempre que un nuevo material está siendo creado, desarrollado o producido, las propiedades o fenómenos que este exhibe son la preocupación central. La experiencia muestra que las propiedades y fenómenos asociados a un material están íntimamente ligados a su composición y estructura en todos los niveles, incluyendo qué átomos están presentes y cómo están acomodados en el material, y que esta estructura es el resultado del proceso de síntesis.

Son estos elementos —propiedades, estructura y composición, síntesis, procesamiento y desempeño y la fuerte interrelación entre ellos, los que definen los campos de ciencia e ingeniería de materiales. Una manera esquemática de ver la interrelación entre estos elementos se muestra en la figura 1.1. La estructura de un material dependerá de la forma en que fue procesado. El desempeño de un material será función de sus propiedades (National Research Council, 1989).

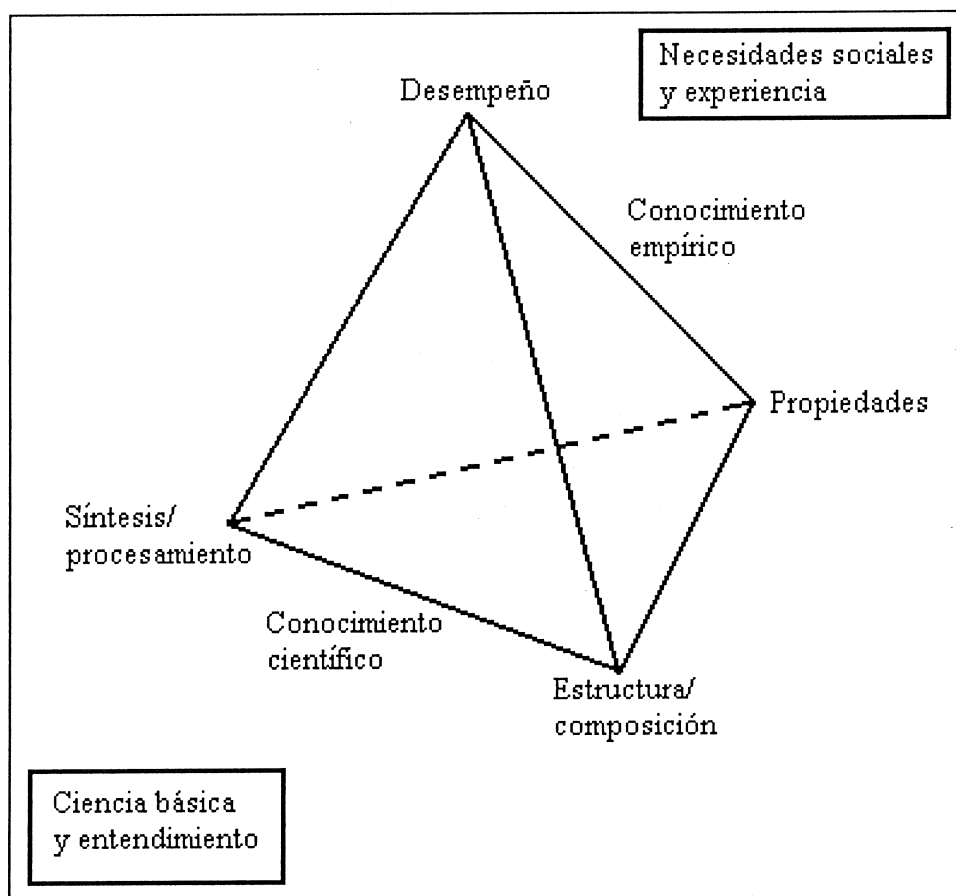


Figura 1.1. El ámbito de la ciencia e ingeniería de materiales.

La disciplina llamada ciencia de materiales involucra investigar las relaciones que existen entre la estructura y las propiedades de los materiales. La ingeniería de materiales es, basándose en estas relaciones de estructura-propiedad, el diseño o ingeniería de la estructura de un material para producir un grupo de propiedades predeterminadas.

Ambos campos se han desarrollado a lo largo de caminos paralelos y entrelazados asociados a diversas disciplinas académicas, laboratorios de investigación y desarrollo y pisos de producción. Se apoyan en áreas tan diversas como la mecánica cuántica, como en el caso de estudios de tunelaje y puntos cuánticos para aplicaciones en computadoras cuánticas, por un lado, y por el otro, en necesidades sociales, como la necesidad de producir materiales más ligeros y al mismo tiempo más resistentes para la producción de automóviles y aviones de bajo consumo de combustible.

El material final debe llevar a cabo una tarea dada y debe hacerla de una manera económica y socialmente aceptable. Al desarrollar nuevos materiales, es difícil anticipar donde termina la búsqueda de conocimiento y comienza la aplicación. Por lo tanto, la ciencia y la ingeniería están intrínsecamente entrelazadas.

Así, en los últimos 30 años los nitruros han encontrado creciente aplicación debido a su buen desempeño mecánico, especialmente a altas temperaturas, y a sus propiedades electrónicas y optoelectrónicas. Estos compuestos no ocurren de manera natural, por lo

que son considerados como nuevos materiales en el campo de las ciencias de los materiales, donde sus propiedades básicas están aun por determinarse para la mayoría de ellos.

En particular, los nitruros de metales de transición (NMT) son materiales atractivos para aplicaciones en ingeniería y en industria. En los últimos años, se ha visto un notable incremento en los estudios acerca de estos materiales debido al potencial que tienen para una gran diversidad de aplicaciones tecnológicas. El interés principal se ha centrado alrededor de los nitruros de titanio, hierro, cromo y tungsteno, dado que estos nitruros presentan alta dureza (~20 GPa), alto punto de fusión y buena estabilidad térmica, lo cual les ha dado aplicación como recubrimientos tribológicos, antidesgaste y también como barreras de difusión en aplicaciones de microelectrónica.

Por otra parte, el renio, que forma parte del grupo de los metales de transición, es un metal pesado (numero atómico 75) que se encuentra una posición por arriba del tungsteno en la tabla periódica. Es un metal duro y refractario. También, es conocido que sus aleaciones tienen importancia como catalizadores en química orgánica y organometálica existiendo, sin embargo, pocos estudios acerca de la interacción del renio con no-metales tales como hidrógeno, carbono y nitrógeno (Balfour et al., 1997). Debido a su muy cercano parentesco con el tungsteno, el cual presenta una familia de nitruros con gran diversidad de propiedades y una amplia gama de aplicaciones potenciales, en este trabajo se pretende explorar las cualidades elementales de los

nitruros de renio. La hipótesis en la que se fundamenta esta investigación es que estos nuevos nitruros podrían presentar características similares a los nitruros de tungsteno; es decir, buenos conductores de electricidad para bajas concentraciones de nitrógeno, una transición metal \rightarrow semiconductor para medianas concentraciones y características dieléctricas para muy altas concentraciones.

Capítulo 2. ANTECEDENTES.

2.1 Nitruros.

Hasta los años 50s, los nitruros eran considerados sólo un grupo más de compuestos listado en compilaciones químicas, los cuales no tenían algún uso particular debido a su pobre resistencia a la hidrólisis. En la búsqueda de nuevos materiales de alta dureza y temperatura para aplicaciones en ingeniería que requieren su uso a temperaturas por encima de los máximos de operación de los metales, se apreció que los compuestos binarios con enlaces covalentes que involucran elementos de bajo número atómico eran superiores a los metales. (Bloor et al., 1994).

Los nitruros contienen nitrógeno en el estado de oxidación -3 y se forman entre nitrógeno y elementos menos electronegativos que este (Buschow et al., 2001). Este tipo de compuestos es singular debido a que puede ser considerado metaestable con respecto a un tipo de compuestos más común y estable: los óxidos. Debido a la mayor reactividad del oxígeno con respecto al nitrógeno, la naturaleza entrega la mayoría de los metales como óxidos; siendo entonces la generalidad de los nitruros compuestos sintéticos hechos por el hombre.

El fuerte enlace del nitrógeno molecular N_2 , (945 kJmol^{-1} ; en comparación con 493 kJmol^{-1} para O_2) es el mayor responsable de que la energía libre de formación de los

nitruros sea menos exotérmica que en los óxidos correspondientes (Buschow et al., 2001). Esto hace que muchos nitruros sean susceptibles a hidrólisis e inclusive oxidación al estar expuestos al medio ambiente y esto ha obstaculizado su desarrollo. Algunos nitruros binarios estables en aire son usualmente importantes comercialmente, por ejemplo: BN, AlN, Si₃N₄ y TiN como cerámicas (Mukerji, 1993; Srinivasan et al., 1997) y GaN y InN como diodos emisores de luz (LED, por sus siglas en inglés) (Nakamura, 1997). En años recientes se han descrito un número creciente de nitruros ternarios A_xM_yN_z y estos exhiben una amplia variedad en estructura y propiedades físicas (DiSalvo et al., 1996; Gregory, 1999; Kniep, 1997; Niewa et al., 1998; Jacobs, 1996).

Los nitruros exhiben el espectro completo de enlaces químicos, desde los nitruros iónicos (Li₃N, Ca₃N₂, etc.) hasta los nitruros covalentes (AlN, Si₃N₄, BN, etc.), incluyendo los NMT. Esta diversidad también se refleja en la amplia gama de aplicaciones: nitruro de litio se usa ampliamente como un conductor iónico, nitruro de aluminio como un sustrato en electrónica, nitruro de silicio como partes antidesgaste y los nitruros de metales de transición como recubrimientos duros en la superficie de metales y cerámicas.

Los metales electropositivos reaccionan directamente con nitrógeno molecular para formar nitruros. En el caso de Li₃N la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente. Las tierras alcalinas y los nitruros de metales lantánidos pueden ser sintetizados por reacción con N₂ a temperaturas debajo de 1000°C y suelen hidrolizarse en aire.

Tradicionalmente, se han utilizado las técnicas de depósito químico de vapor (CVD, por sus siglas en inglés), erosión iónica, tanto reactiva como magnetrón, y en menor grado la técnica de depósito físico de vapor (PVD, por sus siglas en inglés) para la producción de películas delgadas de nitruros. En 1997 se publicó un artículo sobre el primer depósito de un NMT mediante la técnica de ablación láser (Capano et al., 1997). Los autores reportaron haber crecido películas delgadas de TiNC tras haber ablado una muestra de TiC en una atmósfera de N₂.

A nivel local, la investigación que se realiza acerca de este tema lo ha llevado a cabo en los últimos años el grupo de fisico-química de superficies del Centro de Ciencias de la Materia Condensada (CCMC). Este grupo ha iniciado un estudio sistemático sobre nitruros de elementos metálicos y no metálicos, dada su importancia tecnológica. Se han depositado y caracterizado, por ejemplo, nitruros de tungsteno (Soto et al., 2003a), silicio (Sámano et al., 1998), carbono (Soto et al., 2001), cobre (Soto et al., 2003b) y berilio (Soto et al., 2002) utilizando la técnica de ablación láser, explotando las características y ventajas que ofrece esta técnica para la producción de películas delgadas, como es, por ejemplo, el control de la estequiometría de las películas a partir del control de la presión de depósito del gas ambiente, en este caso N₂. Siguiendo esta línea de investigación, este trabajo viene a complementar este estudio que sobre nitruros se ha hecho en el CCMC.

La importancia del renio y compuestos que contienen renio en procesos de catálisis ha sido reconocida por años (Davenport et al., 1968). Lo interesante de los metales de transición, como el renio, es que sus electrones de valencia se encuentran presentes en más de una capa. Esta es la razón por la cual frecuentemente exhiben varios estados de oxidación en común. El punto de fusión del renio es de 3180 °C, el cual es el segundo más alto, después del tungsteno. Su densidad de 21.04 gcm⁻³ sólo es superada por la del osmio, iridio y platino. Dado su punto de fusión tan alto, el renio es un metal refractario y es el único metal refractario que no forma carburos. Su estructura cristalina es hexagonal compacta (hcp), mientras que otros metales refractarios tienen una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc). El renio no tiene una temperatura de transición de dúctil a frágil. En otras palabras, mantiene su ductilidad desde el cero absoluto hasta su punto de fusión. El renio posee también un alto módulo de elasticidad, por lo que las estructuras hechas a base de renio serán estables y rígidas.

Sin embargo, como se mencionó en el capítulo anterior, existen muy pocos estudios acerca de la interacción del renio con no-metales tales como hidrógeno y nitrógeno. Los estudios disponibles se centran en las propiedades eléctricas y superconductoras de películas delgadas de renio (Ul Haq et al., 1982) y sobre el espectro de emisión de ReN para el estudio de procesos catalíticos que involucran metales de transición (Balfour et al., 1997; Ram et al., 1994). Hasta donde sabemos, este es el primer estudio que se realiza acerca de la producción de películas delgadas de ReN_x mediante ablación láser y subsecuentemente, el primer análisis químico que se hace de ReN_x.

Capítulo 3. METODOLOGÍA.

3.1 Técnicas experimentales.

Para llevar a cabo la presente investigación fue necesario, primero, familiarizarse con los diferentes aspectos concernientes a la producción de una película delgada. Esto incluye la técnica de depósito, en este caso ablación láser y las diferentes técnicas utilizadas para su caracterización, tanto química como morfológica. Hacemos aquí una revisión general de los conceptos involucrados en la producción de una película delgada, sin hacer referencia a un método en particular para producirla. Seguiremos con una introducción a la técnica de ablación y la importancia del vacío. Se dará una descripción de cada una de las técnicas de caracterización utilizadas en esta investigación y finalizaremos describiendo el desarrollo experimental seguido para la elaboración de muestras.

3.1.1 Películas delgadas.

Al depositar materiales en forma de películas delgadas (PD) para obtener propiedades que no se tienen en el material en bulto, la primera pregunta que debemos hacernos es ¿Qué propiedad, o conjunto de propiedades, se requiere para la aplicación en mente? En la tabla I se han dividido las PD en 6 categorías básicas junto con algunas aplicaciones. Como se puede apreciar de esta tabla, las aplicaciones son muy variadas. Cabe mencionar, además, que regularmente se obtienen varias propiedades en una PD a la vez.

Tabla I. Categorías y algunas aplicaciones de las películas delgadas.

Propiedad-Categoría	Aplicaciones
Óptica	Recubrimientos reflectivos/antireflectivos, Filtros de interferencia, Decorativos, CD, Guías de onda
Eléctrica	Aislantes, Conductores, Dispositivos semiconductores, Piezoeléctricos
Magnética	Discos de memoria
Química	Barreras de difusión, Antioxidantes, Anticorrosivos, Sensores para líquidos/gases, Catálisis
Mecánica	Recubrimientos tribológicos, Dureza, Adhesión, Micromecánica
Térmica	Disipadores de calor

La producción de PD es una parte importante dentro de las muchas áreas avanzadas de la tecnología moderna como la microelectrónica, la óptica, los recubrimientos anticorrosivos, la micromecánica, etc (Soto et al., 2003a). El progreso en estas áreas depende de la habilidad para depositar, de una manera controlada y selectiva, PD (con espesores desde decenas de ángstrom hasta micras) con propiedades físicas específicas (Smith, 1995). Para esto se requiere tener control sobre la microestructura de la película, incluso a nivel atómico.

Todos los procesos de producción de PD contienen 4 (ó 5) pasos secuenciales, esto se muestra de manera esquemática en la figura 3.1.

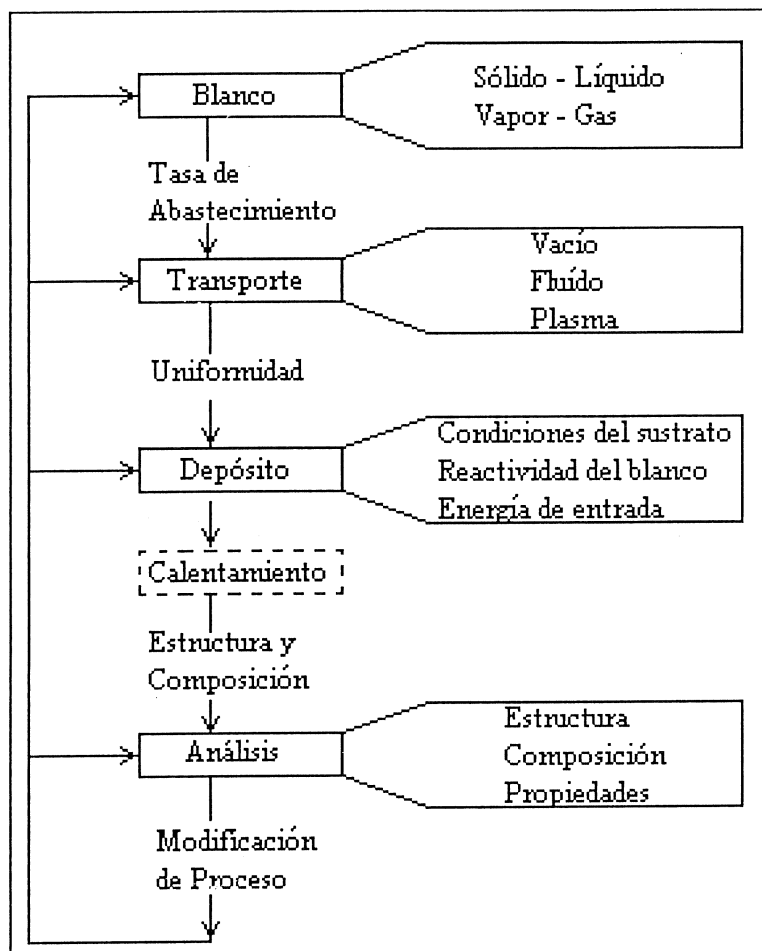


Figura 3.1. Secuencia en la producción de una película delgada.

Los métodos para la fabricación de PD consisten básicamente en un blanco, que proveerá el material para la formación de la película. El material es removido del blanco por métodos químicos o físicos y transportado al sustrato, llevándose a cabo el crecimiento de la película. Algunas veces ésta es calentada subsecuentemente y finalmente se analiza para evaluar el proceso. Los resultados del análisis se utilizan entonces para ajustar las condiciones de los pasos anteriores para modificar las

propiedades de la película. Se logra un mejor control y entendimiento del proceso monitoreando los primeros pasos durante el depósito.

3.1.2 Ablación Láser.

Existen en el Centro de Ciencias de la Materia Condensada (CCMC) varias técnicas de crecimiento, o depósito, de películas delgadas: cañón de electrones, efecto Joule, depósito químico de vapor (CVD, siglas en inglés de Chemical Vapor Deposition), erosión iónica y ablación láser (PLD, siglas en inglés de Pulsed Laser Deposition).

Esta última es de nuestro interés para depositar nitruros de diferentes materiales. Es una técnica probada que da excelentes resultados (Chrissey et al., 1994). Conceptual y experimentalmente, la técnica de PLD es muy simple. La figura 3.2 muestra un diagrama del arreglo experimental. Consiste de un portamuestras y un portasustrato dentro de una cámara de vacío. Puede o no haber un gas ambiente dentro de la cámara. Un láser potente es usado como fuente de energía externa para evaporar el material a depositar. A este proceso se le denomina ablación, el cual consiste en la remoción o erosión de unas cuantas capas atómicas de la superficie del blanco. El material evaporado durante la ablación se condensa sobre la superficie del sustrato, creando así la película.

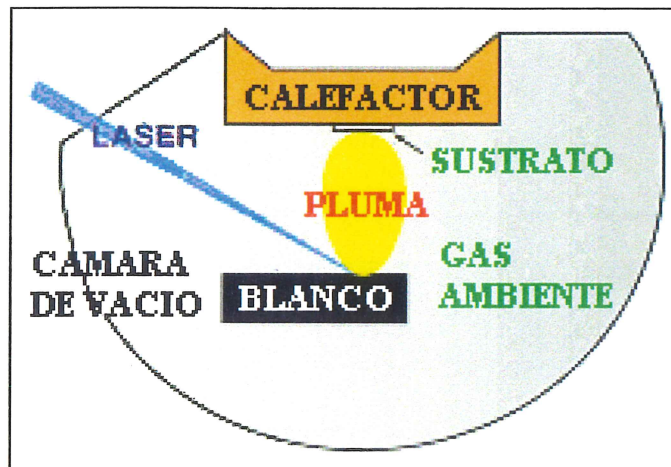


Figura 3.2. Diagrama esquemático de la técnica de PLD.

La estequiometría de la película está fuertemente ligada a la presión del gas ambiente; el gas es capaz de reaccionar con las especies abladas no sólo en la fase gaseosa, sino también en las superficies del blanco y del sustrato. Subsecuentemente, la composición de la película se puede ajustar controlando la presión del gas dentro de la cámara. Se ve por lo tanto que la técnica de PLD ofrece un método excelente para lograr la estequiometría, y por ende, las propiedades deseadas del material depositado (Perrone, 2002; Pankov et al., 2002; Soto et al., 2002; Sámano et al., 1998). Aunque la técnica de PLD es considerada como una herramienta para depositar materiales, en este trabajo se usará a su vez como la herramienta sintética; es decir, los nitruros de renio serán sintetizados durante el tiempo de depósito.

3.1.3 Definición de vacío.

El vacío es una parte fundamental para el desarrollo de este experimento. Sin un vacío apropiado el sistema Riber no podría funcionar correctamente. No sería posible hacer una correcta caracterización de las películas e inclusive su depósito no sería el apropiado. Dada la importancia del vacío en esta investigación, creemos apropiada una corta descripción de su uso.

La palabra *vacío* viene del latín y significa *falto de contenido*. Esta condición es una idealización ya que el mejor vacío alcanzable contiene cientos de miles de partículas por centímetro cúbico. Incluso en el espacio hay alrededor de una partícula por centímetro cúbico. Hoy en día, utilizamos el término “vacío” para describir presiones en un intervalo que varía en 19 órdenes de magnitud: desde 10^3 Torr (bajo vacío) hasta 10^{-16} Torr (UAV) (aire a 25°C).

Entre los distintos usos que se le dan al vacío, nosotros estamos interesados en:

1) Extender el camino libre medio. En muchos usos del vacío, la necesidad es extender la distancia que viajan las partículas antes de sufrir colisiones. A esta distancia se le denomina camino libre medio (CLM). En el régimen de bajo vacío, tenemos un CLM de alrededor de 10^{-4} cm (aire a 25°C). En el régimen de UAV, tenemos un CLM mayor a 10^8 cm (aire a 25°C). Ejemplos de esto son los tubos de vacío, aceleradores de partículas y espectrómetros de masa. Un CLM largo puede prevenir la descarga de un gas, por lo tanto el vacío se puede usar como aislante para un dispositivo de alto voltaje.

2) Obtener una superficie limpia. Para estudiar la interacción de un gas en particular con una superficie, es necesario eliminar los demás gases de la vecindad de la superficie. Si uno está haciendo análisis de superficie del oxígeno en un óxido, es necesario evitar la adsorción de gases que contienen oxígeno como agua, monóxido y dióxido de carbono en la superficie.

3.2 Técnicas de caracterización.

Una vez depositada una película, se lleva ésta a la cámara de análisis, pasando de nuevo por la cámara de introducción, mediante el sistema de barras de traslado. Para caracterizar químicamente los materiales, la cámara de análisis está equipada con espectroscopías electrónicas: fotoelectrones de rayos X (XPS, siglas en inglés de X ray Photoelectron Spectroscopy), electrones Auger (AES, siglas en inglés de Auger Electron Spectroscopy) y pérdida de energía de electrones (EELS, siglas en inglés de Electron Energy Loss Spectroscopy). Estas espectroscopías se realizaron *in-situ*, esto significa que el material fue caracterizado en condiciones de vacío muy cercanas a aquellas en que fue producido, garantizando así que los análisis reflejan efectivamente el estado químico del material producido.

Los análisis espectroscópicos se llevaron a cabo utilizando un analizador de electrones MAC-3 de CAMECA.

Ex situ se caracterizó por difracción de rayos X (XRD, siglas en inglés de X ray Diffraction) para estudiar la cristalinidad en las muestras; la morfología se estudió por microscopía de barrido electrónico (SEM, siglas en inglés de Scanning Electron Microscope) y fuerza atómica (AFM, siglas en inglés de Atomic Force Microscope).

3.2.1 Espectroscopía electrónica Auger (AES).

La técnica de Auger es un método que utiliza un haz de electrones para extraer electrones de los orbitales más internos de un átomo (véase figura 3.3 (a)). Al crearse este hueco, por conservación de energía, los electrones en orbitales superiores descienden para llenarlo, liberando la energía excedente en forma de un fotón. Este fotón es entonces absorbido por un electrón en una capa superior, lo cual le da la energía suficiente para escapar del átomo. Estos electrones libres, llamados electrones Auger, tienen energías características del átomo emisor debido a la estructura energía-nivel de cada elemento.

Para las mediciones de AES el haz de electrones incidente se fijó en 5000 eV y la adquisición de datos se llevó a cabo a una resolución nominal de 1.5 eV.

3.2.2 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).

El método de XPS utiliza rayos X para arrancar electrones de los orbitales internos de un átomo. La energía cinética de estos fotoelectrones (FE) está determinada por la energía de los rayos X incidentes y por la energía de amarre de los electrones. La

energía de amarre depende del ambiente químico del átomo. Por lo tanto, XPS es útil para determinar estados de oxidación y enlaces atómicos.

Los datos de XPS se colectaron después de excitar la muestra con una línea no monocromática de Al $K\alpha$ (1486.6 eV). La escala de energía se calibró usando como referencias las energías de amarre de Cu $2p_{3/2}$ y Ag $3d_{5/2}$ a 932.67 y 368.26 eV respectivamente. La adquisición de datos se llevó a cabo a una resolución nominal de 1.5 eV.

La figura 3.3 muestra de manera gráfica el proceso de emisión de un electrón Auger (a) y el proceso de emisión de fotoelectrones para XPS (b).

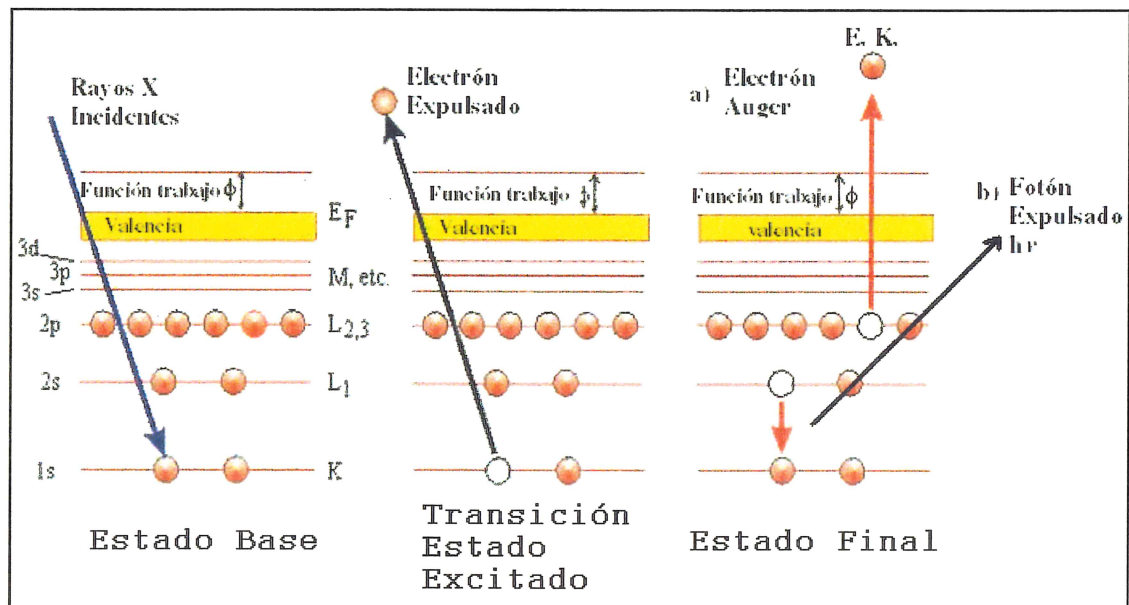


Figura 3.3. Espectroscopías electrónicas: (a) proceso Auger y (b) emisión de fotoelectrones en XPS.

3.2.3 Espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS).

EELS es el estudio de la vibración de átomos y moléculas cerca o sobre la superficie de la muestra mediante el análisis del espectro de energía de electrones de baja energía que son reflejados de ella. Un electrón que incide sobre una muestra puede interactuar con las nubes electrónicas de los átomos presentes y transferirles parte de su energía cinética. En el haz de electrones reflejado se monitorean los electrones cuya energía ha disminuido en cantidades que corresponden a frecuencias de absorción características en el material. Los plasmones son las características principales de estos espectros. Los plasmones son excitaciones electrónicas colectivas, u ondas de densidad de carga, que están caracterizadas por campos electromagnéticos intensos confinados a la superficie.

Los datos de EELS se obtuvieron incidiendo un haz de electrones de 1000 eV con una resolución de 0.5 eV.

3.2.4 Difracción de rayos X (XRD).

Para aplicaciones en difracción, sólo son utilizados rayos X de longitud de onda corta en el intervalo de unos cuantos ángstrom a 0.1 ángstrom (1keV – 120keV). Puesto que la longitud de onda de los rayos X en este intervalo es comparable a la distancia interplanar entre los átomos, pueden utilizarse para examinar el arreglo estructural de átomos y moléculas en una gran variedad de materiales.

Los rayos X interactúan principalmente con los electrones en un átomo. Cuando los fotones colisionan con los electrones, algunos fotones del haz incidente serán desviados de su trayectoria original. Si la longitud de onda de estos rayos X dispersados no cambia, el proceso se denomina dispersión elástica (dispersión de Thompson), esto significa que sólo momento ha sido transferido en el proceso. Estos son los rayos X que se miden en un experimento de difracción, dado que los rayos X dispersados contienen información acerca de la distribución electrónica en el material.

Las ondas difractadas de varios átomos pueden interferir entre sí y la distribución de intensidad resultante está fuertemente modulada por esta interacción. Si los átomos están acomodados de una forma periódica, como en un cristal, las ondas difractadas consistirán de máximos de interferencia claramente definidos con la misma simetría que la distribución de átomos. Los picos en el patrón de difracción de rayos X están directamente relacionados con las distancias atómicas.

Los patrones de difracción se obtuvieron usando un difractómetro θ - 2θ excitado con la radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$).

3.2.5 Microscopía de fuerza atómica (AFM).

El AFM fue inventado en 1986 y se emplea para obtener información acerca de la topografía de una película delgada. El microscopio utiliza una punta afilada para explorar la superficie de la muestra moviéndose sobre ella en un barrido. Esta punta de prueba se encuentra al final de un brazo de palanca flexible llamado usualmente cantilever, que se dobla en respuesta a la fuerza que existe entre la punta y la muestra.

Dado que el cantilever obedece la ley de Hooke para desplazamientos pequeños, puede determinarse de forma cuantitativa la fuerza de interacción entre la punta y la muestra. Teniendo esta información, un programa de computadora interpreta los datos para formar una imagen de la topografía de la muestra y desplegarla en una pantalla. El movimiento de la muestra se lleva a cabo mediante un dispositivo de posicionamiento extremadamente preciso hecho de cerámicas piezoeléctricas, en forma de un tubo. Este dispositivo es capaz de obtener una resolución por debajo de un ángstrom en los tres ejes coordenados X, Y y Z, donde el eje Z es perpendicular a la muestra por convención. En un arreglo convencional la muestra es móvil, mientras que la punta del microscopio está fija.

3.2.6 Microscopía por barrido de electrones (SEM).

El SEM utiliza un haz de electrones finamente enfocado para barrer, o rastrear, la superficie de una muestra. Para enfocar el haz de electrones se utiliza una serie de electroimanes, los cuales hacen las veces de lentes condensadoras en un sistema óptico convencional. El rastreo se lleva a cabo pasando el haz a través de una bobina que conduce una corriente de control. Los electrones que son expulsados o rebotados de la superficie de la muestra se utilizan para formar una imagen, la cual es observada mediante un tubo de rayos de rayos catódicos, como en una televisión.

En el SEM la amplificación resulta de la razón del área explorada en la muestra a la del área en la pantalla del televisor. Esto es, incrementar la amplificación en el SEM se logra simplemente haciendo un barrido sobre un área menor de la muestra.

3.3 Desarrollo experimental.

Los depósitos se llevaron a cabo en un sistema de ablación láser Riber LDM-32 modificado. El sistema consiste de tres cámaras de acero inoxidable en ultra alto vacío (UAV): una para introducción de muestras, una de crecimiento y otra para análisis. El sistema posee una bomba turbo molecular y cada cámara está separada por válvulas de UAV y bombeada independientemente por bombas iónicas y sublimadoras. El sistema se muestra en la figura 3.4.

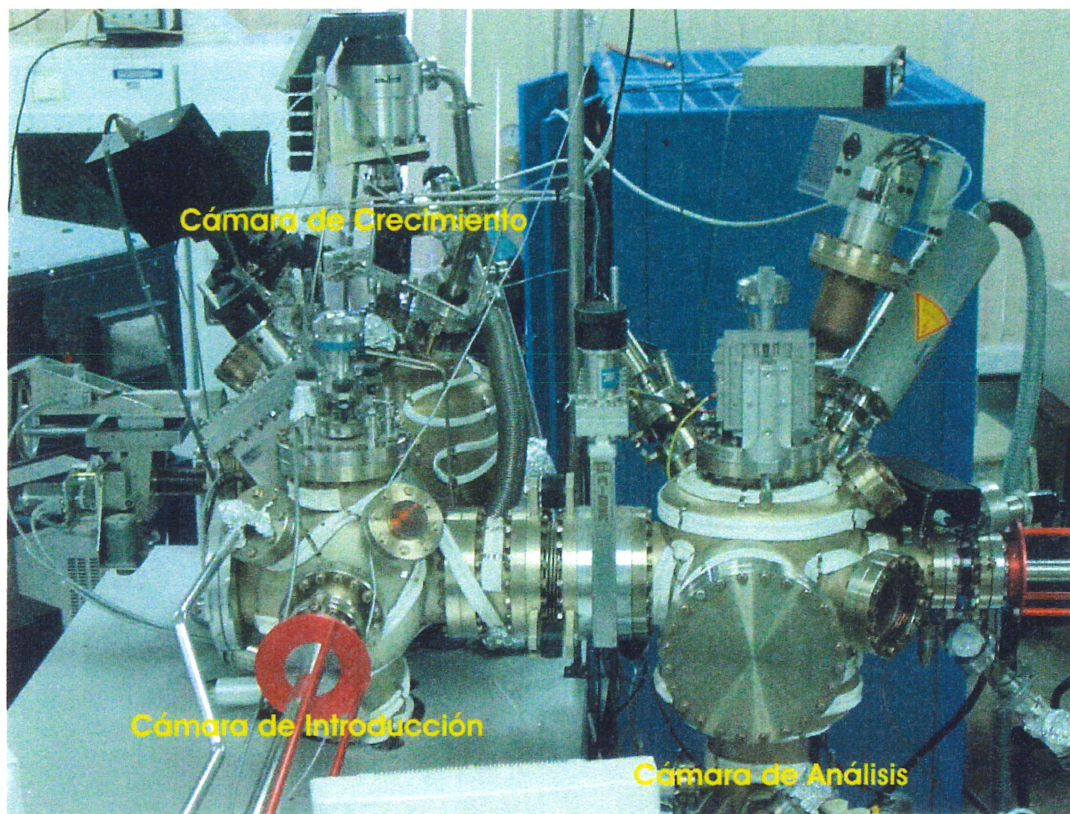


Figura 3.4. Imagen del sistema de ablación láser Riber LDM-32 del CCMC. Se muestran las tres cámaras que componen el sistema: introducción, crecimiento y análisis.

Los sustratos son colocados en la primera cámara, ésta se cierra y se lleva entonces a una presión comparable a la presión en la cámara de crecimiento, que tiene una presión base de alrededor de 10^{-9} Torr. Después de alcanzar el vacío necesario, se abre la válvula que separa ambas cámaras y los sustratos son llevados entonces a la segunda cámara por medio de un sistema de barras que se deslizan entre una cámara y otra y poseen sujetadores para portasustrato.

Una vez colocado el sustrato en su lugar dentro de la cámara de crecimiento, se retira la barra, se cierra la válvula y se procede a alinear el blanco, i.e. un lingote de renio, con el láser del sistema de ablación. Esto consiste en cerciorarse que el haz del láser incida de manera correcta sobre el lingote de renio. Antes de hacer esto, se debe colocar una pantalla protectora sobre el sustrato para evitar que se deposite material durante el proceso de alineación. Una vez alineado el láser, se retira la pantalla protectora del sustrato, se ajusta la distancia sustrato-blanco, que fue de alrededor de 5 cm, se regula la presión de nitrógeno, las condiciones del láser y se procede a iniciar el depósito.

Como se mencionó anteriormente, el blanco fue un lingote de renio, con pureza de 99.97% adquirido de Alfa Aesar. El láser utilizado fue un láser de excímero de KrF ($\lambda = 248\text{nm}$, $\tau = 30\text{ ns FWHM}$) enfocado a 50° de la normal a la superficie del blanco. El tiempo de depósito, la frecuencia y el voltaje en el láser se mantuvieron constantes en 10 minutos, 10 Hz y 24 kV respectivamente. Como sustratos se utilizaron obleas de silicio (1 1 1). Los depósitos se llevaron a cabo a temperatura ambiente en un ambiente de nitrógeno molecular, N_2 . La presión de nitrógeno (molecular), que definiremos como P_N , fue controlada mediante un programa de cómputo que regula el flujo de gas hacia la cámara de crecimiento.

Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

4.1 Espectroscopias electrónicas.

Los espectros Auger para las películas depositadas a P_N de 0 y 100 mTorr, renio metálico y ReN_x respectivamente, se muestran en la figura 4.1.

En el primero, se observan una serie de picos que son identificados como renio y uno más que corresponde a oxígeno (Davis et al, 1978). Estos picos se identifican a partir de una base de datos que contiene toda la información en cuanto a energías características para cada elemento. La pequeña cantidad de oxígeno que se observa en este espectro puede ser atribuida a contaminación superficial en el blanco, esto es, la muestra pudo haberse oxidado durante el proceso de llevarla del empaque al portablanco y finalmente a la montura dentro de la cámara de introducción.

El espectro que corresponde al ReN_x muestra que sólo hay renio y nitrógeno en la película. Podemos observar de aquí, que la incorporación del nitrógeno en la película ha sido efectiva. Notamos, además, la ausencia de un pico que corresponde al oxígeno, lo cual confirma nuestra aseveración anterior de que la contaminación se encontraba de manera superficial en el blanco. Después de haber ablado la superficie de la muestra con el láser, este problema desaparece.

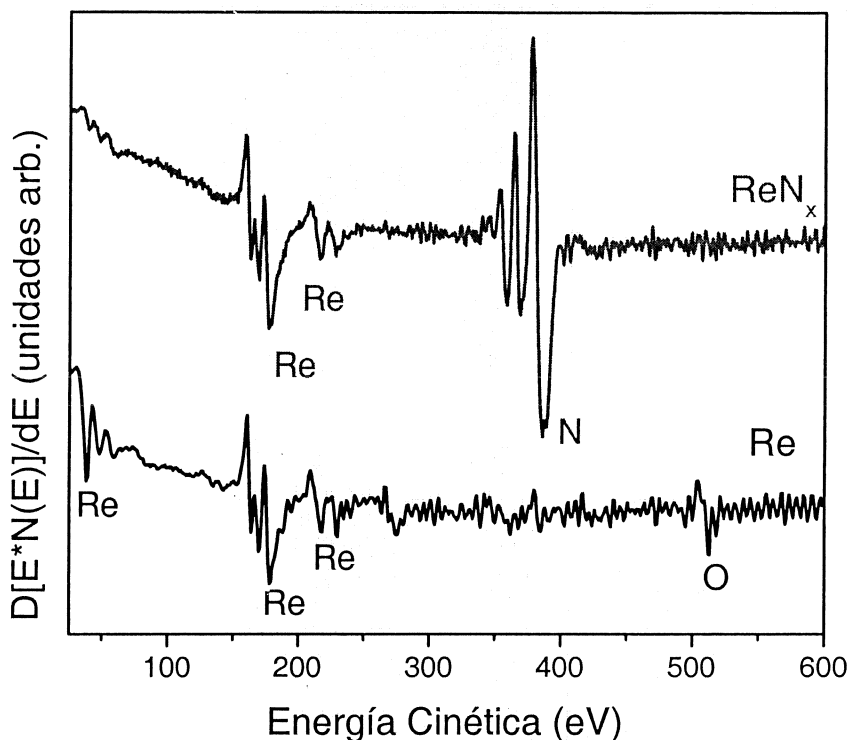


Figura 4.1. Espectros Auger para PD de Re y ReN_x. Estas PD fueron depositadas a P_N de 0 y 100 mTorr respectivamente.

La figura 4.2 muestra un espectro de XPS de una de las películas de ReN_x. Esta película fue depositada a una presión P_N = 100 mTorr. Este tipo de espectro muestra los elementos presentes en la superficie de un material, en este caso, la película, así como sus estados químicos. Por decirlo de alguna forma, este espectro representa una huella digital del material en cuestión y es de gran utilidad cuando se desconocen los elementos de los cuales está compuesto. En nuestro caso, sabemos esta información de antemano, por lo que este espectro se presenta sólo de manera ilustrativa. Sin embargo, cuando se conocen los componentes de la muestra, el espectro XPS puede ser de utilidad para

detectar algún tipo de contaminación, como oxígeno o algún otro elemento presente en la película, por ejemplo. Se puede ver que en nuestro caso no hay oxígeno presente.

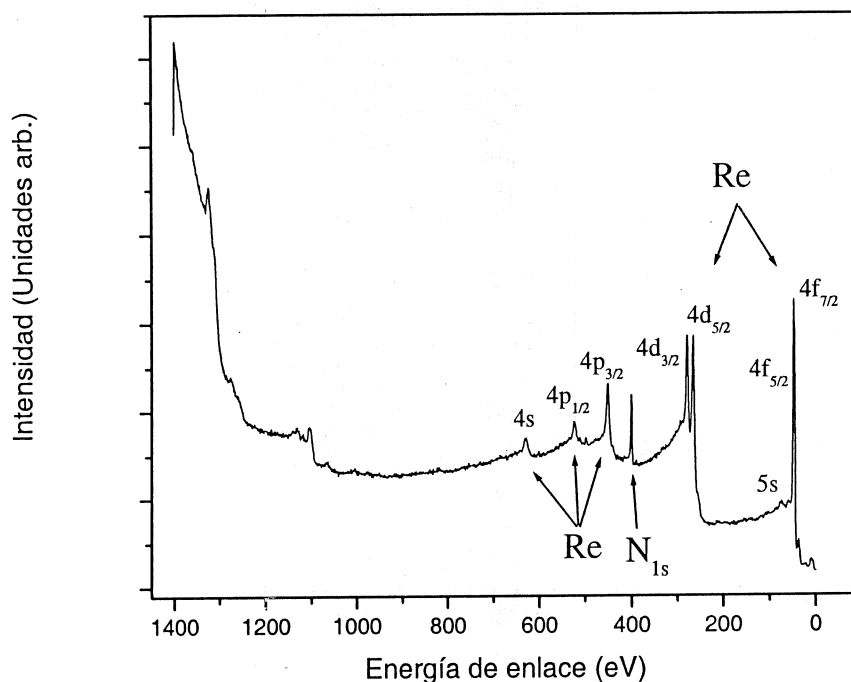


Figura 4.2. Espectro XPS para una película de ReN_x preparada a $P_N = 100$ mTorr.

La estequiometría de la película en función de la presión de nitrógeno P_N se muestra en la figura 4.3. Esta gráfica se obtuvo a partir de las áreas de los picos de XPS para las transiciones Re_{4f} y N_{1s} . Se observa que la concentración de nitrógeno va aumentando para valores de P_N menores a 100 mTorr. Para valores de $P_N \geq 100$ mTorr la concentración de nitrógeno se mantiene prácticamente constante. Se ve de esta gráfica, además, que a un valor de P_N de aproximadamente 75 mTorr, las concentraciones atómicas relativas son 50 y 50 at.% entre el renio y el nitrógeno.

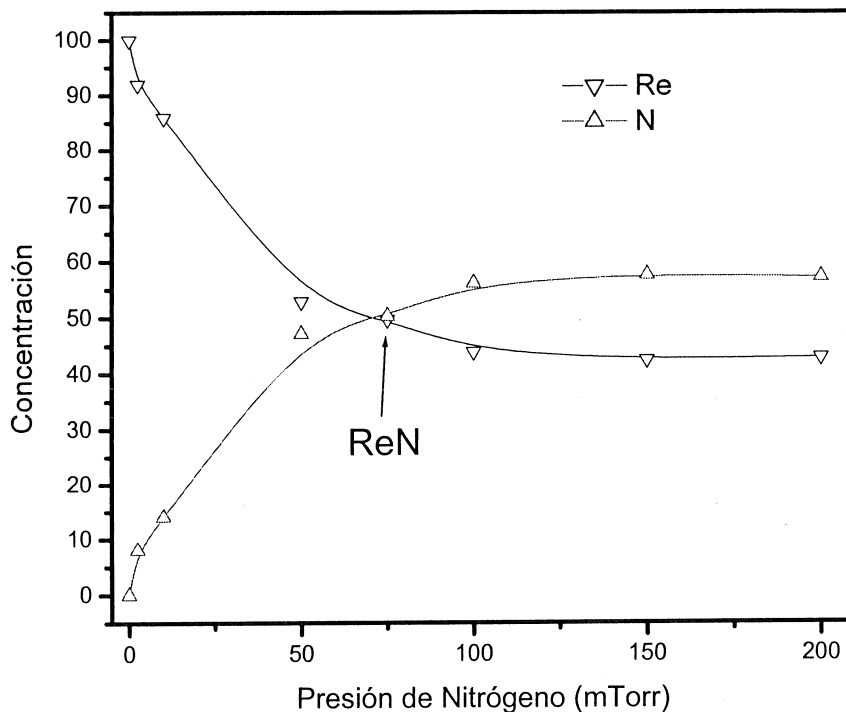


Figura 4.3. Concentraciones atómicas relativas como función de la presión de nitrógeno determinadas por XPS de alta resolución.

Asimismo, se pudo determinar el valor de la valencia promedio con la que trabaja el renio en cada película, o, de otra forma, para cada estequiometría. En la tabla II se resumen estos resultados, donde se observa la variación de la valencia del renio con la estequiometría de las películas y, en consecuencia, de la presión de depósito.

Podemos notar que para presiones de depósito entre $0 \leq P_N \leq 200$ mTorr se alcanzan dos estequiometrías ideales: ReN y Re_3N_4 , donde por ideales nos referimos a que los átomos adquieren una configuración electrónica de gas noble: $2s^22p^6$ para nitrógeno y $4d^{10}5s^25p^6$ para renio.

Tabla II. Presión de depósito vs. estequiometría para nitruros de renio producidos por ablación láser en ambiente de N_2 y a temperatura ambiente.

Presión de depósito (mTorr)	Estequiometría (x)	Valencia Re aprox.
0	0	0
2.5	0.09	0.27
10	0.16	0.48
25	0.21	0.63
50	0.89	2.67
75	1.01 (ReN)	3
100	1.28	3.84
150	1.35	4.05
200	1.33 (Re ₃ N ₄)	4

Podemos relacionar de manera gráfica estos resultados. La figura 4.4 muestra las líneas Re_{4f} y N_{1s} como función de la estequiometría según fueron determinadas por XPS. La línea Re_{4f} en estado metálico se encuentra en 40.3 eV y se desplaza a 41.8 eV para la estequiometría Re_3N_4 . Para bajas concentraciones de nitrógeno ($x \sim 0.1$), la línea de nitrógeno se encuentra en 398.0 eV, mientras que para Re_3N_4 se desplaza a un valor de 397.2 eV. Se estima una incertidumbre en la posición de las líneas menor a 0.2 eV.

Lo que nos indica esta gráfica es que durante el proceso de nitruración del material, el renio está actuando como donador de electrones, mientras que el nitrógeno los está aceptando. Como consecuencia de esto, al perder electrones los orbitales del renio se contraen, desplazándose hacia energías de enlace mayores. Podemos ver de la figura 8 que lo contrario pasa para el nitrógeno. Al aceptar electrones, sus orbitales se expanden y sus electrones se desplazan hacia energías de enlace menores.

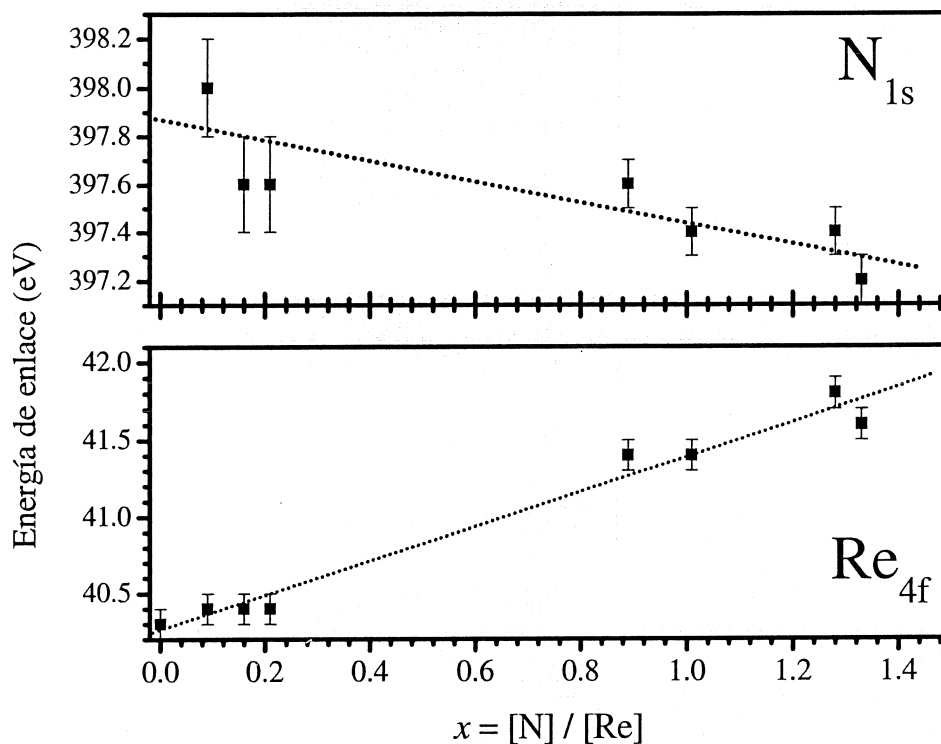


Figura 4.4. Picos de XPS para transiciones Re_{4f} y N_{1s} como función de la razón estequiométrica.

Los espectros EELS para las películas crecidas a presiones de nitrógeno P_N de 0, 10, 25, 50, 75, 160 y 200 mTorr se muestran en la figura 4.5. Observamos primeramente que la estructura de pérdida va cambiando de manera continua, consecuencia de la integración del nitrógeno en la matriz de renio.

Para la película depositada a $P_N = 0$ mTorr, se observa un pico de máxima intensidad a 27 eV, que corresponde a oscilaciones del plasmón de volumen ω_p de electrones libres para el renio metálico. Ahora, conforme la presión de nitrógeno aumenta, podemos ver como el plasmón de volumen se desplaza de este valor de 27 eV ($P_N = 0$ mTorr) a 29.7

eV ($P_N = 200$ mTorr), lo cual se debe a una mayor densidad de estados electrónicos en la banda de valencia en la fase nitrurada que en la fase metálica.

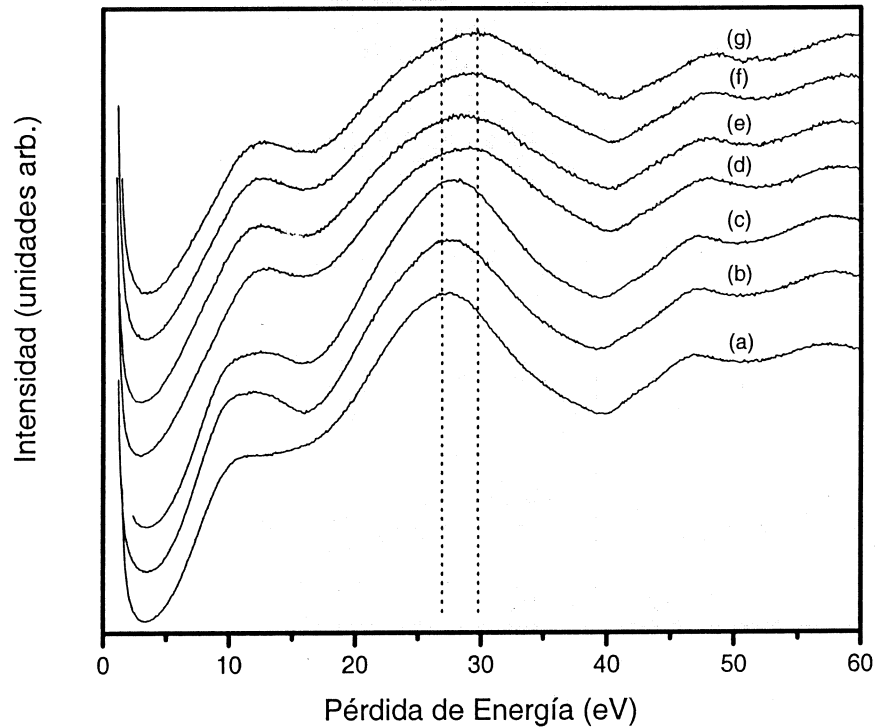


Figura 4.5. Espectros EELS para películas crecidas a P_N de (a) 0 mTorr; (b) 10 mTorr; (c) 25 mTorr; (d) 50 mTorr; (e) 75 mTorr; (f) 160 mTorr; y (g) 200 mTorr.

Otra característica a notar en la figura 4.5 son los hombros de menor energía que se observan a un lado de los picos de máxima intensidad. Éstos se desplazan hacia energías mayores e incrementan en intensidad como función de la presión de nitrógeno y están asociados a plasmones de superficie ω_s . En una superficie metálica limpia, la relación de dispersión de los plasmones de superficie a volumen está dada por (Stern et al., 1960):

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}} \quad (1)$$

sin embargo, no se observan pérdidas a estas energías en las películas, ni siquiera en aquella depositada a presión cero. Se sabe que la energía del plasmón de superficie debe ser afectada por la presencia de una capa dieléctrica (Stern et al., 1960). Tomando la posible existencia de esta capa, la ecuación (1) se modifica para quedar de la forma siguiente:

$$\omega_s = \omega_p \left(\frac{1}{1 + \epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (2)$$

donde ϵ_0 se refiere a la constante dieléctrica (CD) de la capa superficial en cuestión. Ahora, con esta información, podemos proceder de una forma indirecta a hacer un análisis de la superficie de nuestras muestras de ReN_x . Resolviendo la ecuación (2) para ϵ_0 , podemos obtener valores de la CD en función de la presión de depósito, determinando antes los valores tanto de ω_s como ω_p . Tenemos entonces, de (2)

$$\epsilon_0 = \left(\frac{\omega_p}{\omega_s} \right)^2 - 1 \quad (3)$$

Los valores de ω_s y ω_p se determinaron usando las funciones de ajuste gaussiano de un programa de cómputo para manejo de datos. Ahora, apoyándonos en los datos de XPS expuestos anteriormente, podemos suponer que en la superficie de las películas tenemos sólo capas del mismo material, es decir, ReN_x , excepto para aquella que fue depositada a $P_N = 0$ mTorr que, como se mencionó anteriormente, presentó una pequeña cantidad de oxígeno. Con esto en mente, podemos analizar la evolución de la constante dieléctrica de la superficie del material bajo la suposición anterior.

En la tabla III se presentan los valores de los plasmones de volumen y superficie para $0 \leq P_N \leq 200$ mTorr. La cuarta columna muestra los resultados de la ecuación (3).

Tabla III. Constante dieléctrica en función de la presión de ambiente de N_2 .

Presión de depósito (mTorr)	ω_s	ω_p	ϵ_0
0	14.9	26.4	2.14
10	13.3	27.7	3.34
25	12.3	26.9	3.79
50	11.5	27.2	4.65
75	11.2	27.0	4.82
160	11.4	27.4	4.76
200	11.5	27.8	4.85

De manera gráfica, los resultados de la tabla III se muestran en la figura 4.6. Vemos que conforme la presión aumenta, la CD aumenta hasta alcanzar un valor casi constante alrededor de 4.75 a una presión de aproximadamente 60 mTorr. Se requiere hacer un estudio más detallado que involucre el análisis de muestras de ReN_x preparadas a una presión mayor de 200 mTorr para ver si este comportamiento se mantiene o se presenta algún cambio. Este estudio deberá estar acompañado de un análisis por medio de caracterización óptica.

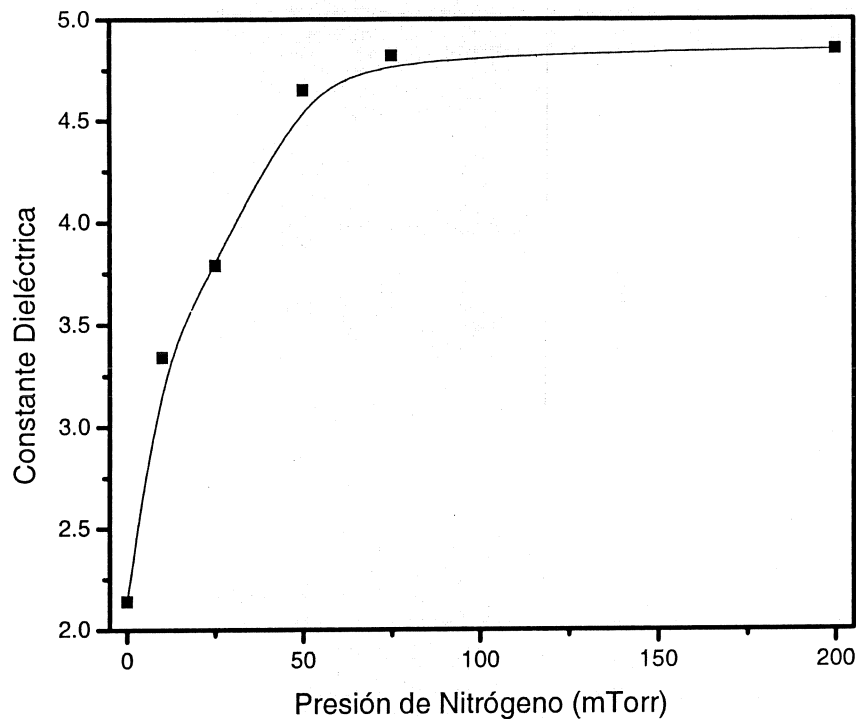


Figura 4.6. Constante dieléctrica de la superficie de películas delgadas de ReN_x como función de la presión de ambiente de N_2 .

4.2 Estabilidad térmica.

Se realizó un estudio de la descomposición térmica del ReN_x utilizando para esto la película preparada a $P_N = 150$ mTorr. Los resultados se muestran en la figura 4.7.

Para lograr el mejor contacto térmico posible, el sustrato se pegó con indio al portasustratos. Una vez crecida la película a la presión de nitrógeno mencionada anteriormente, se llevó a la cámara de análisis. Una vez dentro de la cámara, la película se calentó a temperaturas cada vez más altas, colectando datos mediante la técnica de XPS para cada una de las temperaturas preestablecidas. Se registraron los picos de

intensidad tanto del nitrógeno como del renio para cada temperatura. Se tomó en total un registro de 9 temperaturas, en incrementos irregulares.

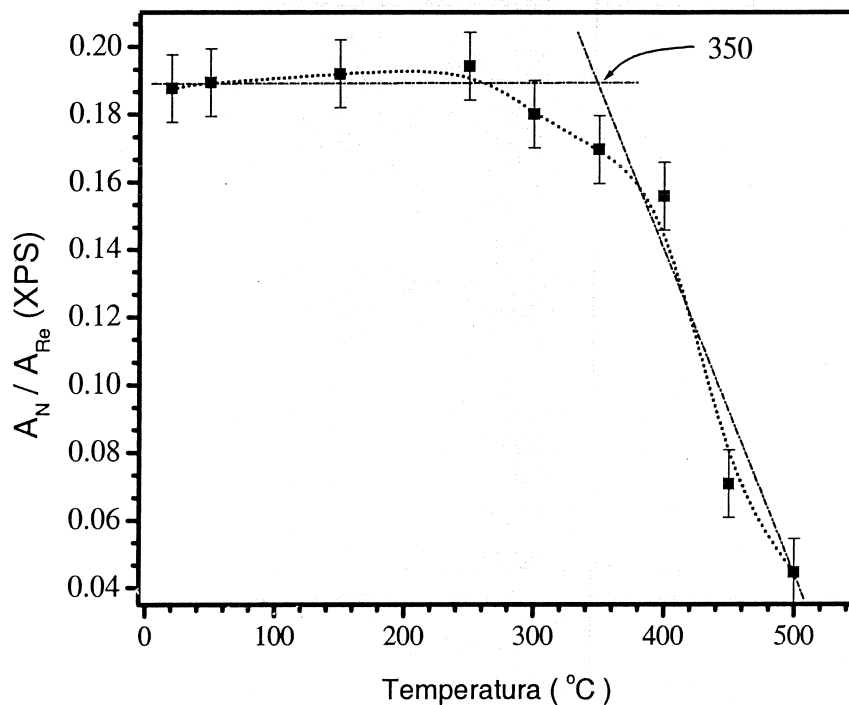


Figura 4.7. Razón de las áreas bajo los picos de las transiciones N_{1s} a Re_{4f} como función de la temperatura de calentamiento para una película de ReN_x depositada a 150 mTorr de N_2 . Las barras de error suponen un margen de error del 2% en la cuantificación del nitrógeno.

Podemos ver de la curva en la figura 4.7 que la muestra empieza a descomponerse alrededor de los 350 °C (623.15 K), esto es, empieza a perder su contenido de nitrógeno alrededor de esta temperatura. Este resultado difiere de los dos valores que se encontraron reportados en la literatura. El primero fue de 553 K (Ul Haq et al, 1982) y el segundo de 645 K (Clark et al, 1999).

4.3 Cristalinidad.

Se utilizó el método de XRD para examinar la estructura cristalina de las películas de ReN_x depositadas sobre silicio a un intervalo de presiones de $0 \leq P_N \leq 200$ mTorr. Al igual que en los análisis anteriores, estamos interesados principalmente en el efecto que tiene sobre la cristalinidad la variación en presión P_N . Los patrones de difracción correspondientes a cuatro presiones en este intervalo se muestran en la figura 4.8.

En la figura 4.8(a) ($P_N = 2.5$ mTorr) se puede observar una familia de picos de difracción alrededor de $2\theta \sim 40^\circ$. Estos picos corresponden al renio metálico, según la ficha de difracción PDF 05-0702. Se observan también dos picos que no pudieron ser identificados, pero que podrían ser atribuidos al material siendo nitrurado. De las gráficas siguientes, figuras 4.8(b) a 4.8(d), se puede notar cómo estos picos correspondientes al renio metálico, en la parte central de la gráfica, comienzan a disminuir en intensidad, caso contrario a los picos atribuidos al nitruro de renio. Éstos aumentan en intensidad conforme aumenta la presión P_N , apareciendo incluso nuevos picos. Los picos no identificados no pudieron ser indexados a ninguna fase de Re metal, nitruro u óxido mediante las fichas proporcionadas por el Centro Internacional para Datos de Difracción (JCPDS), organismo que se encarga de proveer fichas de difracción para distintos materiales. Sin embargo, la información estructural acerca de los nitruros de renio disponible en la literatura es muy escasa. Hay cuatro patrones de difracción disponibles por parte de la JCPDS para nitruro de renio, más uno para renio metálico, en

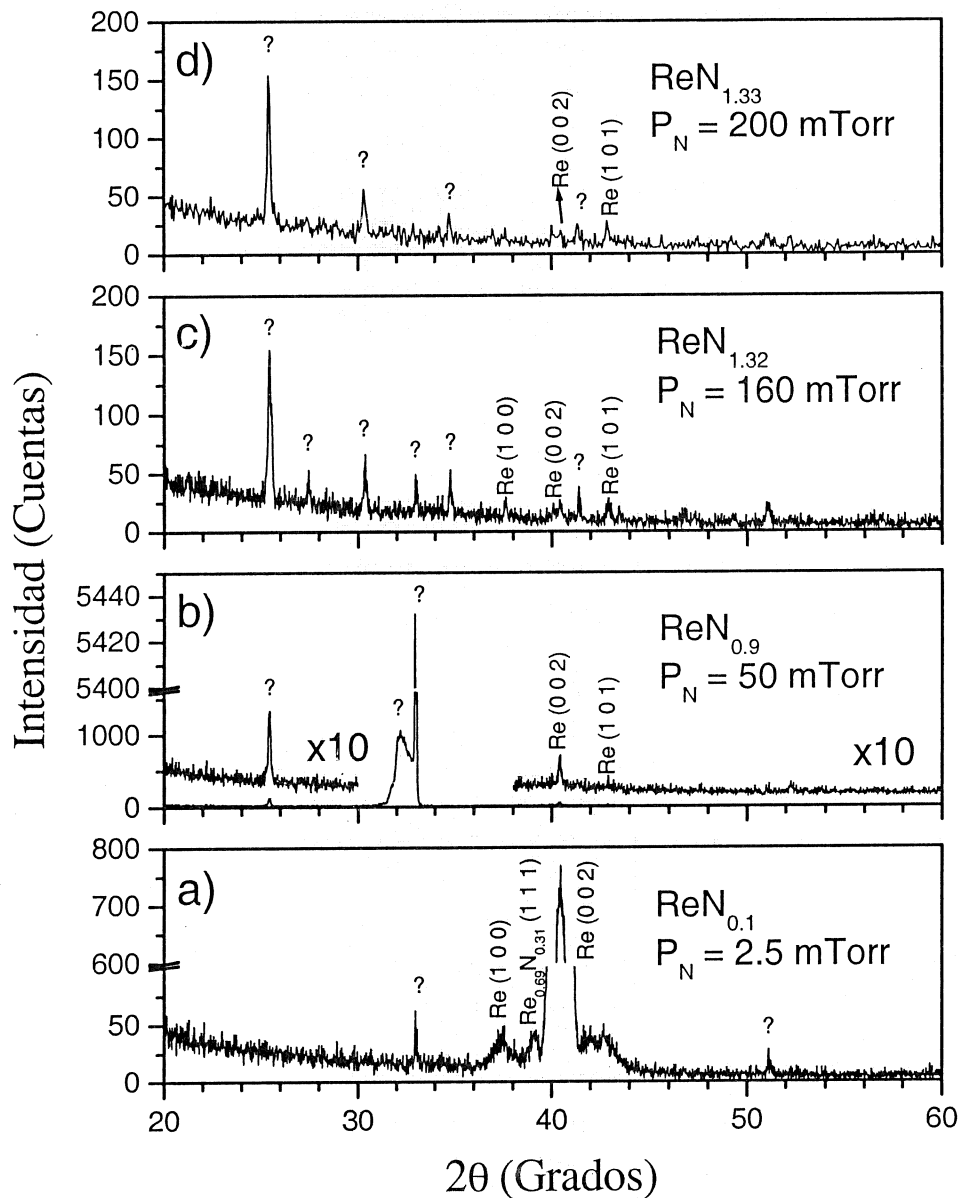


Figura 4.8. Patrones de difracción de rayos X de PD de ReN_x crecidas en el intervalo de presión $0 \leq P_N \leq 200$ mTorr.

comparación con alrededor de 23 para nitruro de titanio, por ejemplo. De hecho, de los patrones presentados en las figuras 4.8(a) a 4.8(d), los picos que se pudieron identificar

son aquellos que coinciden con la ficha de la JCPDS para el renio puro (PDF 05-0702). Sólo se pudo encontrar un pico de ReN_x , en la figura 4.8(a), que se aproxima a un valor indicado por las fichas de ReN_x de la JCPDS (PDF 37-0852). Sin embargo, los patrones de difracción no necesariamente deben coincidir. El método empleado por ellos para la elaboración de sus muestras de ReN_x fue el de implantación iónica, el cual consiste en introducir átomos dopantes ionizados en el sustrato con la energía suficiente para penetrar más allá de la superficie. En otras palabras, se lanzan átomos de nitrógeno sobre un blanco de renio y son forzados a integrarse en la matriz metálica. En este sentido, los patrones de difracción dependerán de condiciones tales como el método de preparación de la muestra, las condiciones de depósito o si la muestra fue analizada en forma de PD o en polvo, por ejemplo.

Otra característica importante de resaltar es el hecho de que se están obteniendo muestras de ReN_x cristalinas a temperatura ambiente. Gran parte de los depósitos de PD se hacen sobre sustratos calentados a diferentes temperaturas dado que esto favorece la cristalización en la muestra. En nuestro caso podemos ver que esa condición no impidió el que las muestras presentaran propiedades cristalinas claramente definidas.

4.4 Morfología.

Para estudiar la morfología de las PD de ReN_x se hizo uso de los microscopios de barrido electrónico (SEM) y fuerza atómica (AFM) disponibles en el CCMC.

Las figuras 4.9(a) y 4.9(b) muestra la superficie de un par de películas de ReN_x crecidas a $P_N = 25$ y 75 mTorr, respectivamente. Estas micrografías fueron tomadas mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5300.

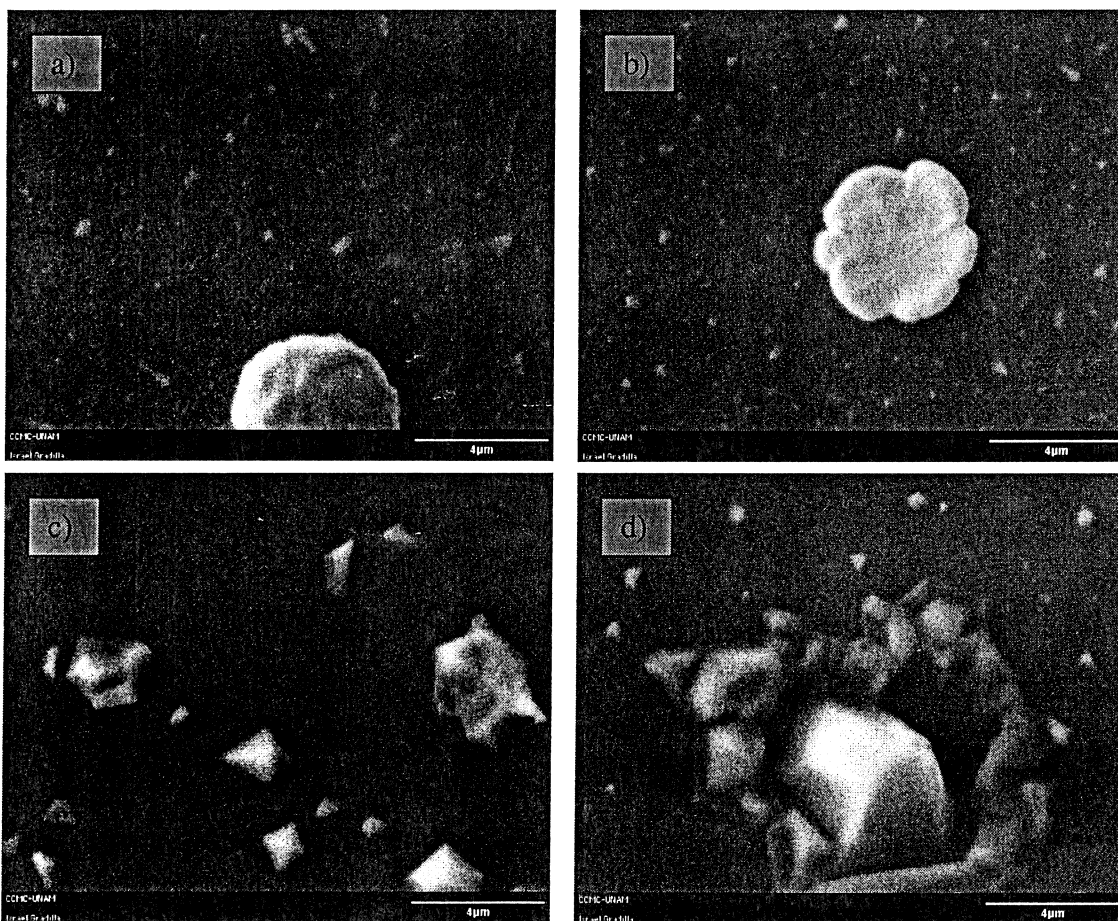


Figura 4.9. Imágenes de SEM la superficie de PD de ReN_x mostrando (a) y (b) partículas de splashing, $P_N = 25$ y 75 mTorr, respectivamente y (c) y (d) crecimiento cristalino, $P_N = 100$ y 160 mTorr respectivamente.

En estas figuras podemos notar la presencia de partículas que corresponden a salpicaduras de material sobre la superficie de la muestra. Este fenómeno es conocido comúnmente como *splashing* y es inherente a esta técnica de depósito. El *splashing* puede llevarse a cabo mediante tres mecanismos:

- i. Ebullición de la subsuperficie. El láser sobrecalienta la subsuperficie antes de que la superficie haya alcanzado el punto de evaporación, donde por subsuperficie nos referimos a una capa de material que se encuentra por debajo de la capa superficial. La superficie se rompe en partículas con tamaños del orden de micras cuando la subsuperficie se expande.
- ii. Retroceso de la onda de choque. La expansión de la pluma provoca un cambio de presión justo encima de la superficie. La onda de retroceso jala partículas de la superficie.
- iii. Exfoliación. Puede presentarse cuando el choque térmico provoca que se desprendan irregularidades de la superficie o también cuando la morfología de la superficie es muy irregular. Otra causa de *splashing* por exfoliación puede ser la ablación que se haya hecho anteriormente.

Una característica común de las partículas de *splashing* es que presentan formas irregulares, independientemente del mecanismo de depósito. Cabe mencionar, además,

que el splashing puede deberse a uno solo o a cualquier combinación de los mecanismos anteriores. En este caso, creemos que la causa principal es la exfoliación de la superficie del blanco durante la ablación.

Entre las posibles soluciones a este problema podemos mencionar el reducir la energía en el láser, a expensa de aumentar el tiempo de depósito. Se podría también hacer un barrido con el láser sobre el blanco, procurando que la evaporación sea lo más homogénea posible. Esto se intentó en un principio, pero no se logró debido a que el blanco es muy pequeño y consecuentemente el área disponible para hacer un barrido lo era también.

En las figuras 4.9(c) y 4.9(d) se observan partículas de un segundo tipo. Estas partículas, no obstante su diferencia en tamaño, presentan una característica común entre sí y diferente a aquellas mencionadas con anterioridad; presentan formas más definidas, lo cual es indicativo de crecimiento cristalino sobre la superficie de las muestras.

La información de SEM puede ser complementada mediante microscopía de fuerza atómica, dado el poder de resolución de esta última. Las figuras 4.10(a) y 4.10(b) son micrografías tomadas con el AFM. Estas películas fueron depositadas a 100 y 200 mTorr respectivamente. En ellas se pueden apreciar características sobre la superficie de las películas que no se observaban en las imágenes de SEM.

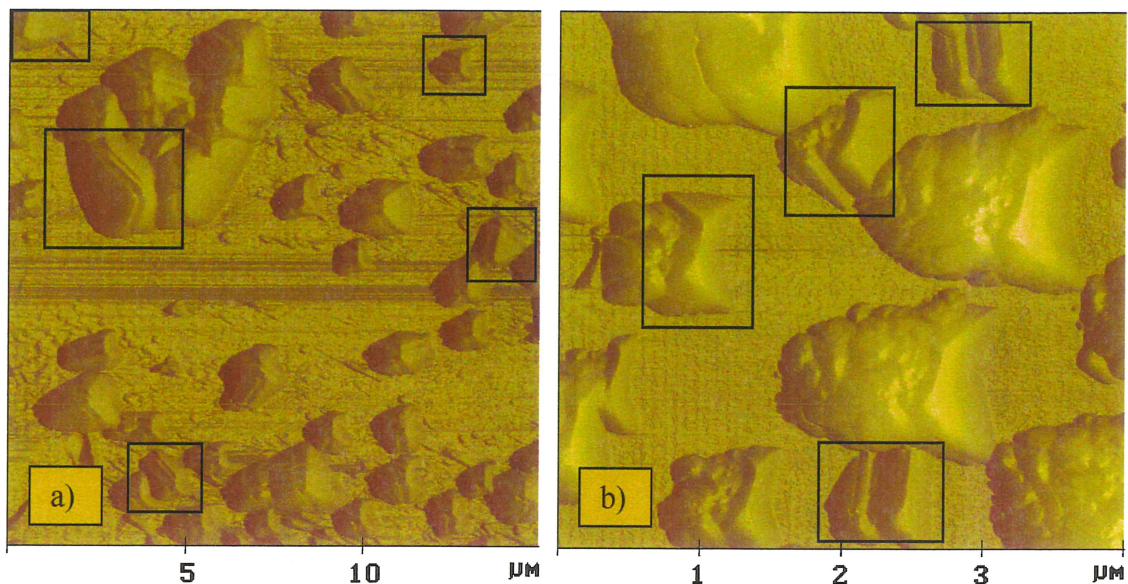


Figura 4.10. Imágenes de AFM tomadas de PD de ReN_x preparadas a P_N de (a) 100 mTorr y (b) 200 mTorr. En los recuadros puede apreciarse crecimientos cristalinos sobre la superficie de ambas muestras.

En ambas figuras se han enmarcado las características que se desea resaltar. Puede notarse que algunas partículas presentan facetas o caras claramente definidas. Observe en las figuras la presencia de planos, delimitados por secciones rectas paralelas y ángulos. Estas características son evidencia inequívoca de la formación de cristales, de la orden de micras, sobre la superficie de las muestras.

Las películas delgadas son usualmente caracterizadas por su resistencia de hoja ρ_s . Para medir esta característica en nuestras películas, utilizamos la técnica conocida como método de cuatro puntas, el cual es uno de los más comunes para medir la resistividad de una película delgada puesto que los métodos de sólo dos puntas son más difíciles de interpretar (Schroder, 1990). En él, dos puntas conducen corriente y las otras dos se utilizan para medir voltaje. Las puntas se acomodan en línea y con separaciones iguales

entre cada una. El arreglo se muestra en la figura 4.11. La corriente entra por la punta 1 y sale por 4, utilizando entonces 2 y 3 para medir voltaje. La separación entre las puntas se denota por s , cuyo valor es de 0.5 cm.

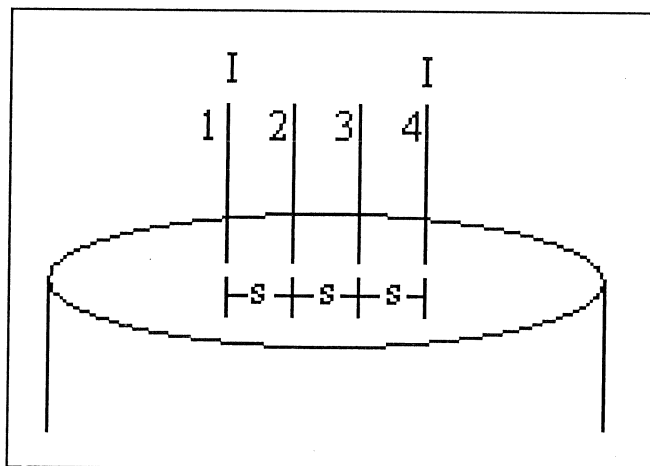


Figura 4.11. Método de cuatro puntas para determinar resistividad de hoja en películas delgadas.

La resistencia de hoja está dada por (Schroder, 1990):

$$\rho_s = 4.532 \frac{V}{I} \quad (4)$$

y se da en unidades de Ω/cuadro . La gráfica 4.12 muestra los resultados de estas mediciones. Podemos observar de esta figura que las películas se vuelven más conductoras como función de la estequiometría. Para renio metálico ($x = 0$) el valor de la resistividad es alrededor de $1\text{k}\Omega/\text{cuadro}$. De aquí, el valor disminuye, i.e. las películas se vuelven más conductoras, a alrededor de $100 \Omega/\text{cuadro}$ para las estequiometrías $0 < x < 1.3$. A partir de $x > 1.33$ es que el valor de la resistencia de hoja se incrementa enormemente hasta alcanzar un valor alrededor de los $2 \text{M}\Omega/\text{cuadro}$.

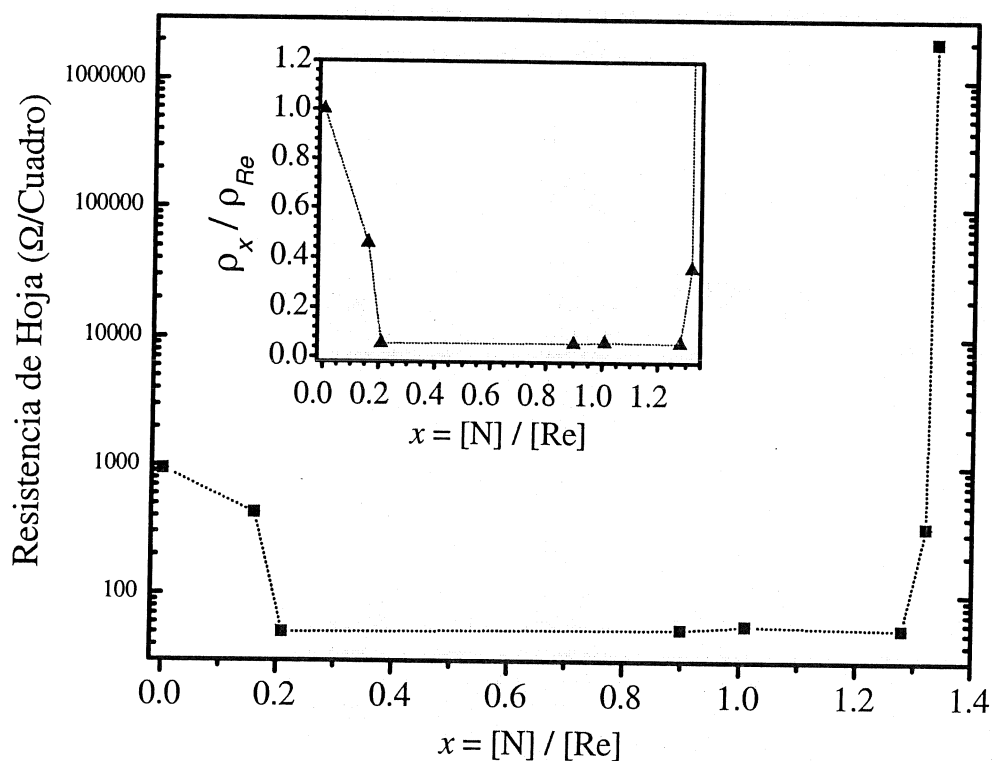


Figura 4.12. Resistencia de hoja de PD de ReN_x crecidas en el intervalo de presión $0 \leq P_N \leq 200$ mTorr.

Este comportamiento corrobora nuestra hipótesis inicial acerca del comportamiento eléctrico de los nitruros de renio, esto es, muestran buena conducción eléctrica para bajas concentraciones y características dieléctricas para altas concentraciones de nitrógeno. Lo que no esperábamos era el comportamiento para medianas concentraciones, es decir, se esperaba una transición metal \rightarrow semiconductor y lo que se observó fue una transición metal \rightarrow ⁽⁺⁾metal, o sea, que las películas se vuelven más metálicas a medida que se incrementa la presión de depósito.

Los resultados anteriores son un buen punto de partida para discutir algunos aspectos de los NMT. Actualmente, la teoría más aceptada para explicar la estructura electrónica de NMT expresa que sus interacciones una combinación de enlaces metálico, iónico y covalente (Häglund et al., 1993). Sin embargo, no hay hasta ahora una forma de determinar, a priori, el carácter químico prevaleciente de un NMT en particular. Tal vez el problema es que estamos acostumbrados a pensar en términos de la teoría molecular-orbital. En ella, si el carácter iónico incrementa, el carácter covalente se debilita y viceversa. ¿Será posible que en un sólido dado las interacciones metálicas, iónicas y covalentes se incrementen al mismo tiempo?

La energía de enlace observada en el intervalo de 398.0 eV a 397.2 eV para la transición N1s (ver figura 4.4) indica que el nitrógeno está actuando como un receptor de electrones en estas películas Re-N en un estado iónico relativamente grande. Sin embargo, como es evidente, la cantidad de transferencia de carga de los átomos de Re a N es función de la estequiometría. Los nuevos estados introducidos en la banda de valencia por los átomos de N se traslapan con los estados metálicos para bajas concentraciones de nitrógeno. Esto significa que los estados metálicos están trabajando como “puentes electrónicos” para deslocalizar los electrones contribuidos (o ganados) por los átomos de N. Una consecuencia directa de esto es que la resistividad de los nitruros de renio disminuya en función de la incorporación de nitrógeno.

Estos resultados implican que la resistividad eléctrica de los metales de transición (incluyendo algunas otras características físicas asociadas a concentraciones electrónicas cerca del nivel de Fermi) puede ser regulada incorporando de manera controlada nitrógeno en la matriz metálica.

Capítulo 5. CONCLUSIONES.

Se ha preparado exitosamente una serie de películas delgadas de nitruro de renio mediante la técnica de ablación láser en ambientes de nitrógeno molecular. Variando la presión de nitrógeno entre $P_N = 0$ y $P_N = 200$ mTorr fue posible regular la estequiometría de las películas entre $x = 0$ y $x = 1.33$, alcanzando 3 estequiometrías: Re ($P_N = 0$ mTorr), ReN ($P_N = 75$ mTorr) y Re_3N_4 ($P_N = 200$ mTorr). Mediante XPS se observa que en este proceso el renio actúa como donador de electrones mientras que el nitrógeno actúa aceptándolos. Como consecuencia de esto, la línea de Re_{4f} se desplaza de una energía de enlace de 40.3 eV para renio metálico a 41.8 eV para la estequiometría Re_3N_4 . La línea de N_{1s} se desplaza de 398.0 eV para bajas concentraciones de nitrógeno a 397.2 eV para la misma estequiometría final anterior.

La forma de las curvas obtenidas por pérdidas de energía electrónica cambia de manera constante conforme aumenta la presión P_N y como consecuencia se observa que la constante dieléctrica de la superficie del material cambia su valor de $\epsilon_0 = 2.14$ para $x = 0$ hasta $\epsilon_0 = 4.85$ para $x = 1.3$. Asimismo, un estudio sobre la estabilidad térmica de la película depositada a $P_N = 150$ mTorr revela que el material se descompone a una temperatura alrededor de los 350 °C (623.15 K), valor que no coincide con la literatura.

Se encontró mediante análisis de XRD que las películas presentan un patrón de difracción claramente definido a pesar de haber sido crecidas a temperatura ambiente.

Para $P_N = 2.5$ mTorr se observa una familia de picos correspondientes al renio metálico y un par de picos que podrían ser atribuidos a nitruro de renio. Conforme aumenta la presión P_N los primeros disminuyen mientras que los segundos aumentan en intensidad, apareciendo incluso nuevos picos, lo cual fundamenta nuestra hipótesis anterior. La información estructural acerca de ReN_x es muy escasa, por lo que se requiere un estudio más detallado en este respecto.

Morfológicamente, se notaron dos peculiaridades en las películas: éstas presentan partículas sobre su superficie atribuidas a splashing por exfoliación de la superficie del blanco durante la ablación, y segunda, se observaron partículas con formas claramente definidas que indican un crecimiento cristalino. Se observó, además, que las películas tienden a oxidarse rápidamente una vez expuestas al medio ambiente, lo cual aumenta el número de partículas con características cristalinas.

Corroboramos, además, nuestra hipótesis inicial en cuanto al comportamiento de las PD de ReN_x , esto es, muestran características metálicas para bajas concentraciones de nitrógeno y se vuelven dieléctricas para concentraciones altas de nitrógeno ($P_N > 150$ mTorr). Sin embargo, para concentraciones medianas de nitrógeno, tienden a ser más conductoras que en el estado metálico. Esta transición metal \rightarrow ⁽⁺⁾metal \rightarrow dieléctrico es una consecuencia de la estructura electrónica de los NMT.

BIBLIOGRAFÍA.

Asano, M., K. Umeda y A. Tasaki. 1990. Cu_3N Thin Film for a New Light Recording Media. *Jpn. J. Appl. Phys.* 29: 1985-1986.

Balfour, W. J., J. Cao, C. X. W. Quian y S. J. Rixon. 1997. The Visible Spectrum of Rhenium Mononitride. *J. Molec. Spectroscopy* 183: 113-118.

Bloor, D., M. C. Flemings, R. J. Brook y S. Mahajan. 1994. *The Encyclopedia of Advanced Materials*, Vol. 3. Elsevier Science Ltd. Oxford. 1760 p.

Buschow, K. H. J., R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilshner, E. J. Kramer y S. Mahajan. 2001. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Vol. 7. Elsevier Science Ltd. Oxford. 6161 p.

Capano, M. A., A. A. Voevodin, J. E. Bultman y J. S. Zabinski. 1997. Pulsed Laser Deposition of Titanium-Carbonitride Thin Films. *Scripta Materialia* 36(10): 1101-1106.

Chrissey, D. B. y G. K. Hubler. 1994. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. John Wiley and Sons. New York. 1 p.

Clark, P., B. Dhandapani y S. T. Oyama. 1999. Preparation and Hydrodenitrogenation Performance of Rhenium Nitride. *Appl. Catalysis A* 182(2): 175-180.

- Davenport, W. H., V. Kollonitsch y C. H. Kline. 1968. Advances in Rhenium Catalysts. *Ind. Eng. Chem.* 60: 10-19.
- Davis, L., N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach y R. E. Weber. 1978. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. 2nd ed. Perkin Elmer. Eden Prairie. 217 p.
- Disalvo, F. J. y S. J. Clarke. 1996. Ternary Nitrides: a Rapidly Growing Class of New Materials. *Curr. Opin. Solid State Mater Sci.* 1: 241-249.
- Gregory D. H. 1999. Structural Families in Nitride Chemistry. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 259-270
- Häglund, J., A. Fernández, G. Grimvall y M. Körling. 1993. Theory of Bonding in Transition-Metal Carbides and Nitrides. *Phys. Rev. B* 48(16): 11685-11691.
- Jacobs, H. 1996. Group V and VI Alkali Nitridometalates: a Growing Class of Compounds with Structures Related to Silicate Chemistry. *Chem. Rev.* 96: 2053-2062.
- Kniep, R. 1997. Ternary and Quaternary Metal Nitrides: a New Challenge for Solid State Chemistry. *Pure Appl. Chem.* 69: 185-191.
- Mukerji, J. 1993. *Chemistry of Advanced Materials*. Blackwell Scientific. Oxford. 23 p.

Nakamura, S. 1997. Blue-Green Light Emitting Diodes and Violet Laser Diodes. Mater. Res. Soc. Bull. 22: 17-57

National Research Council. 1989. Materials Science and Engineering for the 90's: Maintaining Competitiveness in the Age of Materials. National Academy Press. Washington, D. C. 19 p.

Niewa, R. y F. J. Disalvo. 1998. Recent Developments in Nitride Chemistry. Chem. Mater. 10: 2733-2752.

Ohring, M. 1992. The Materials Science of Thin Films. Academic Press. San Diego. xix, 1 p.

Ohring, M. 1995. Engineering Materials Science. Academic Press. San Diego. 1 p.

Pankov, V., M. Evstigneev y R. H. Prince. 2002. Room Temperature Fabrication of Hard AlN/TiN Superlattice Coatings by Pulsed Laser Deposition. J. Vac. Sci. Technol. A 20: 430-436.

Perrone, A. 2002. State of the Art Reactive Pulsed Laser Deposition of Nitrides. Jpn. J. Appl. Phys. 41: 2163-2170

Powder Diffraction File. Joint Committee on Powder Diffraction Standards.
International Center for Diffraction Data. File Card No. 05-0702.

Powder Diffraction File. Joint Committee on Powder Diffraction Standards.
International Center for Diffraction Data. File Card No. 37-0852.

Ram, R. S., P. F. Bernath W. J. Balfour, J. Cao, C. X. W. Qian y S. J. Rixon. 1994.
Laser and Fourier Transform Spectroscopy of the $[23.8]1-X^0+$ System of ReN. J. Molec.
Spectroscopy 168: 350-362.

Sámano, E. C., R. Machorro, G. Soto y L. Cota-Araiza. 1998. Effects of Background
Gas-Plume Interaction in the Deposition of SiN_x Films. Appl. Surf. Sci. 127-129: 1005-
1010.

Schroder, D. K. 1990. Semiconductor Material and Device Characterization. John
Willey and Sons. New York. 2 p.

Smith, D. L. 1995. Thin Film Deposition: Principles and Practice. McGraw-Hill. 1 p.

Soto, G., E. C. Sámano, R. Machorro y L. Cota-Araiza. 1998. Growth of SiC and
 SiC_xN_y . Films by Pulsed Laser Ablation of SiC in Ar and N₂ Environments. J. Vac. Sci.
Technol. A 16(3): 1311-1315.

Soto, G., E. C. Sámano, R. Machorro, M. H. Farias y L. Cota-Araiza. 2001. Study of Composition and Bonding Character of CN_x Films. *Appl. Surf. Sci.* 183(3-4): 246-258.

Soto, G., J. A. Díaz, R. Machorro, A. Reyes y W. De la Cruz. 2002. Beryllium Nitride Thin Film Grown by Reactive Laser Ablation. *Materials Letters* 52: 29-33.

Soto, G., W. De la Cruz, F. F. Castellón, J. A. Díaz, R. Machorro y M. H. Farias. 2003a. Tungsten Nitride Films Grown via Pulsed Laser Deposition Studied in situ by Electron Spectroscopies. *Applied Surface Science* 214: 58-67.

Soto, G., J. A. Díaz y W. De la Cruz. 2003b. Copper Nitride Films Produced by Reactive Pulsed Laser Deposition. *Materials Letters* 57: 4130-4133.

Srinivasan, M. y W. Rafaniello. 1997. Carbide, Nitride and Boride Materials: Synthesis and Processing. Chapman and Hall. London. 32 p.

Stern, E. A. y R. A. Ferrell. 1960. Surface Plasma Oscillations of a Degenerate Electron Gas. *Phys. Rev.* 120: 130-136.

Ul Haq, A. y O. Meyer. 1982. Electrical and Superconducting Properties of Rhenium Thin Films. *Thin Solid Films* 94: 119-132.