

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS



**Estudio de las Propiedades Mecánicas de las Películas Delgadas de
Nitruro de Tungsteno Depositadas por Ablación Láser.**

TESIS

Que para obtener el título de

Físico

Presenta:

Mariana Jeannete Oviedo Bandera

Ensenada, Baja California. Abril del 2005

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS

***ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS
PELÍCULAS DELGADAS DE NITRURO DE TUNGSTENO
DEPOSITADAS POR ABLACIÓN LÁSER.***

TESIS PROFESIONAL

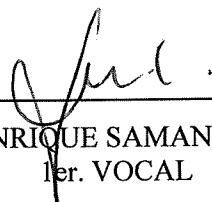
QUE PRESENTA

MARIANA JEANNETE OVIEDO BANDERA

APROBADO POR:



DR. JESÚS ANTONIO DÍAZ HERNÁNDEZ
PRESIDENTE DEL JURADO



DR. ENRIQUE SAMANO TIRADO
1er. VOCAL



M.C. JESÚS RAMÓN LERMA ARAGÓN
SECRETARIO

Ensenada, Baja California, Abril del 2005.

RESUMEN de la Tesis de Mariana Jeannete Oviedo Bandera presentada como requisito parcial para la obtención de la licenciatura en Físico.

Resumen aprobado:

JESÚS ANTONIO DÍAZ
Dr. Jesús Antonio Díaz Hernández

*“ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS PELÍCULAS DELGADAS
DE NITRURO DE TUNGSTENO DEPOSITADAS POR ABLACIÓN LÁSER”*

Se prepararon una serie de películas delgadas de nitruro de tungsteno (WN_x) por medio de la técnica de ablación láser sobre sustratos de silicio (111). Para el crecimiento de la película se utilizó un blanco de tungsteno colocado en un ambiente de nitrógeno. Para determinar la densidad de las películas, la composición elemental y el estado químico, las muestras se analizaron *in-situ* por espectroscopías de electrones Auger (AES), fotoemisión de rayos X (XPS) y pérdidas de energía electrónica (REELS). Las espectroscopías muestran que la reacción del nitrógeno con el tungsteno es efectiva; el nitrógeno se integra a la matriz del tungsteno cambiando gradualmente la configuración electrónica, los estados químicos y las propiedades mecánicas de la película. Los depósitos también fueron analizados *ex-situ* por microscopía de fuerza atómica, los resultados de esta microscopía indican que conforme la presión de nitrógeno aumenta, la rugosidad tiende a aumentar, consiguiéndose rugosidades de 0.1 nm a 0.66 nm para presiones comprendidas entre los 10^{-8} a 10^{-1} Torr. La dureza tiene un comportamiento independiente del sustrato (silicio y acero inoxidable) alcanzando un valor máximo a una presión de 25 mTorr obteniendo durezas de 24.25 GPa sobre silicio y 23.95 GPa las depositadas en acero.

AGRADECIMIENTOS

A ti principalmente, Dios

A esos seres maravillosos que han estado conmigo en los momentos de dicha y de dificultad, que me han dado, dan y darán su apoyo sin dudarlo, a ustedes que confían en este ser mortal lleno de defectos. Solo puedo decirles dos cosas los amo y muchas gracias.....Eduardo y Sabina, mis padres.

A ti mi viejita hermosa por presionarme a terminar mi tesis por darme tu energía a través de tus deliciosas comidas, abuelita Celia.

A ustedes mi ejemplo a seguir por su dedicación, pasión en lo que hacen, por enseñarme a ver la vida. Gracias por todo mis niños del alma, mis hermanos Eduardo y Edgar.

A mis grandes amigas y amigos por su tiempo, ánimos y apoyo antes, durante y después de mi carrera Ana, Carlos, Yuri, Laura, Gerardo, Fernanda, Antonio, Paty, Ericka, Jean, Abraham.....

A mis niñas hermosas Airam y Mitzi a mi niño bonito Junior.

A mis asesores de tesis el Dr. Wencel de la Cruz y al Dr. Jesús Antonio Díaz, por brindarme su apoyo, sus conocimientos y su amistad.

Al Dr. Enrique Samano por enseñarme a manejar el nanoindentador, asesorarme y por su amistad Gracias.

Al M.C. Jesús Lerma por aceptar ser mi sinodal en mi tesis y por supuesto por su amistad.

A los Mariscos "La Guerrerense" por darme de comer todos los días durante mi carrera para alivianarme de mis desvelos y de mis crudas siempre estuvieron ahí, gracias.

A la UABC por el apoyo durante mi carrera

Al Centro de Ciencias de la Materia Condensada por permitirme realizar mis estudios de tesis.

A mis maestros en especial al Dr. Roberto Machorro y Dr. Eugenio Méndez.

ÍNDICE

Capítulo 1. Introducción

1.1 ¿Qué es un material?	1
1.2 Tipos de materiales	2
1.3 El significado de superficie	4
1.4 Películas delgadas y sus técnicas de crecimiento	5
1.5 Importancia de las películas delgadas de WN_x	7
1.6 Análisis <i>in-situ</i> y <i>ex-situ</i>	8

Capítulo 2. Metodología

2.1 Preparación de las películas	10
2.2 Caracterización elemental y química de las películas	11
2.3 Caracterización morfológica y mecánica de las películas	18
2.4 Análisis de la punta tipo Berckovich	26
2.5 Análisis de los datos	28

Capítulo 3. Resultados y Discusiones

3.1 Análisis de cuantificación elemental	35
3.2 Análisis de REELS	37
3.3 Análisis de Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)	40
3.4 Análisis de Nanoindentación	43

Capítulo 4. Conclusiones 48

Capítulo 5. Referencias 50

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 1

Figura 1	5
Figura 2	5
Figura 3	9

Capítulo 2

Figura 4	11
Figura 5	12
Figura 6	12
Figura 7	15
Figura 8	18
Figura 9	19
Figura 10	20
Figura 11	20
Figura 12	21
Figura 13	22
Figura 14.....	23
Figura 15	24
Figura 16.....	24
Figura 17	25
Figura 18	25
Figura 19	26
Figura 20	27
Figura 21	27
Figura 22	28
Figura 23	29
Figura 24	29
Figura 25	30
Figura 26	32

Capítulo 3

Figura 27	34
Figura 28	37

Figura 29	38
Figura 30	39
Figura 31	40
Figura 32	41
Figura 33	43
Figura 34	44
Figura 35	44
Figura 36	45
Figura 37	46

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I	3
Tabla II	37
Tabla III	42

Capítulo 1. Introducción

1.1 ¿Qué es un material?

En lo referente a la ciencia, la palabra material puede ser definida como toda aquella sustancia de las que están hechas las cosas y los seres. Lo que identifica al campo de los materiales es su propio nombre; esto es, todo lo que este formado por materia. Por ejemplo, madera, plásticos, metales, vidrio y cerámicos. Las propiedades, la disponibilidad, las características físicas y químicas, los usos y las aplicaciones de los materiales son diferentes. ¿Cómo definir tan vasta extensión? Guillermo Aguilar (Aguilar internet) hace bien en acudir a nuestra intuición; más aún porque cuando de materiales se habla no siempre se incluyen todos los que estrictamente lo son. Generalmente se dejan fuera elementos y sustancias que no se utilizan para la manufactura de objetos y cosas. El agua rara vez se incluye como material, aun cuando estrictamente lo es; lo mismo ocurre con el aire que respiramos y (afortunadamente) con la carne que constituye nuestro cuerpo.

1.2 Tipos de materiales

Los materiales tradicionales difícilmente soportan condiciones del espacio exterior. Los metales, que en general tienen puntos de fusión altos y por ende soportan altas temperaturas, también tienen la característica de que su densidad es alta. Los polímeros, que suelen ser menos densos que los metales, tienen puntos de fusión más bajos que los metales. La solución parece estar pues en los cerámicos, y ésta es la razón por la cual han cobrado tanta importancia en los últimos años. También fueron los materiales "más importantes" en los primeros siglos de existencia de la humanidad.

La cerámica de nuestros días recibe el nombre de cerámica avanzada y se trata de composiciones con alto grado de pureza, constituidas por partículas ultrafinas, sinterizadas y tratadas bajo condiciones perfectamente controladas. Su diferencia con los materiales cerámicos tradicionales es que éstos se basan principalmente en silicatos, debido primordialmente a que la naturaleza nos lo provee en grandes cantidades en la corteza terrestre, mientras que la cerámica avanzada incluye nitruros, carburos, óxidos, carbonatos, etc. Las cerámicas avanzadas poseen propiedades especiales, como su alta resistencia a la temperatura, a la corrosión y al desgaste, así como propiedades eléctricas y ópticas que los hacen sumamente útiles para un gran número de aplicaciones. La tabla I nos da información acerca de ciertos elementos con grandes aplicaciones tecnológicas que son utilizados en la fabricación de materiales cerámicos.

Tabla I. Funciones principales de algunos elementos de la tabla periódica utilizados en la fabricación de cerámicas avanzadas.

ELEMENTO	FUNCIONES PRINCIPALES
Aluminio	Desoxida eficazmente y restringe el crecimiento del grano.
Silicio	Elemento de aleación para láminas eléctricas y magnéticas, mejora la resistencia a la corrosión y hace resistentes los aceros de baja aleación.
Titanio	Baja toxicidad y templabilidad en aceros al cromo.
Tungsteno	Forma partículas duras y resistentes a la abrasión en acero para herramientas y, promueve la dureza y la resistencia a altas temperaturas

Para mejorar todas estas funciones de los elementos se comenzó a hacer mezclas de ellos y crear nuevos compuestos con diferentes propiedades. Una forma económica de obtener estos nuevos compuestos es a través de su producción en forma de películas delgadas.

1.3 El significado de superficie

¿Qué es la superficie? El concepto intuitivo de que precisamente donde termina un cuerpo hay una superficie, es una idealización que resulta bastante cómoda en muchas circunstancias. Cuando los detalles microscópicos son visibles y se alcanza a distinguir la superficie rugosa a la materia, la idealización deja de ser práctica y la comodidad desaparece. Lo que hay más allá de esa superficie puede ser otro cuerpo, o un líquido, o la atmósfera, o el vacío.

Alguien, tratando de explicar el significado de superficie, nos dirá que la superficie es el *lugar de los puntos que delimitan un cuerpo*. Sí, pero al mirar microscópicamente esas delimitaciones encontramos que la forma de la superficie es muy complicada o el concepto muy difícil —incluso imposible— de aplicar (Ver figura 1 y 2). Por ejemplo, al considerar la región donde termina un líquido y empieza la atmósfera vemos que las moléculas del líquido saltan continuamente. Algunas se van para siempre (evaporación), otras regresan y algunas que inicialmente estaban en la atmósfera, fuera del líquido, se incorporan a él. Cuando el sistema (líquido y atmósfera) está en equilibrio encontramos que, en promedio, las moléculas que abandonan el líquido en un segundo son iguales en número a las que caen a él durante el mismo intervalo de tiempo.

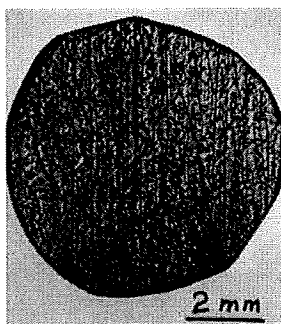


Figura 1. Aspecto de una superficie recién formada al ser observada con poca resolución en un microscopio óptico.

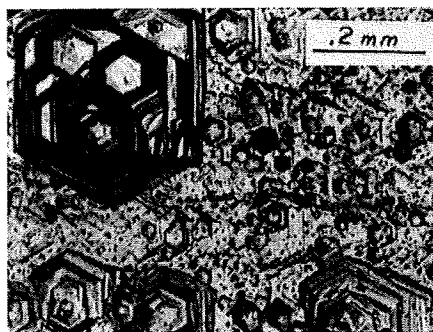


Figura 2. Fotografía de una superficie de un cristal de sulfuro de cadmio.

1.4 Películas delgadas y sus técnicas de crecimiento

Con la idea de mejorar todas estas funciones de los elementos puros es que se comienza a hacer mezclas entre ellos y, así crear nuevos compuestos con diferentes propiedades. Existen varias técnicas experimentales para la obtención de dichos compuestos, una de ellas es la síntesis de películas delgadas. La película delgada es un conjunto de capas monoatómicas de algún elemento o compuesto, que por medio de un método de síntesis que puede ser físico o químico se deposita sobre un sustrato. Algunas de estas técnicas son las de evaporación, erosión iónica o ablación láser.

El primer experimento de depósito de películas delgadas utilizando láseres pulsados de alta potencia, se llevó a cabo hace ya más de 35 años por Smith y Turner (Smith 1967), poco después de la invención del láser de rubí pulsado. En su artículo, los autores describen los primeros experimentos para el depósito de películas delgadas de diferentes materiales, e incluso vislumbran algunas ventajas de la técnica. La ablación láser consta de un blanco y un sustrato que se colocan dentro de una cámara de alto vacío en un arreglo geométrico adecuado. Eventualmente, es posible llenar la cámara con algún tipo de gas, ya sea reactivo o inerte, durante el depósito. El haz del láser se enfoca sobre el blanco haciéndolo pasar por una ventana transparente a la longitud de onda del láser, haciendo reaccionar las especies evaporadas del blanco con el gas de fondo utilizado.

La técnica ofrece la posibilidad de controlar el espesor de la película con alta precisión, lo que permite trabajar en sistemas de baja dimensionalidad donde se requieren espesores de unas cuantas monocapas. También es posible realizar depósitos en atmósferas reactivas o inertes; de esta manera, las especies del blanco reaccionan con las moléculas del gas para formar compuestos simples (óxidos, nitruros e hidruros). Prácticamente se puede depositar cualquier material, desde elementos puros hasta compuestos de elevada complejidad, incluyendo aquellos con alta temperatura de evaporación. Como toda técnica, existen también desventajas, es un método muy costoso y el crecimiento se lleva a cabo sobre áreas pequeñas.

En la actualidad hay una amplia gama de materiales depositados por esta técnica, la lista incluye: superconductores de alta temperatura crítica (BiSrCaCuO e YBaCuO), materiales magnéticos (BaFeO , g-FeO , ZnFeO), ferroeléctricos ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}$, BaTiO_3 , PbTiO_3 , LiNbO_3), materiales ópticos (KTiOPO , LiNbO , LiTaO), semiconductores

(GaAs), metales (Au, Al, Cu, Co, Pt, Ti), polímeros (PMMA, PPS). Para seguir complementando los estudios de diferentes materiales o compuestos, este trabajo se enfoca en el estudio de las propiedades químicas y físicas del nitruro de tungsteno depositado por ablación láser.

1.5 Importancia de las películas delgadas de WN_x

Las películas delgadas de WN_x son interesantes debido a que tienen una amplia gama de aplicaciones tecnológicas. Por ejemplo, en microelectrónica como capas pasivadoras, electrodos y barreras de difusión; en la óptica se utilizan como recubrimientos antirreflejantes o protectores de espejos, espejos de rayos X y en la fabricación de espejos altamente reflectores para longitudes de onda específicas en resonadores láser. En el área metal-mecánica se usan como recubrimientos ultra-duros en herramientas de corte. Sus propiedades tribológicas se aprovechan para obtener recubrimientos sin fricción y resistentes al desgaste; también son ampliamente usadas como recubrimientos anticorrosivos.

La industria petrolera es la principal fuente de ingresos en nuestro país, siguiéndole la industria metal-mecánica, por lo que se necesitan materiales como el nitruro de tungsteno, WN_x , que tengan propiedades semejantes a las mencionadas anteriormente o mejores a ellas (Shen 2000 372, Shen 2000 167, Shen 76 2000 y Migita 2001). Sin embargo, la investigación y el estudio sobre las condiciones de preparación del WN_x no están completas, es por eso que se trata de complementar la investigación de este compuesto al estudiar sus propiedades mecánicas.

El nitruro de tungsteno ha sido depositado por RF y DC- sputtering (Shen 2000 76 y Migita 2001). Para este trabajo se realizaron depósitos de WN_x por la técnica de ablación láser, encontrándose que al realizar la ablación sobre un blanco de tungsteno en una atmósfera de N_2 , las moléculas del gas reaccionan con el tungsteno formando películas de WN_x . Esta metodología ha sido aplicada con éxito para la formación de otros nitruros de metales como el berilio (Soto 2000), titanio (Pankov 2002) y, no metales tales como el silicio (Samano 1998), carbono (Soto 1995), boro (Zlotzbucher 1995).

1.6 Análisis in-situ y ex-situ

Las películas de WN_x obtenidas se analizaron *in-situ* por medio de espectroscopías electrónicas, tales como la de electrones Auger (AES) que sirve para la identificación elemental, la de fotoelectrones de rayos X (XPS) para determinar el estado químico del compuesto sintetizado y la de pérdida de energía de electrones por reflexión (REELS) para obtener la densidad electrónica y de masa. Además, se realizaron estudios *ex-situ* por microscopía de fuerza atómica (AFM) para estudiar la morfología de las películas y nanoindentación para las propiedades mecánicas.

Un análisis que resulta importante para nuestro trabajo es el estudio de las propiedades mecánicas de las películas delgadas producidas. Una manera simple de medir las propiedades mecánicas de una película delgada es deformarla a una escala muy pequeña. Dicha técnica tiene amplia aceptación ya que se puede medir una gran variedad de propiedades mecánicas sin remover la película del sustrato y realizar ensayos en diferentes puntos de su superficie. Para asegurar que el sustrato no influya en las medidas, se debe tener en cuenta la regla de que la penetración durante la indentación no

debe ser mayor que el 20% del espesor de la película, figura 3. En esta figura P es la carga, h_s el desplazamiento, t el espesor de la película, h_c la profundidad de penetración de la punta del indentador

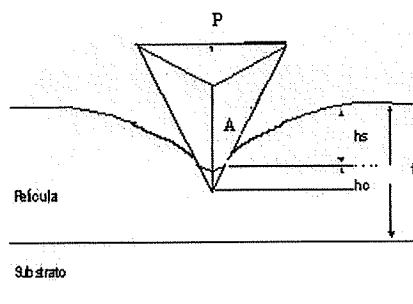


Figura 3. Indentación sobre una película delgada.

La técnica de indentación, a partir de los datos de carga-desplazamiento obtenidos por esta técnica se puede deducir el área indentada y de aquí la dureza de las películas delgadas. La dureza de un material puede definirse conceptualmente como la resistencia a una deformación plástica superficial local producida por otro material más duro (indentador). La dureza de un recubrimiento es una propiedad importante por cuanto condiciona su comportamiento tribológico (desgaste y fricción) y está determinada principalmente por la magnitud de las fuerzas de unión interatómicas del material y por su microestructura. Por otro lado, la medida de la dureza de un material depende de parámetros asociados con el método de ensayo y con la geometría del indentador (Brinell, Vickers, Knoop, Berchovich, etc.), así que la dureza no es una propiedad intrínseca del material, como lo es el módulo elástico, el límite de fluencia o la resistencia a la fractura. Desde el punto de vista de fuerzas interatómicas, una alta energía cohesiva, una longitud de enlace pequeña, y un alto grado de enlaces covalentes aumentan la dureza de un material.

Capítulo 2.- Procedimiento Experimental

2.1 Preparación de las películas

La preparación de las películas se llevó a cabo en un sistema Riber LDM 32 (ver figura 4) que además, tiene la facilidad de realizar estudios *in-situ* por las espectroscopías, AES, XPS y REELS. El sistema cuenta con tres cámaras, introducción, crecimiento y análisis, cada una cuenta con una bomba iónica. La presión base de la cámara de crecimiento es de 1×10^{-9} torr. Para la síntesis de las películas, se aisló la bomba iónica de la cámara de crecimiento y se puso en funcionamiento la bomba turbo que evacua el gas introducido a priori para el depósito. La manipulación de las muestras se hace mediante un sistema de brazos magnéticos que permite trasladarlas a las diferentes cámaras.

Los depósitos se llevaron a cabo haciendo incidir la radiación de un láser de alta potencia sobre un blanco de tungsteno del 99.9% en una atmósfera de nitrógeno molecular de ultra alta pureza. La presión del nitrógeno, P_N , se varió dentro del intervalo $1 \times 10^{-9} \leq P_N \leq 0.1$ torr. Las películas se depositaron a temperatura ambiente sobre sustratos de silicio (111) y de acero inoxidable, que fueron sumergidos en acetona en una tina ultrasónica para eliminar restos de grasa y polvo antes de introducirlos al sistema. La longitud de onda del láser excímero utilizado para los depósitos fue de KrF ($\lambda = 248$ nm), el haz del láser incide a un ángulo de 50° sobre la superficie normal, con una energía de láser de 200 mJ por pulso a una frecuencia de 5 Hz durante un tiempo de 60 minutos, dando un total de 18,000 pulsos para cada una de las películas.

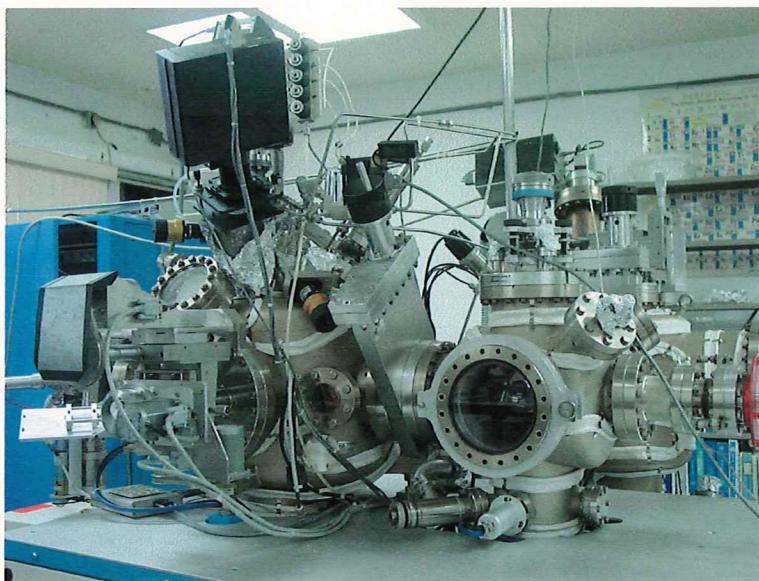


Figura 4. Fotografía del sistema Ribier

2.2 Caracterización elemental y química de las películas

El análisis químico se llevó a cabo utilizando las espectroscopías de electrones Auger y la de fotoelectrones de rayos X con un analizador de electrones Mac-3 de Cameca. Estas dos espectroscopías se basan en procesos que a continuación se describen:

i) Espectroscopías de electrones Auger

Esta técnica espectroscópica se desarrolló a finales de los años 60's, el fenómeno fue observado por primera vez en 1920 por el científico Pierre Auger, actualmente es una de las técnicas más utilizadas para el análisis de superficies.

El proceso Auger se lleva a cabo en las siguientes etapas:

- 1) **Ionización:** El proceso Auger es iniciado por la creación de un hueco de los niveles internos, lo cual se logra haciendo incidir a la muestra electrones de alta energía (de 2 a 10 keV) como se muestra en la figura 5. Estos electrones pueden

ionizar cualquier tipo de átomo. En algunos estudios se utilizan rayos-X ($h\nu=1000 - 2000 \text{ eV}$) para realizar la ionización y el acrónimo es XEAS.

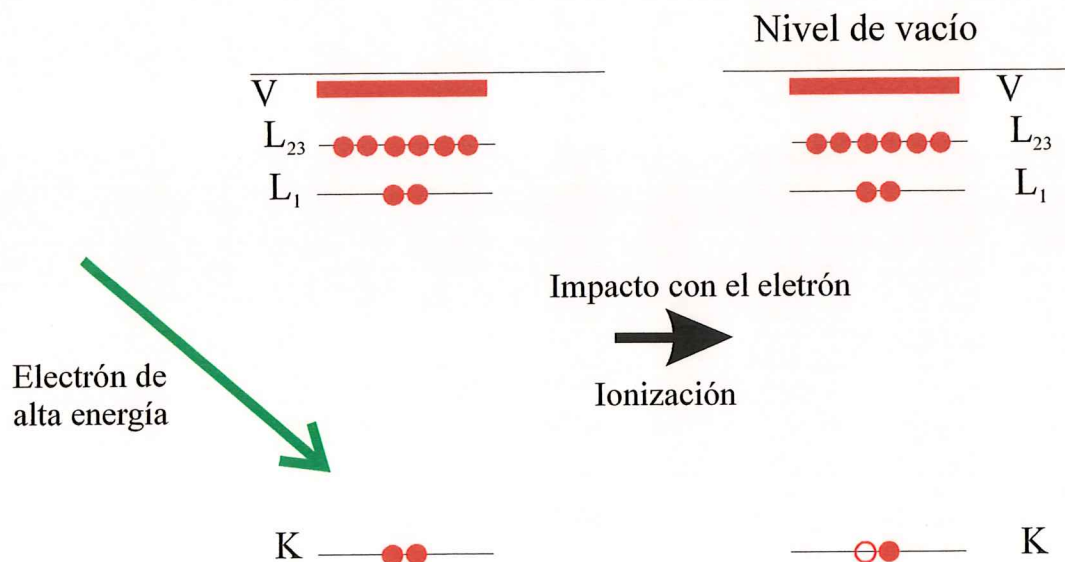


Figura 5. Proceso pictórico de la remoción de un electrón.

2) **Relajación y emisión Auger:** El átomo que fue ionizado, se encuentra en un estado altamente excitado y se relajará siguiendo un proceso de fluorescencia de rayos x o un proceso de emisión Auger. Para el segundo caso, el electrón al desexcitarse emite un fotón el cual es absorbido por un segundo electrón quien adquiere energía suficiente para escapar del átomo, a este segundo electrón se le conoce como electrón Auger.

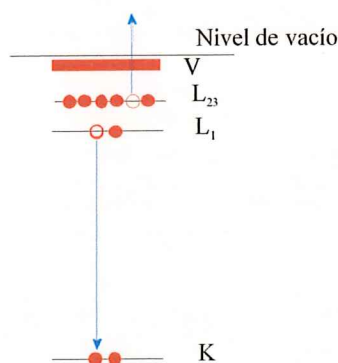


Figura 6. Relajación del átomo ionizado por medio de emisión Auger.

En una primera aproximación podemos expresar la energía cinética del electrón Auger de la siguiente manera:

$$KE = (E_K - E_{L1}) - E_{L23} \quad (1)$$

Lo que podemos describir como:

$$KE = E_K - (E_{L1} + E_{L23}) \quad (1)$$

Esta última expresión significa que los electrones que son emitidos durante el proceso AES son indistinguibles, es decir, que no sabremos si el electrón proviene del nivel E_{L1} o E_{L23} , ya que ellos saldrán con la misma energía cinética.

La transición Auger está caracterizada por: la localización de un hueco inicial, la localización de dos huecos finales. La nomenclatura va en el orden en que decrece la energía de enlace, K L₁ L₂₃. En general, puede haber muchas transiciones para un elemento dado, algunas muy intensas y otras no.

Para las mediciones AES realizadas en este trabajo, se hizo incidir un haz de electrones con una energía de 3000 eV para ionizar las muestras.

Para el cálculo de las concentraciones atómicas de los elementos contenidos en las películas se utilizó la siguiente ecuación:

$$C_x = \frac{I_x / S_x}{\sum_{j=1} I_j / S_j} \quad (2)$$

Donde S es la sensibilidad que es obtenida del manual Auger e I es la intensidad que puede ser medida como la altura de pico a pico característico de cada elemento, en el espectro derivado.

ii) Espectroscopias de electrones fotoemitidos

Para realizar el análisis por esta espectroscopía, se ioniza la muestra con un haz de fotones proveniente de una fuente de rayos X. La espectroscopía de fotoemisión está basada en la absorción de un fotón por un electrón (efecto fotoeléctrico). La energía de un fotón está dada por

$$E=h\nu \quad (3)$$

Donde $h=6.62 \times 10^{-34}$ Js y ν =Frecuencia de la radiación en Hz

En XPS el fotón es absorbido por un átomo o molécula conduciendo a una ionización de los niveles internos del átomo. La energía del fotón está dada por:

$$A + h\nu = A^+ + e^- \quad (4)$$

La conservación de la energía requiere que:

$$E(A) + h\nu = E(A^+) + E(e^-) \quad (5)$$

Puesto que la energía del electrón está representada por la energía cinética (KE, Kinetic Energy), podemos re-escribir la ecuación anterior

$$KE = h\nu - (E(A^+) - E(A)) \quad (6)$$

El término del paréntesis es llamado energía de enlace (BE, Binding Energy) del electrón, por tanto la última expresión la podemos escribir de la siguiente manera:

$$KE = h\nu - BE \quad (7)$$

Si BE se mide con respecto al nivel de Fermi, entonces hay que tener en cuenta la función de trabajo. La figura 7 muestra esquemáticamente el proceso de ionización de un átomo por un fotón.

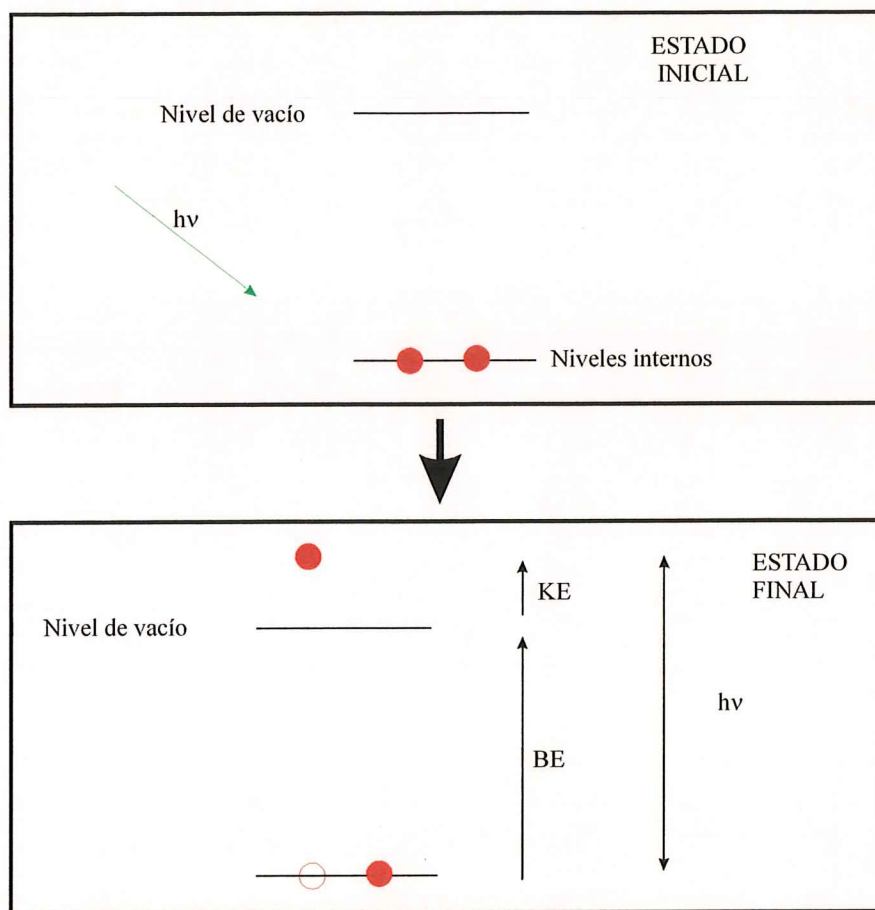


Figura 7. Estado inicial y final de un átomo.

En XPS cada elemento tiene una energía de enlace característica asociada con los orbitales atómicos internos, es decir, cada elemento va a producir un espectro con un conjunto de picos característico.

Esta técnica permite, partir de una identificación elemental, hacer un análisis cuantitativo relativo de una región determinada de la muestra. También se conoce con el acrónimo ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

Las fuentes de rayos-x más comunes son la de Al $K\alpha$ que tiene una energía del fotón de 1486.6 eV y la de Mg que tiene una energía del fotón de 1253.6 eV

El valor exacto de la energía de enlace de un fotoelectrón no sólo depende de los niveles a los que ocurre la fotoemisión sino del estado formal de oxidación del átomo y de los

ambientes físico y químico local, un cambio en uno de ellos dará un pequeño corrimiento en la posición del pico. Experimentalmente, es posible discernir entre átomos que tienen un pequeño corrimiento químico por la anchura del pico, el cual depende de:

- 1) El ancho intrínseco de los niveles iniciales y el tiempo de vida del estado final
- 2) El ancho de línea de la radiación incidente
- 3) El poder de resolución del analizador de electrones.

Para los experimentos realizados en este trabajo se utilizó una fuente de rayos X de Al. La escala de energía fue calibrada con los espectros Cu 2p_{3/2} y Ag 3d_{5/2} con líneas de referencia en 932.67 eV y 368.26eV respectivamente. La cuantificación elemental XPS está basada en los procedimientos propuestos por la ecuación (2). El cálculo de las concentraciones elementales se hace de forma semejante que Auger, donde la intensidad (*I*) fue medida como el área bajo la curva del espectro XPS. Por otro lado tenemos que la intensidad está dada por (M. Repoux, 1990):

$$I \propto I_0 n_{\alpha} \sigma_k \lambda_{MED}(E_k) T(E_k) \quad (8)$$

Donde n_{α} es la densidad atómica de la película, σ_k es la sección de fotoionización del nivel k (Scofield 1976), λ_{MED} es la profundidad promedio de escape (Powell 1999), y $T(E_k)$ es la función de transmisión (Repoux 1990), I_0 es un factor constante que depende de la intensidad de radiación. El producto de $\sigma_k \lambda_{MED}(E_k) T(E_k)$ se conoce como el factor de sensibilidad (*S*) y fue calculado para el caso de WN_x, Obteniendo 4.89 para el W y 0.20 para el N.

iii) Espectroscopía de pérdidas de energías electrónicas por reflexión

La espectroscopía de pérdidas de energía electrónicas por reflexión, REELS, se basa en la aseveración de que los electrones, al pasar por un sólido, pueden crear excitaciones transfiriendo o perdiendo energía debido a una o a múltiples colisiones. Entre las excitaciones creadas se encuentra la oscilación de los electrones, mejor conocida como plasmones, éstas sólo son las oscilaciones cuantizadas del plasma formado por electrones, donde la frecuencia de esta oscilación está relacionada con la densidad electrónica del sólido y se expresa de la manera (Kittel 1986).

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m}}, \quad (9)$$

donde ω_p es la energía del plasmon de volumen, n la densidad electrónica, e la carga del electrón y m la masa atómica.

Por medio de REELS y de las ecuaciones (10), (11) y (12) podemos obtener la densidad electrónica de masa y atómica de las películas, respectivamente (Soto 2003).

$$\rho_e = \frac{m_e \epsilon_0}{\hbar^2 e^2} E_p^2 = (7.233 \times 10^{20} \text{ eV}^{-2} \text{ cm}^{-3}) E_p^2 \quad (10)$$

$$\rho_m = \frac{m_e \epsilon_0 E_p^2 \sum_{k=1}^n M_k F_k}{\hbar^2 e^2 N_A \sum_{k=1}^n C_k F_k} = 1.202 \times 10^{-3} \text{ eV}^{-2} \text{ cm}^{-3} \frac{E_p^2 \sum_{k=1}^n M_k F_k}{\sum_{k=1}^n C_k F_k} \quad (11)$$

$$\rho_a = \frac{m_e \epsilon_0 E_p^2}{\hbar^2 e^2 \sum_{k=1}^n C_k F_k} \quad (12)$$

donde m_e es la masa del electrón, $\hbar = h / 2\pi$, e carga del electrón, E_p energía del plasmón de volumen, F_K concentración relativa de los átomos, C_k electrones de valencia para el átomo k , M_k masa atómica del átomo k , y N_A número de Avogadro.

Para los experimentos realizados en este trabajo, los REELS fueron tomados haciendo incidir un haz de electrones con una energía de 1000eV, ver figura 8, adquiriendo el espectro cercano al pico elástico. El máximo en la función de pérdida de energía, E_p , se asigna a las condiciones de resonancia del plasma y la frecuencia clásica está dada por la ecuación (9).

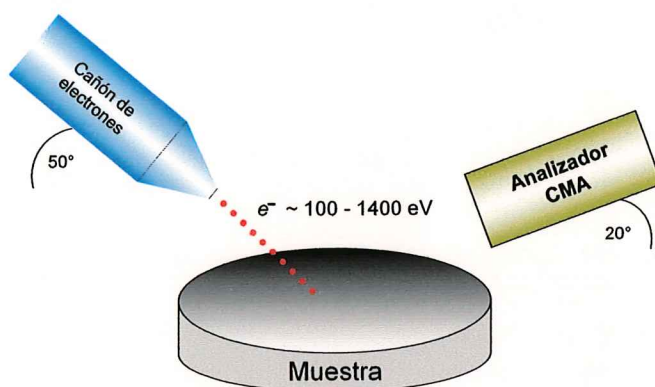


Figura 8. Proceso físico de la espectroscopía de pérdidas de energía.

2.3 Caracterización morfológica y mecánica de las películas

El microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) (Veeco internet) cuenta con una técnica examinadora que produce imágenes tridimensionales de la superficie de una muestra con alta resolución. El AFM aplica una fuerza menor a 1 nN entre la punta del AFM y la superficie de la muestra al momento de examinarla. El AFM es capaz de examinar la superficie de conductores y aislantes a escala atómica con una

apropiada técnica de medición del movimiento del cantilever. El AFM tiene los siguientes componentes: el microscopio formado por un cilindro piezoeléctrico y una cabeza donde se encuentra el cantilever; el controlador del microscopio y la computadora que permite manejar el microscopio (ver figura 9).

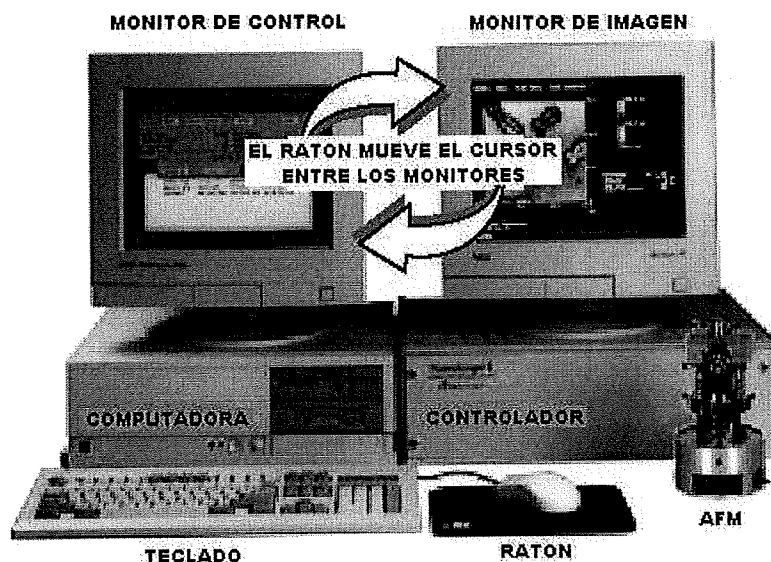


Figura 9. Partes que componen el Microscopio de Fuerza Atómica.

Estos instrumentos son ampliamente usados por ser compactos y fácil de maniobrar. El principio de operación del AFM consiste en colocar una muestra sobre un cilindro (piezoeléctrico) para hacer el barrido sobre la superficie de la muestra (plano X-Y), y mover la muestra en dirección vertical (eje Z) (ver figura 10). Para ello, sólo es necesario aplicar un voltaje alterno a los electrodos del piezoeléctrico en cierta dirección para controlar su dirección perpendicular a ésta. El cantiliver se desplaza de acuerdo a la morfología de la superficie de la muestra. Un haz láser generado por un diodo es desviado por un prisma que se encuentra en la parte superior de la cabeza del microscopio (ver figura 11). De aquí, el haz se dirige a la parte posterior del punto de

apoyo del cantilever, donde se determina la posición del cantilever respecto a la superficie de la muestra. La luz reflejada por el vértice del cantilever incide sobre un espejo que dirige el haz hacia un fotodetector (el fotodetector está dividido en cuatro cuadrantes comúnmente llamado detector sensible a la posición). Las diferentes señales que detecta el fotodetector del cuadrante superior e inferior le indican al AFM cual es la desviación vertical del cantilever y el resto de los cuadrantes le indican la desviación horizontal (Micro/Nano Tribology 2000 23).



Figura10. Piezoeléctrico

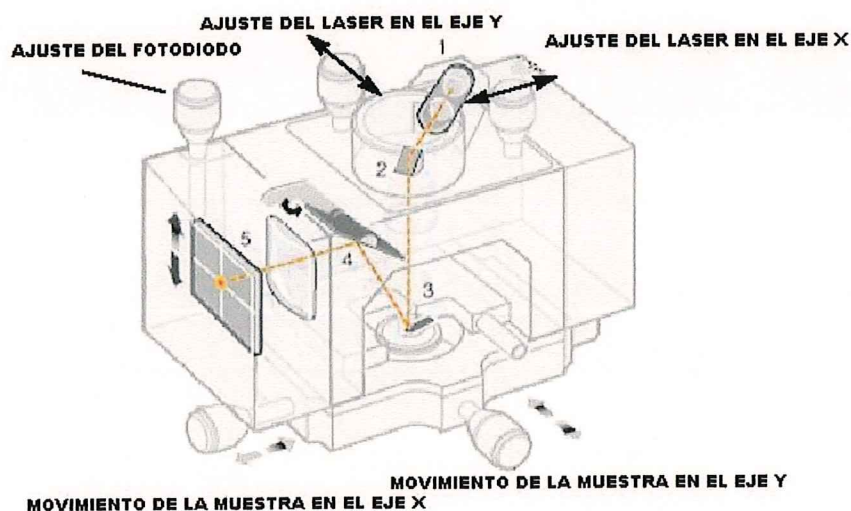


Figura 11. Láser (1), prisma (2), cantilever (3), espejo inclinado (4), foto-detector (5) fotodetector.

La clave para una operación exitosa de un AFM (Micro/Nano Tribology 2001 pag. 2) es la medida de la fuerza de interacción entre la punta y la superficie de la muestra. La punta ideal consiste en un solo átomo, la cual hace contacto con la superficie de la muestra (Micro/Nano Tribology pag. 89). La punta del cantilever se fabrica con un radio de curvatura, r , lo más pequeño posible, idealmente $r \rightarrow 0$. El radio de curvatura de la punta de nitruro de silicio típicamente tiene un valor de 30 a 50 nm limitado por el proceso de manufactura de debastamiento por un haz de electrones. Las imperfecciones cristalinas y desbaste de la punta de nitruro de silicio limitan su agudeza (ver figura 12) (Micro/Nano Tribology pag. 92). Estos cantilevers son los menos costosos que se encuentran en el mercado.

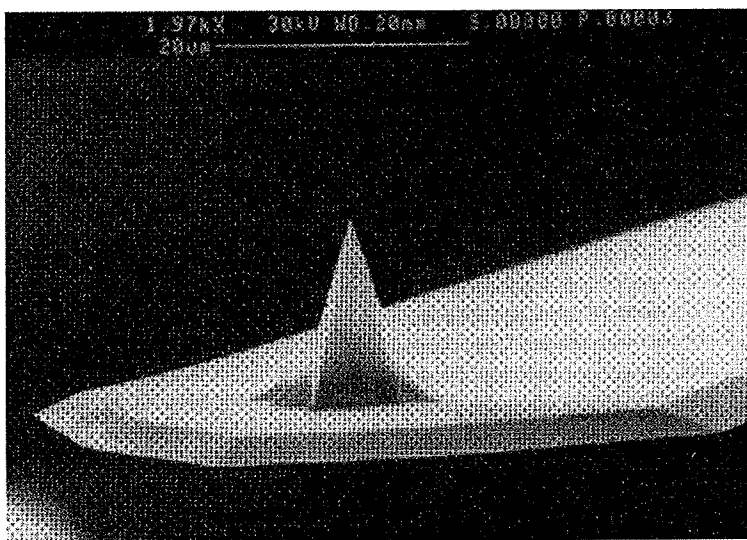


Figura 12. Cantilever comercial

Como se mencionó al principio de este capítulo, uno de los componentes del AFM es el cilindro piezoeléctrico. La piezoelectricidad es la propiedad que tienen ciertos materiales dieléctricos a polarizarse bajo la influencia de una deformación mecánica o; inversamente, se deforme mecánicamente bajo la influencia de un campo eléctrico

aplicado. Al ser aplicado un voltaje de corriente alterna al piezoeléctrico en cierta dirección se produce un movimiento de “barrido”, como se observa en la figura 13. Esto permite observar la imagen en el monitor al momento de ser barrida la superficie de la muestra. El intervalo de la escala de “barrido” varía dependiendo del tipo de piezoeléctrico que tenga el AFM. Si se desea una mayor o menor escala de “barrido” se tendrá que remover y colocar el piezoeléctrico deseado (Manual AFM 2001 Pag. 2-7).

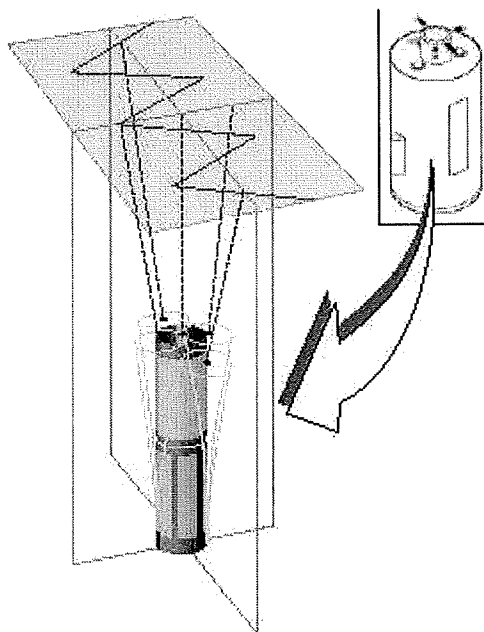


Figura 13. Esquematización del movimiento del piezoeléctrico

Existen dos modos de funcionamiento para el AFM, el modo de contacto y el modo “tapping”. El modo de contacto tiene grandes ventajas, tales como las altas velocidades de barrido y la obtención de imágenes con resolución atómica. En este trabajo se utilizó el modo de contacto para tomar las imágenes de la superficie de las muestras, se utilizaron las escalas de 10 μ m, 5 μ m y 500nm para cada una de las muestras. La medición de la

rugosidad de las películas se hace por medio del programa de AFM, generando un plano medio y tomando las alturas de los bordes.

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |Z_j| \quad (13)$$

donde N es el número de datos y Z la altura.

Para el análisis de la dureza se utilizó un nanoindentador (modelo Triboindenter de Hysitron). El nanoindentador emplea la patente de un transductor, que consiste básicamente en un capacitor de placas paralelas. La placa intermedia es móvil y sostiene un cilindro sólido de titanio, Ti, con una punta de diamante tipo Berkovich en su extremo, ver figura 14.

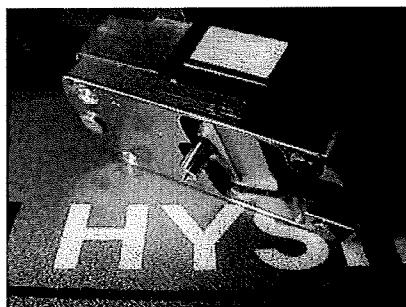


Figura 14. Transductor con la punta de diamante tipo Berkovich .

Esta tecnología ha hecho posible la fabricación de un equipo versátil para la caracterización de propiedades nanomecánicas. La fuerza se aplica electrostáticamente y el desplazamiento (deformación) se mide capacitivamente utilizando el diseño único de operación del transductor de tres placas paralelas, ver figura 15.

La diferencia de potencial entre las placas del transductor se monitorea y controla por medio de una fuente de poder (ver figura 16) y una computadora. El diseño de este instrumento hace que la corriente generada sea sensible y estable.

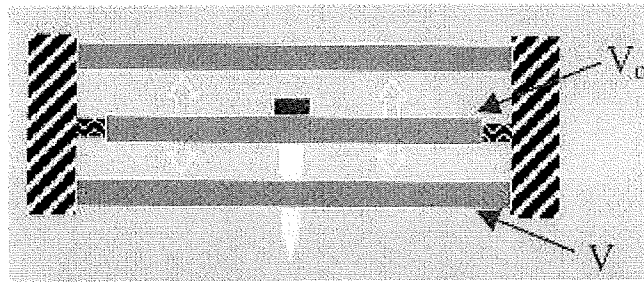


Figura 15. Transductor de tres placas paralelas, "fuerza $\propto (V-V_0)^2$ ".

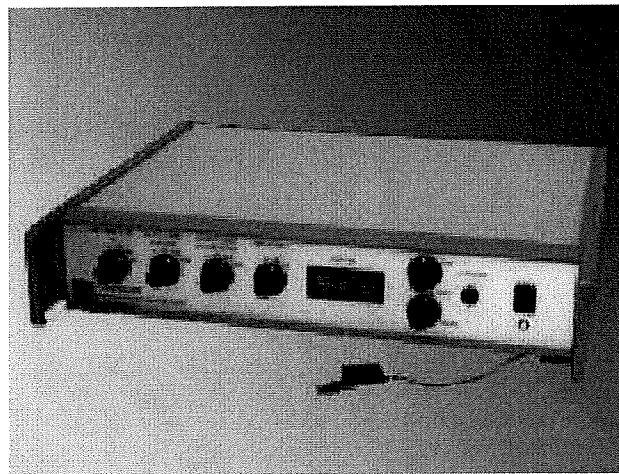


Figura 16. Unidad de control del transductor.

La figura 17 muestra el diagrama esquemático del sistema AFM-nanoindentador y las partes principales que lo componen. Los tres bloques mostrados a la izquierda del diagrama (unidad de control, computadora y monitores) y el piezoeléctrico para un movimiento tridimensional de la muestra son parte del sistema original del AFM. El transductor (ver figura 14), unidad de control, computadora, monitor y el adaptador de señal comprenden el sistema de indentación. De aquí que sólo se intercambia la cabeza del AFM por el transductor (ver figura 18) y se pone el AFM en modo STM (microscopio de barrido por tunelaje, por sus siglas en inglés) (Micro/Nano Tribology pag. 451).

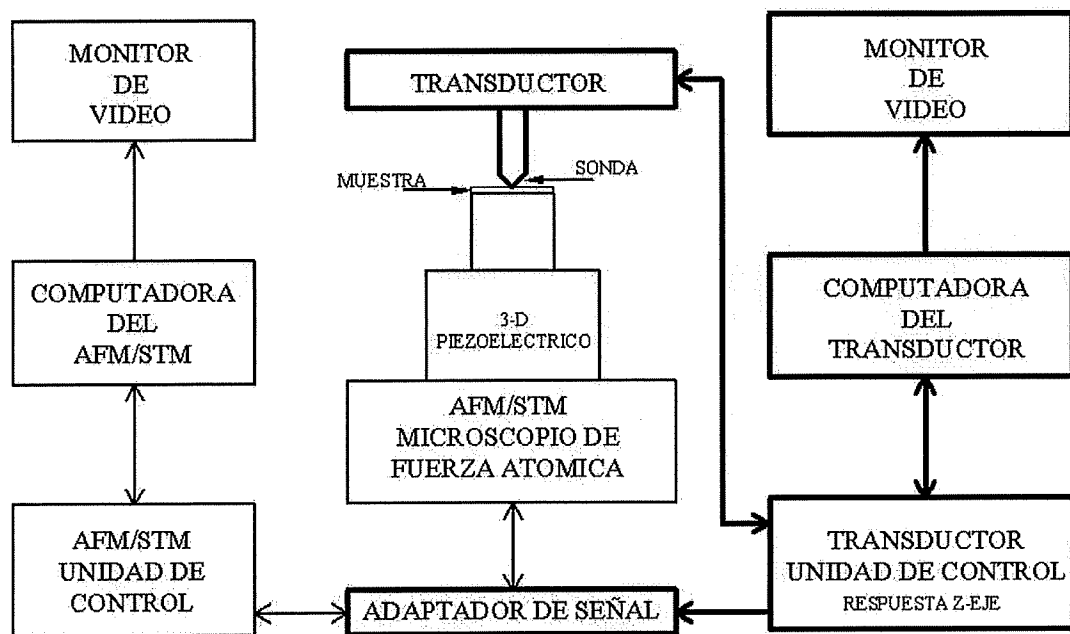


Figura 17. Diagrama de bloques de la interfaz del AFM en modo STM con el indentador.

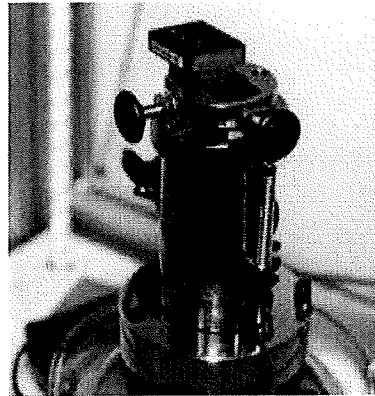


Figura 18. Un transductor reemplaza la cabeza de un AFM, y éste a su vez se monta sobre el piezoeléctrico del AFM .

2.4 Análisis de la punta tipo Berkovich

Las principales características que debe tener una punta de indentador son un módulo de elasticidad alto, alta dureza, sin deformación plástica, poca fricción, superficie lisa y una buena geometría para obtener una nítida impresión en la indentación. Es por eso que se escoge el diamante como material para la punta ya que satisface las primeras cuatro características. Una de las puntas con mejor geometría y ampliamente usada es la punta Berkovich (ver figura 19) que consiste en una pirámide de tres lados en la que la punta tiene un radio de curvatura de 60 a 100 nanómetros.

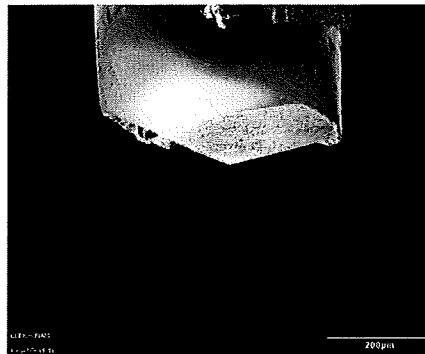


Figura 19. Micrografía de la punta de diamante tipo Berkovich.

Cualquier plano no paralelo de la punta Berkovich intersecta al mismo punto, esta geometría hace que sea relativamente fácil de penetrar en el material analizado. Contando con un ángulo de 76.9° de la normal de la punta con respecto a cada uno de sus vértices (ver figura 20). La punta real cuenta con algunas imperfecciones que hacen que la indentación no es perfecta, la figura 21 indica una indentación ideal hecha a un material completamente rígido.

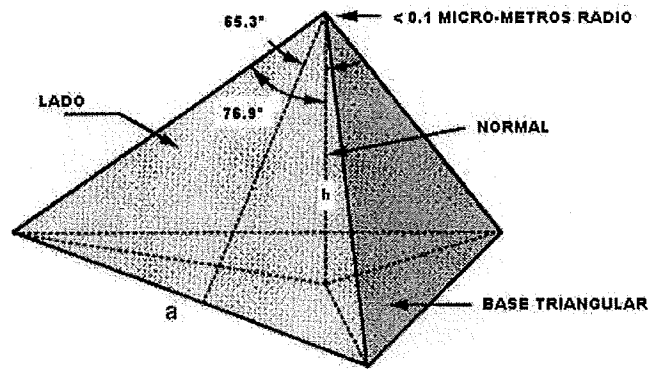


Figura 20. Dibujo detallado de una punta Berkovich.

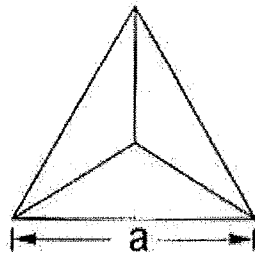


Figura 21. Esquema de la deformación plástica observada en una muestra utilizando el indentador Berkovich

La punta de diamante tipo Berkovich cuenta con tres planos que idealmente deben estar 120 grados uno respecto al otro. En la figura 22 muestra una micrografía de la punta tipo Berkovich utilizada en este trabajo, en ella se marcaron con líneas las posición de los planos de la punta de diamante, en dicha figura se observa que los planos no tienen el valor ideal de 120 grados, sino que tienen los valores 117, 118, y 125 grados.

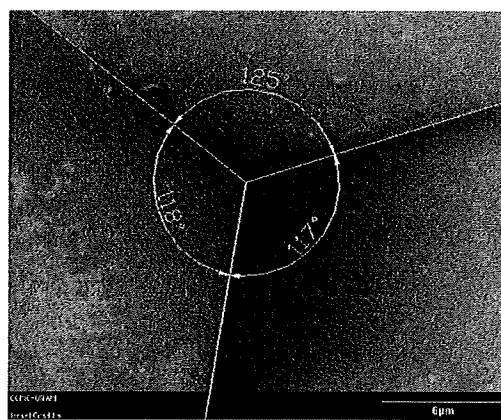


Figura 22. Desfasamiento aproximado entre los vértices

En la figura 23 se muestra una micrografía de uno de los planos de la punta tipo Berkovich. En esta figura hay una escala en nanómetros a partir del inicio de la punta, dicha escala tiene un valor máximo de 10 μm. En esta figura se aprecia el radio de curvatura de la punta, la cual es aproximadamente de 100 nm.

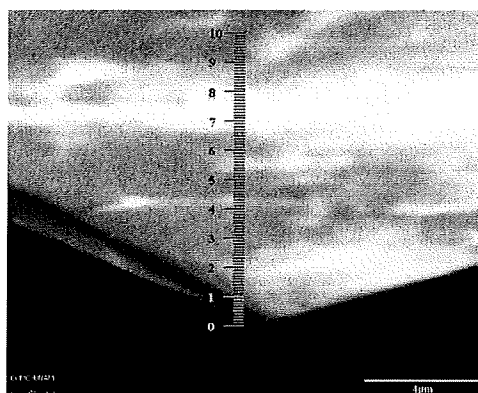


Figura 23. Imagen donde se observa la medición aproximada del radio de curvatura.

2.5 Análisis de los datos

La curva de indentación es la relación entre la carga P y el desplazamiento, dicho desplazamiento es la profundidad de penetración h , la cual se registra mientras se realiza

la indentación. Ejemplos de curvas de indentación se muestran en la figura 24, correspondiendo a la deformación de la superficie después de remover la punta y impresión residual de indentación debido a, deformación elástica, plástica y elástico-plástica.

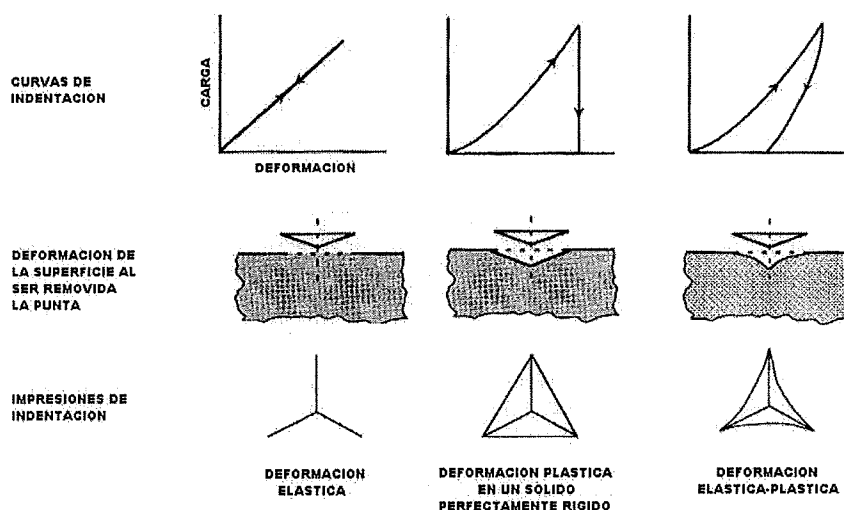


Figura 24. Curvas típicas involucrando deformaciones elásticas-plásticas.

Un sólido elástico se deforma elásticamente de acuerdo a la ley de Young y el cuerpo recupera su forma original después de haber reducido la carga aplicada a cero, como resultado, no hay una impresión en la superficie después de la indentación. En un sólido perfectamente rígido, no ocurre deformación hasta la llegada del rendimiento del material, cuando la deformación plástica toma lugar, cuando esto ocurre, no hay un restablecimiento de la forma original durante la descarga y la impresión permanece.

En un sólido elástico-plástico, éste se deforma elásticamente de acuerdo a la ley de Young y después se deforma plásticamente. La deformación elástica se recupera

durante la descarga. En el caso de un sólido perfectamente elástico, no hay un trabajo de endurecimiento.

Todas las ingenierías de superficies siguen un comportamiento real de deformación elástica-plástica con trabajos de endurecimiento. El dibujo de la deformación real de una superficie elástica-plástica durante y después de la indentación se muestra en la figura 25.

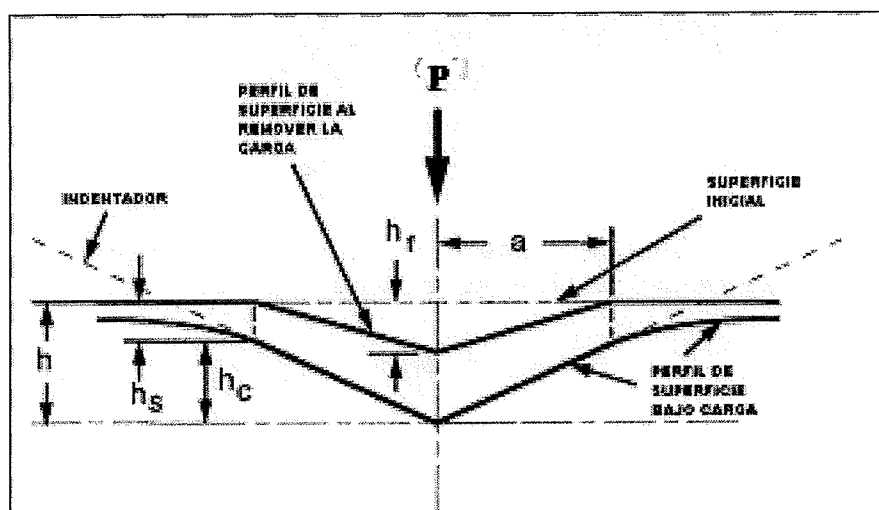


Figura 25. Deformación de una muestra.

En la figura 25 se define la profundidad de contacto (h_c) como la profundidad que penetra el indentador estando en contacto con la muestra bajo carga. La profundidad medida durante la indentación (h) incluye la depresión de la muestra (h_s) más la profundidad de contacto (h_c). La depresión de la muestra de la indentación ($h_s = h - h_c$) es causada por la deformación elástica y debe ser restada de los datos para obtener la profundidad real de indentación y dureza. En la carga máxima, la carga y la deformación son P_{max} y h_{max} respectivamente, y el radio de contacto del círculo, para una punta cónica, es a . Cuando se retira el indentador, final del proceso de descarga, se recupera el

desplazamiento del área de contacto y permanece la profundidad residual (h_f), es decir la impresión sobre la muestra, indicadora de la dureza.

Una teoría empleada para el análisis de los datos obtenidos por el proceso de indentación es la de Oliver y Pharr (Veeco 2000), con dicha teoría (que será explicada más adelante) es posible obtener de un experimento de nanoindentación el módulo elástico relativo o de Young, E_r , y la dureza, H , tanto para películas delgadas, como para materiales sólidos. Para tener una medición confiable de las propiedades mecánicas de las películas delgadas, es importante tener presente la siguiente regla empírica, la profundidad de la indentación no sea mayor al 20% del grosor de la película. De aquí que las impresiones hechas sobre películas con grosores de una micra o menores deban ser tan pequeñas que no se pueden medir directamente en forma exacta por métodos ópticos. Estas dificultades son superadas en la técnica de nanoindentación analizando las curvas de carga-descarga v.s. deformación, y observación directa de la impresión por medio del AFM.

Una gráfica típica durante un proceso de indentación se muestra en la figura 26. A partir de esta gráfica se obtiene la rigidez de contacto (S) definida por

$$S = \frac{dP}{dh} \quad , \quad (16)$$

S corresponde a la pendiente de la parte inicial de la curva de descarga. La intersección de la extrapolación de la pendiente con eje horizontal, carga cero, se denota por h_0 , ver figura 26. De acuerdo con la figura 26, se tiene que la relación entre carga y deformación en la región de descarga sigue una ley de potencias que puede escribirse como:

$$P \propto (h - h_f)^m \quad (17)$$

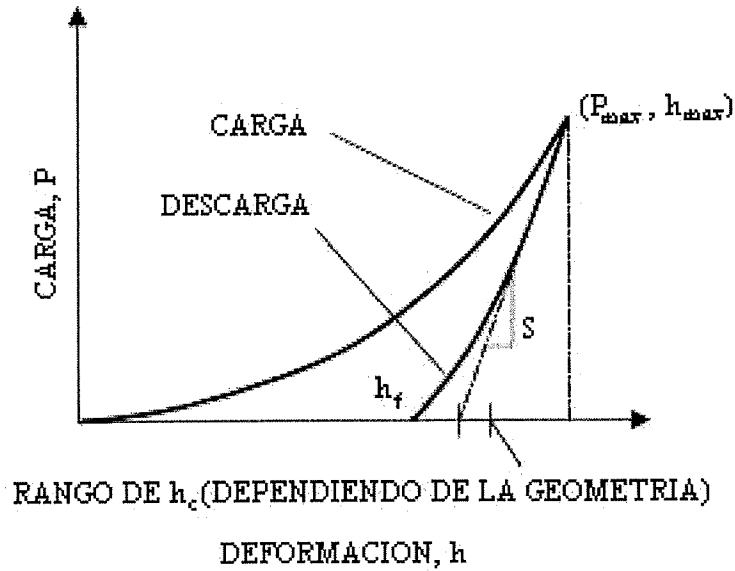


Figura 26. Curva típica de una indentación.

Los datos de la región de descarga se pueden usar para relacionar las cantidades medidas experimentalmente con el área de contacto (A_c) proyectada en el momento de que la carga sea máxima, y a un módulo elástico efectivo, denotado por E_r . Para un indentador axisimétrico, la rigidez de contacto se puede escribir de la siguiente forma (Fischer 2000 pag. 37):

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A_c} \quad (18)$$

donde el módulo relativo E_r toma en cuenta el hecho que el desplazamiento elástico medido incluye contribuciones de la muestra y el indentador (Fischer 2000 pag. 48). El módulo relativo está dado por

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu_f^2)}{E_f} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (19)$$

donde E_f y ν_f son el módulo elástico y cociente de Poisson para la película, y E_i y ν_i son el módulo elástico y cociente de Poisson para el indentador. Si el indentador es diamante, se

tiene que $E_i = 1\,141$ GPa y $\nu_i = 0.07$, y ya que para la gran mayoría de los sólidos se tiene que ν_f es del orden de 0.3 a 0.4, entonces una buena aproximación es

$$\frac{1}{E_r} \approx \frac{(1 - \nu_f^2)}{E_f} \quad (20)$$

Para establecer de una manera independiente la dureza y el módulo, se necesita una medida experimental por separado del área A_c y un conocimiento preciso de la forma del indentador. La forma del indentador usualmente se describe por una función de área $F(d)$, que relaciona el área de la sección transversal del indentador a la distancia d del extremo (ápice) de la punta. Para un indentador tipo Berkovich con una geometría de pirámide triangular perfecta, la función de área está dada por $F(d) = 24.5 d^2$. Sin embargo, para indentadores reales la función $F(d)$ es considerablemente más compleja debido a la inevitable redondez durante el proceso de manufactura de la punta, aún para los diamantes que son pulidos de una manera muy cuidadosa. Los radios de curvatura de las puntas de diamantes son de aproximadamente de 100 nm, esto es un factor importante cuando las indentaciones tienen profundidades nanométricas.

Para evaluar el área de contacto en la carga máxima durante la indentación de una película delgada, usualmente se estima la profundidad de contacto, h_c , de los datos de carga v.s. deformación y se determina el área de contacto evaluando la función de área para esa profundidad; es decir, $A_c = F(h_c)$. El procedimiento más común para determinar h_c considera que la interacción elástica entre la muestra y el indentador es semejante a la de un punzón cilíndrico con extremo plano, al menos durante la etapa inicial de descarga. Una buena estimación de la profundidad de contacto se encuentra extrapolando la parte inicial de los datos de descarga a carga cero; es decir, $h_c = h_0$, ver figura 26. El problema con la aproximación de punzón es que en el plano debe ser estrictamente válida, el área

de contacto entre el indentador y la muestra debe permanecer constante conforme el indentador se retira y el comportamiento de la curva carga v.s. deformación durante la descarga debe ser lineal, lo que experimentalmente no se observa que ocurra en muchos materiales. Un procedimiento alternativo que toma en cuenta estas consideraciones para determinar h_c ha sido desarrollado por Oliver y Pharr y dado por

$$h_c = h_0 + (1 - \theta)(h_{\max} - h_f) \quad (21)$$

ó

$$h_c = h_{\max} + \theta\left(\frac{P_{\max}}{S}\right) \quad (22)$$

donde S es la rigidez de contacto, $P_{\max}$ es la carga máxima, h_c es la profundidad de contacto, $h_{\max}$ es la máxima profundidad y θ es un factor geométrico. Así, θ puede tomar los valores 0.72, 0.75 y 1 para geometrías en forma de conos, esferas y punzones planos, respectivamente. Para el ápice de un indentador de Berkovich se tomará $\theta = 0.75$. Determinada el área de contacto y la rigidez se determina E_r siguiendo el procedimiento ya descrito de Oliver y Pharr.

Para el cálculo de la dureza Berkovich, HB o H_B , se define como la carga máxima dividida entre el área de contacto, es decir, la presión que el material soporta bajo carga. De las curvas de indentación, podemos obtener $P_{\max}$ y de la teoría de Oliver y Pharr A_c , quedando la dureza de la siguiente forma:

$$H_B = HB = \frac{P_{\max}}{A_c} \quad (23)$$

Capítulo 3. Resultados y Discusiones

3.1.- Análisis de cuantificación elemental

Los resultados obtenidos por XPS y AES indican que los elementos contenidos en las películas son sólo tungsteno, nitrógeno y oxígeno. No hay contaminación de carbón, la presencia del oxígeno, aunque es mínima, no se pudo evitar. Para saber porqué la presencia de oxígeno, el blanco de tungsteno fue limpiado con el láser (él que es utilizado para los depósitos) y posteriormente fue examinado por Auger y XPS. Los resultados mostraron que el blanco de tungsteno tenía una pequeña contaminación de oxígeno de aproximadamente un 7%. La siguiente figura muestra un espectro típico de Auger de la película depositada a 75 mTorr de nitrógeno.

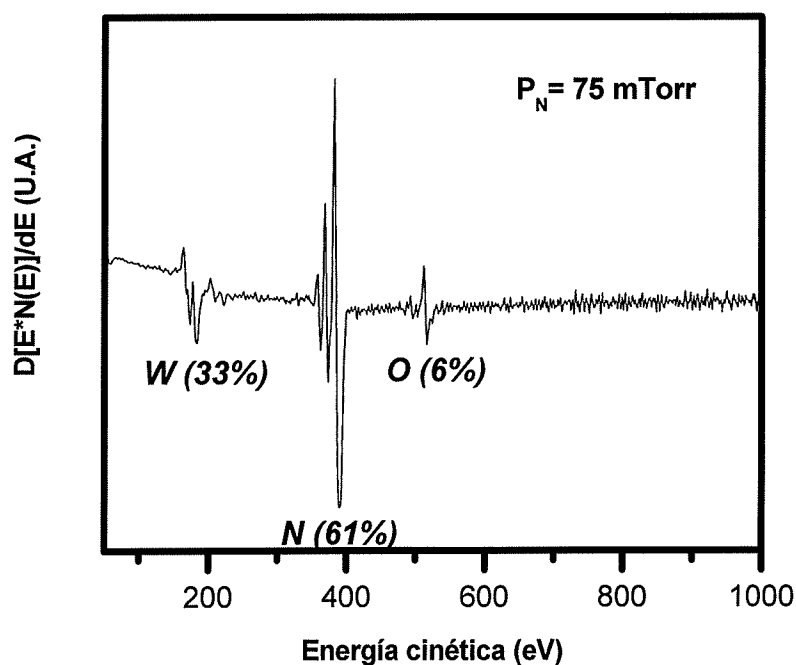


Figura 27. Espectro Auger de la película de WN_x depositada a 75 mTorr de nitrógeno.

Por otro lado, los resultados obtenidos por XPS corroboran las concentraciones obtenidas por AES. La figura 28 nos muestra la concentración atómica de los depósitos realizados en este trabajo en función de la presión de nitrógeno, P_N . Estas concentraciones fueron obtenidas a partir de los resultados de XPS, usando la ecuación (1) y los factores de sensibilidad calculados en este trabajo. En la figura 28 se observa que conforme P_N aumenta, la concentración de nitrógeno se incrementa, hasta que para $P_N \geq 75$ mTorr se tiene un comportamiento constante. En el caso del tungsteno, su concentración disminuye conforme aumenta la presión de nitrógeno hasta llegar a $P_N \geq 75$ mTorr donde permanece constante. En el caso del oxígeno, su concentración promedio de 7% se mantuvo constante durante todo el intervalo de variación de P_N .

Como se puede observar en la gráfica 29, para la presión de 75 mTorr se obtienen las siguientes concentraciones atómicas $C_N = 58\%$, $C_W = 34\%$ y $C_O = 8\%$ para el nitrógeno, tungsteno y oxígeno respectivamente. Considerando estas concentraciones, se obtuvo la siguiente estequiometría para la película, $WN_{2-x}O_x$, donde $x = 0.24$ es la fracción del nitrógeno sustituida por el oxígeno. Esta estequiometría corresponde 1:2 de concentración atómica (WN_2) si el oxígeno no estuviera presente. Usando este mismo procedimiento, se obtuvieron las concentraciones para las películas sintetizadas a diferentes presiones, ver la tabla II.

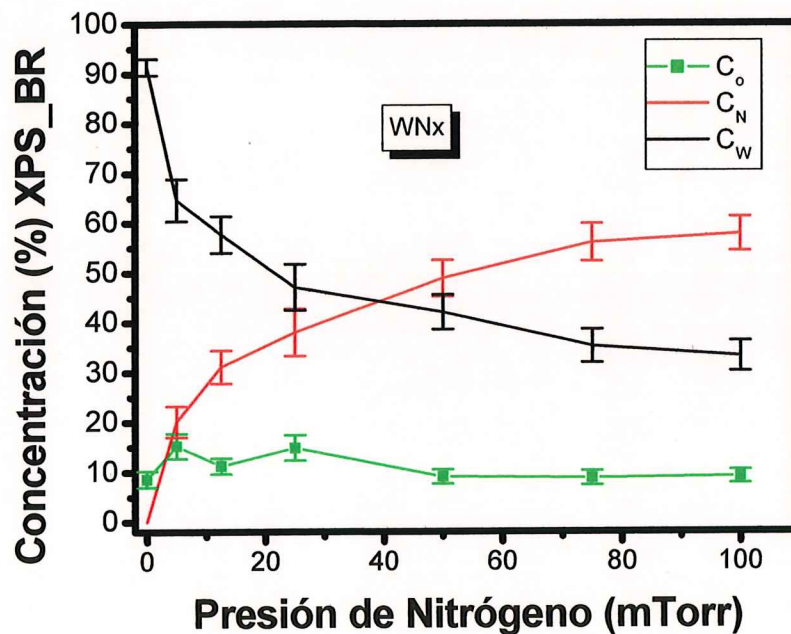


Figura 28. Concentración atómica obtenida por XPS de las películas depositadas en función de la presión de nitrógeno.

Tabla II. Estequiometría de las películas delgadas de nitruro de tungsteno

P _N (mTorr)	Cálculo Estequiométrico	Estequiometría aprox.
0	WO _{0.1}	W
5	W _{2.3} N _{0.61} O _{0.08}	---
12.5	W ₂ N _{0.86} O _{0.14}	W ₂ N
25	WN _{0.76} O _{0.24}	WN
50	W _{0.80} N _{1.03} O _{0.16}	---
75-100	WN _{1.76} O _{0.24}	WN ₂

3.2 Análisis de REELS

Otro análisis importante que se realizó a las muestras fue el de REELS, el cual nos dará información acerca de las propiedades electrónicas de las películas delgadas. Los espectros de pérdidas de energías electrónicas se muestran en la figura 29. En la figura 29

podemos observar los espectros de pérdidas de energía de los electrones para diferentes P_N . A partir de estos espectros se obtuvo el valor de la energía del plasmón de volumen (que es el máximo valor de cada una de las curvas) para las diferentes muestras.

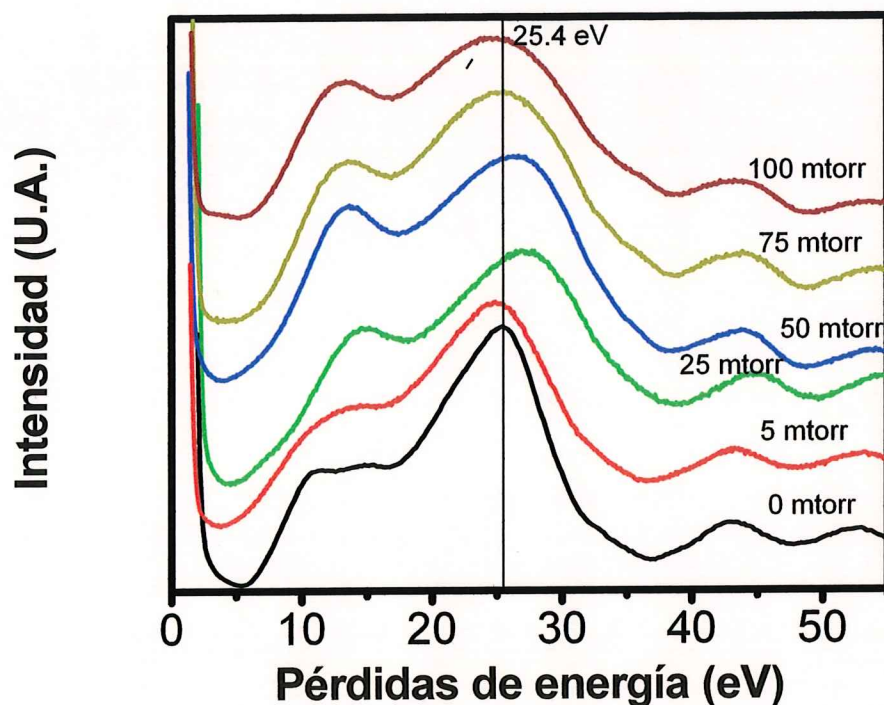


Figura 29. Espectros de EELS de las muestras de nitruro de tungsteno depositadas a diferentes presiones de nitrógeno.

- De la figura 29 se observa que al aumentar la presión de nitrógeno durante el depósito hasta 25 mTorr la posición del plasmón de volumen aumenta de 25.4 eV a 27,4 eV. Este cambio nos indica que hay un incremento en la densidad electrónica de la banda de valencia. En cambio, para las muestras depositadas a presiones comprendidas entre 50 mTorr y 100 mTorr la energía del plasmón de volumen es menor que 25.4 eV indicando una disminución en la densidad electrónica de la banda de valencia. Debido a que estos

cambios son graduales con la presión de nitrógeno, se puede decir que el nitrógeno al incorporarse a la matriz del tungsteno en las películas delgadas no cambia de manera abrupta su configuración electrónica.

Al obtener el valor de la energía del plasmón de volumen y usando la ecuación (10), se puede obtener la densidad electrónica ρ_e . El cálculo de la densidad de masa se hizo por medio de la ecuación (11).

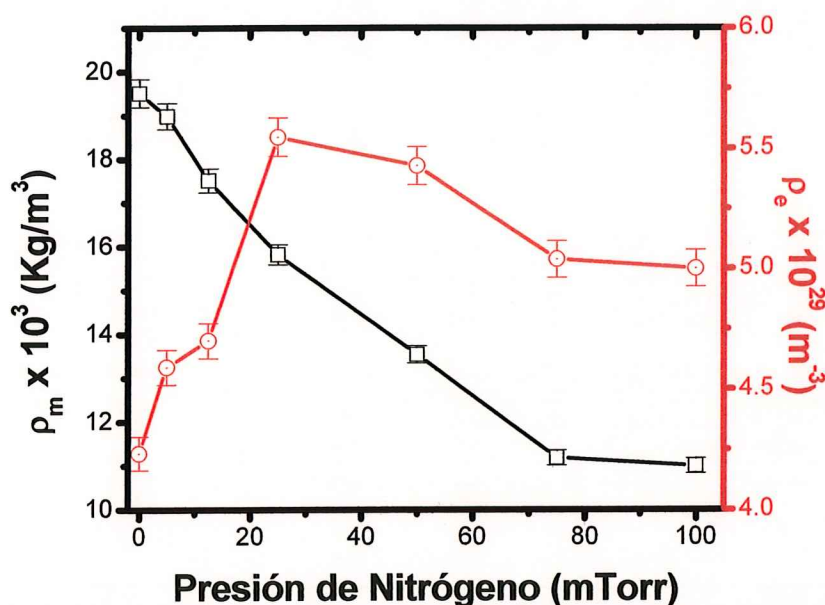


Figura 30. Densidad de masa y electrónica de las películas de WN_x en función de la presión de nitrógeno.

Notamos que para al cambiar la presión de 10^{-9} Torr a 25 mTorr, hay un incremento de densidad electrónica, lo cual es consecuencia de lo antes mencionado con los corrimientos hacia la derecha de los plasmones de volumen. De igual manera los corrimientos hacia la izquierda, indican una disminución de la densidad electrónica, para

las presiones mayores a 50 mTorr. Respecto a la densidad de masa se observa que disminuye conforme aumenta la presión de nitrógeno lo cual nos hace suponer que las películas son porosas.

3.3 *Análisis por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)*

Uno de los objetivos de este trabajo es conocer la rugosidad de las muestras y ver si depende de algún parámetro de depósito, con este fin se utilizó el AFM en el modo de contacto, que como ya lo mencionamos anteriormente, tiene ciertas ventajas con respecto a los otros modos. La figura 31 nos indica la fuerza de contacto entre la punta y la muestra. La ley de Hooke es el principio que se utiliza para el cálculo de la fuerza y nos indica si la punta está haciendo el contacto con la muestra o no.

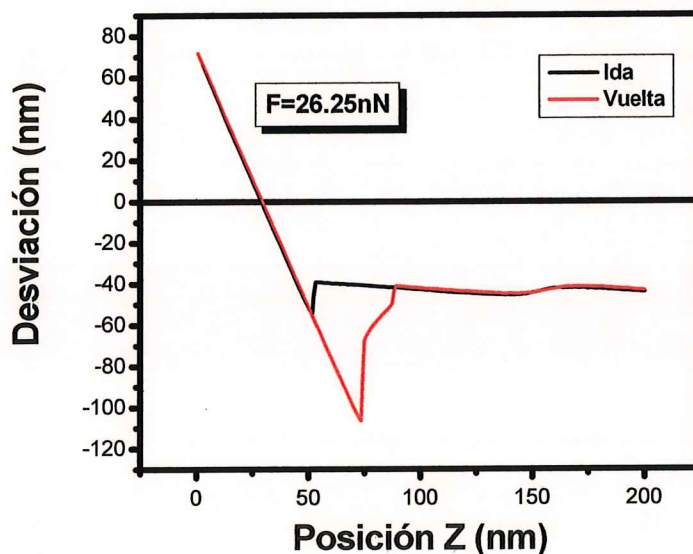


Figura 31. Fuerza de contacto entre la punta y la superficie de la película.

Los valores de las fuerzas se controlaron manteniéndolas dentro del intervalo de 26 nN a 30nN. En la figura 32 se muestran las imágenes obtenidas a una escala de 500nm para las presiones de 5 mTorr (a), 75 mTorr (b) y 100 mTorr (c) . En esta figura se puede

observar que conforme se aumenta la presión de nitrógeno, el tamaño promedio del grano de las películas de nitruro de tungsteno aumenta, los valores encontrados fueron de 64.97 nm, 76.03nm y 88.45 nm para las presiones de 5, 75 y 100 mTorr respectivamente.

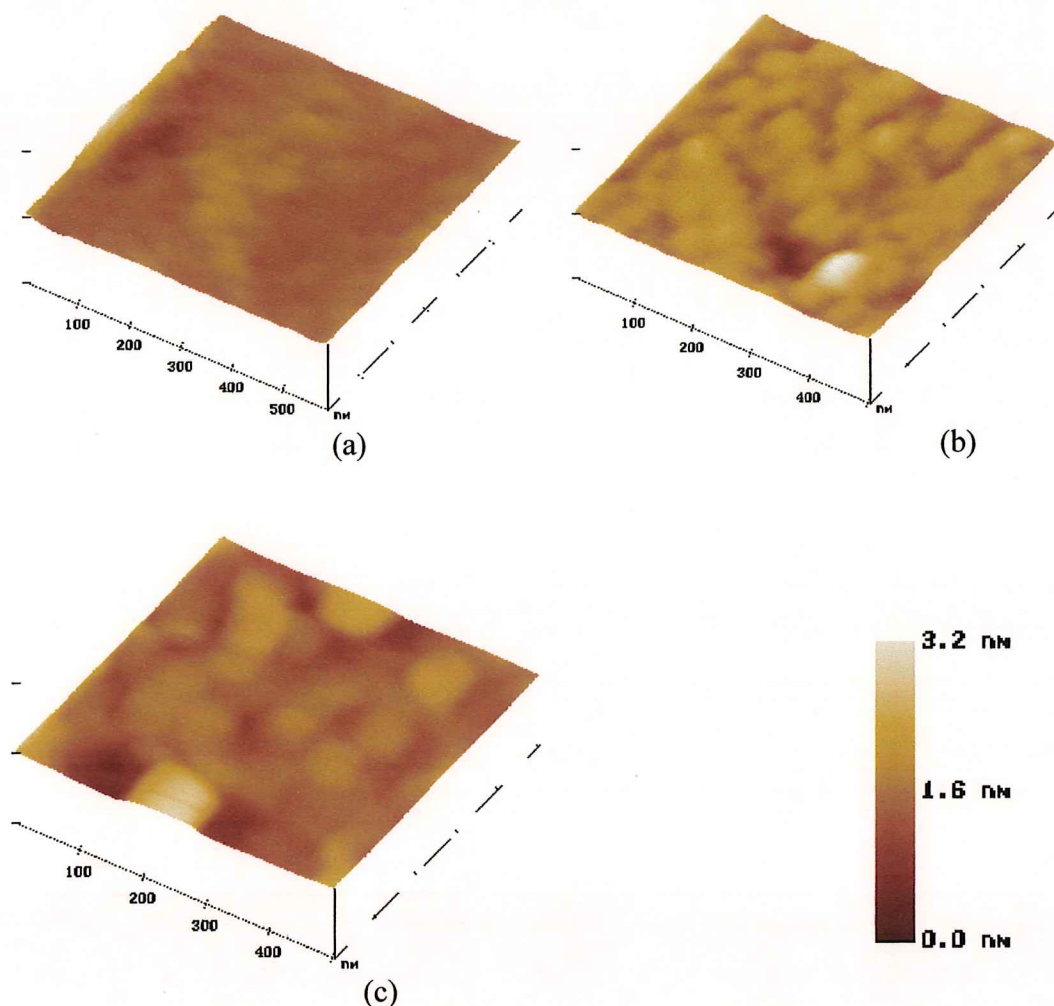


Figura 32. Imágenes de las superficies de las películas de WN_x depositadas a presiones de 5 mTorr (a), 75 mTorr (b) y 100 mTorr (c).

Graficando los datos de la rugosidad de las películas obtenidas por la ecuación (15), en función de la presión de N_2 , se obtiene la mostrada en la figura 33. En esta figura se observa que para las diferentes escalas en las que se midió la rugosidad de las películas el comportamiento es igual. La rugosidad aumenta conforme se incrementa la presión de

nitrógeno. Es importante mencionar que las películas hechas a presiones de 5 mTorr y 12.5 mTorr se depositaron a una frecuencia del láser de 100 Hz a diferencia de las demás que se depositaron a 10 Hz. Estas películas tienen una rugosidad promedio de 0.33 nm para la película hecha a 5 mTorr y 0.19 nm para la de 12.5 mTorr que están fuera de la tendencia de la gráfica de la figura 33, indicando que posiblemente la frecuencia del láser, durante el depósito, influye en la rugosidad de las películas. Todos los valores de las rugosidades obtenidas en este trabajo se muestran en la tabla III.

Tabla III. Resultados de la rugosidad medida en AFM a diferentes escalas de barrido.

P_N (mTorr)	10 μm	5 μm	500 nm
0	0.11	0.11	0.07
5	0.34	0.40	0.25
12.5	0.34	0.15	0.07
25	0.14	0.20	0.06
50	0.15	0.18	0.07
75	0.28	0.32	0.14
100	0.66	0.60	0.29

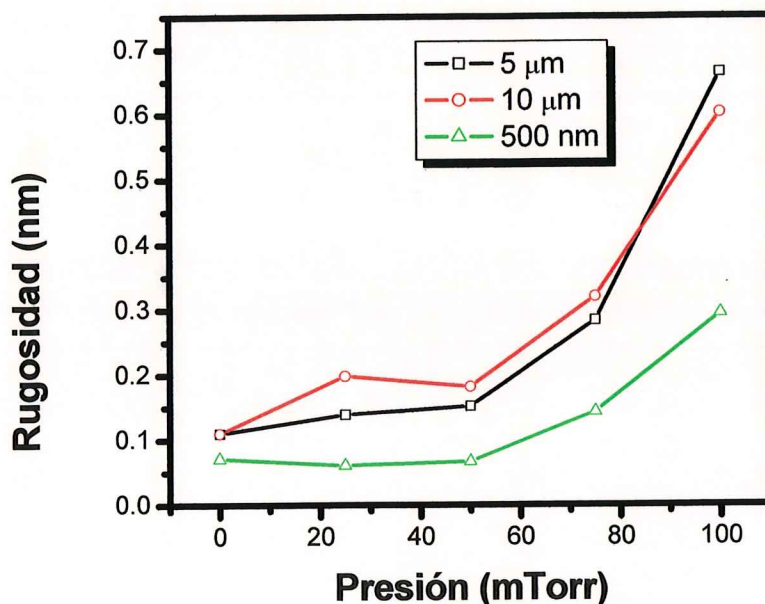


Figura 33. Rugosidades de las películas en función de la presión del nitrógeno. Se tiene la escala de la imagen como parámetro.

De la figura 33 podemos decir que conforme aumenta la presión de nitrógeno, las películas de WN_x se vuelven más porosas. Este resultado implica una disminución en la densidad de masa, esta dependencia entre presión de nitrógeno y densidad de masa también fue observada en las mediciones de REELS.

3.4 Análisis de Nanoindentación

La propiedad más importante de las muestras producidas en el presente trabajo radica en la dureza. Las figuras 34 y 35 muestran las gráficas de carga-descarga obtenidas para las indentaciones de las películas de nitruro de tungsteno depositadas a 25 mTorr sobre silicio y acero. En la figura 36 es una imagen de tres indentaciones hechas sobre la película de 25 mTorr depositada sobre silicio. El intervalo de confiabilidad en las mediciones de la dureza es a partir de 100 nm a 200 nm debido al radio de curvatura de la punta tipo Berkovich.

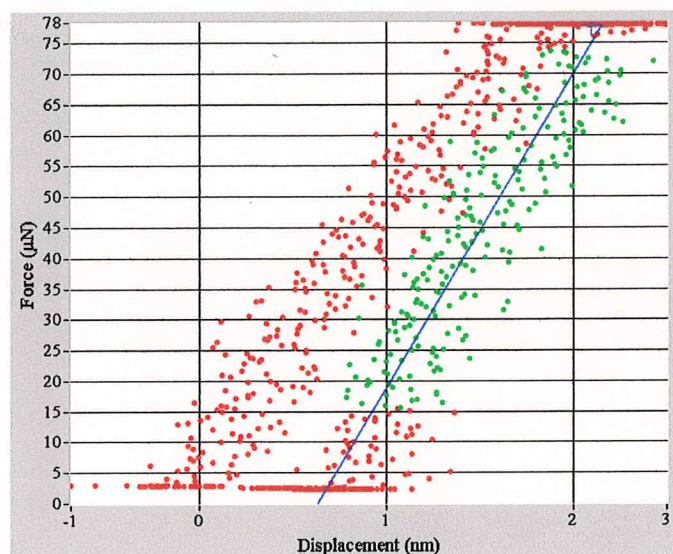


Figura 34. Grafica de la indentación hecha a $75 \mu\text{N}$ de fuerza sobre la película depositada sobre silicio a 25 mTorr.

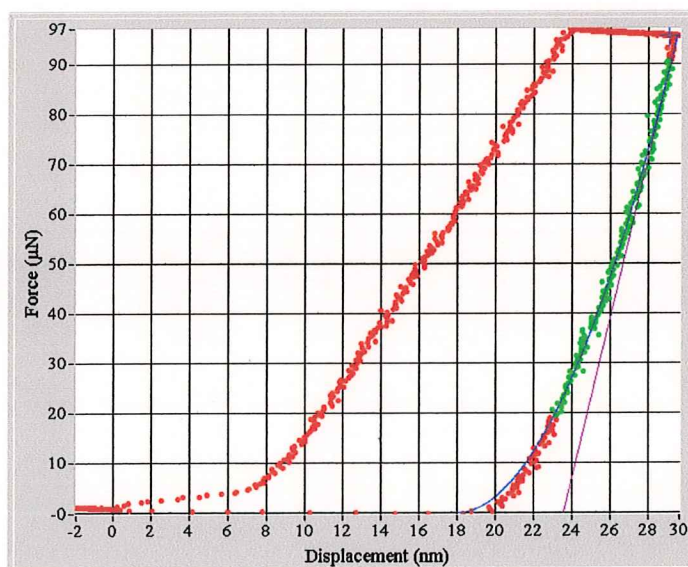


Figura 35. Grafica de la indentación hecha a $100 \mu\text{N}$ de fuerza sobre la película depositada sobre acero a 25 mTorr.

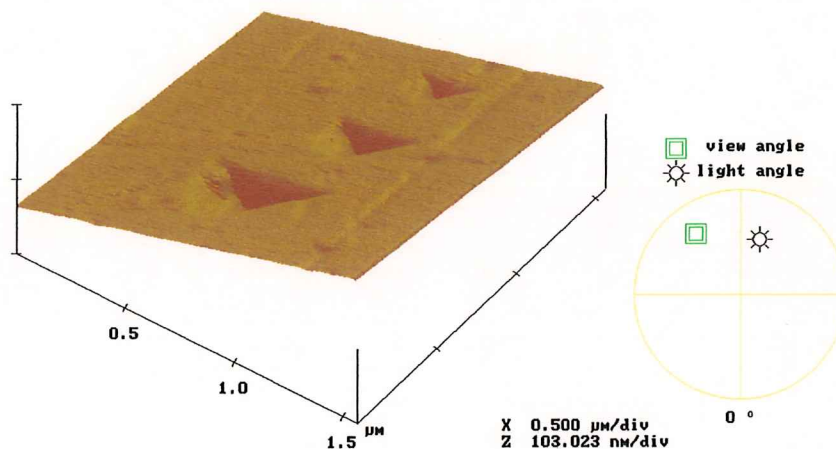


Figura 36. Indentaciones sobre la película hecha a 25 mTorr depositada sobre Si a tres diferentes cargas 200 μN , 250 μN y 300 μN del frente de la imagen hacia la parte posterior, respectivamente.

Los datos de dureza de las películas depositadas en este trabajo se muestran en la figura 37. Los cuadros rellenos en la figura 37 son los datos de dureza obtenidos de los depósitos realizados sobre silicio y los círculos son los datos obtenidos de los depósitos realizados sobre acero.

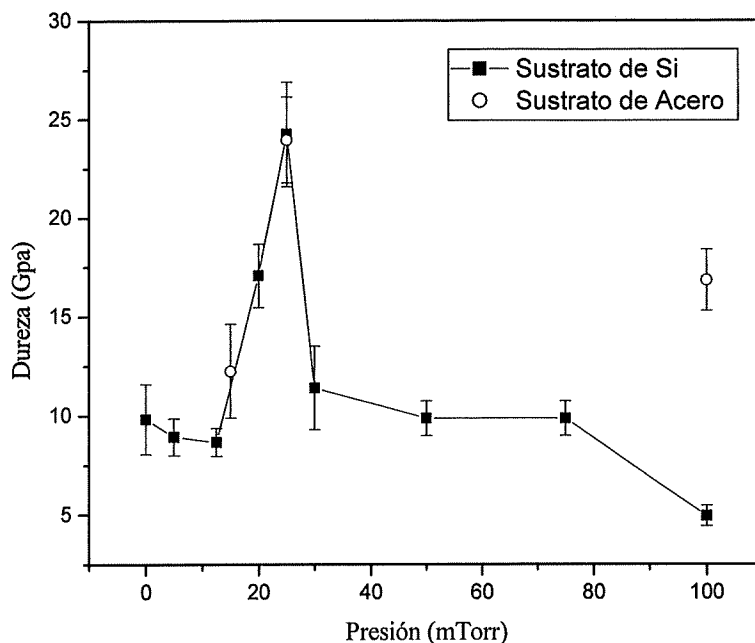


Figura 37. Durezas de las películas depositadas sobre Si (cuadros rellenos) y sobre acero (círculos) en función de la presión del nitrógeno.

En la Figura 37 se muestra el comportamiento de la dureza en las películas delgadas, teniendo un comportamiento parecido en ambos sustratos, se incrementa hasta llegar a un máximo a una presión de 25 mtorr. Los valores de dureza resultaron ser 24.25 GPa para el sustrato de silicio y 23.96 GPa para el sustrato de acero, correspondiendo a una estequiometría WN. La dureza de las películas varía de aproximadamente 10 GPa para tungsteno puro hasta 24.25 GPa para la estequiometría del compuesto, WN. Los investigadores Vaz, Ferreira y colegas (Vaz 2005) estudiaron la influencia del nitrógeno en películas delgadas de nitruro de titanio depositadas por ablación láser y encontraron un comportamiento igual que el que se da en películas delgadas de WN_x , es decir el TiN tiene su valor máximo de dureza en la estequiometría óptima TiN.

4. Conclusiones

- Las espectroscopías electrónicas muestran que la reacción del nitrógeno con el tungsteno es efectiva. El nitrógeno se integra a la matriz del tungsteno cambiando gradualmente su composición, la configuración electrónica, los estados químicos y las propiedades mecánicas de la película
- Los resultados de la espectroscopía XPS nos indican que los compuestos obtenidos fueron W_2N , WN y WN_2 , para las presiones específicas de 12.5, 25 y 100 mTorr, respectivamente.
- Se pudo medir la fuerza de contacto entre la punta y la superficie de la muestra con valores de 28 a 33 nN.
- Los resultados de AFM indican que conforme la presión de nitrógeno aumenta la rugosidad tiende a aumentar, obteniéndose rugosidades de 0.11 nm a 0.66 nm para presiones comprendidas entre los 10^{-8} Torr y 100 mTorr.
- La dureza de las películas de nitruro de tungsteno depositadas sobre silicio y acero alcanzan un máximo de 24.25 GPa y 23.96 GPa, respectivamente, ambas a la presión de 25 mTorr que corresponden a una estequiometría WN. La dureza también es independiente del sustrato utilizado.

- La máxima densidad electrónica $5.54 \times 10^{29} \text{ m}^{-3}$ ocurre a 25 mTorr y coincide con el valor de presión que corresponde a la máxima dureza para ambos sustratos.
- La dureza es mayor para la estequiometría WN. Esto se debe a que hay un mejor enlace químico, tendiente a ser covalente y la energía de cohesión es mayor para esta composición.
- La densidad de masa tiende a disminuir conforme aumenta la presión de nitrógeno, al igual que la dureza, se mantiene en un valor cercano al del sustrato hasta alcanzar su máximo a una presión de 25 mTorr y a presiones mayores tiende a regresar al valor del sustrato.

5. - Referencias

Aguilar/materiales internet

Chrissey, D.B., Hubler, G.K. (Eds.), Pulsed Laser Deposition of Thin Films, John Wiley & Sons, New York (1994).

Davis, N. C. Mac Donald, P. W. Palmberg, G. E. Riach and R. E. Weber: *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Published by Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN, 1978.

Fischer-Cripps, Nanoindentation, Springer, 2000, pag. 37.

Fischer-Cripps, Nanoindentation, Springer, 2000, pag. 48.

HYSITRON INCORPORATED, Introduction – internet

Kittel, Introduction to solid state Physics, 6th edition, John Wiley & Sons Inc. New York (1986).

Manual AFM, Chapter 1, Introduction to the AFM System, Pag. 1- 080

Micro/Nano Tribology pag. 89

Migita, R. Kamei, T. Tanaka and K. Kawabata, Appl. Surf. Sci. 169-170 (2001) 362

M. Repoux, E. Darque-Ceretti, M. Casamassima and J. P. Contour, Surf. Interface Anal. 16 (1990) 209.

Powell, A. Jablonski, I. S. Tilinin, S. Tanuma and D. R. Penn, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 98-99 (1999) 1.

Repoux, E. Darque-Ceretti, M. Casamassima and J. P. Contour, Surf. Interface Anal. 16 (1990) 209.

Samano, R. Machorro, G. Soto and L. Cota-Araiza, Appl. Surf. Sci. 127-129 (1998).

Scofield, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 8 (1976) 129.

Shen, Y. W. Mai, W. E. McBride, Q. C. Zhang and D. R. McKenzie, Thin Solid Films 372 (2000) 257.

Shen and Y. W. Mai, Appl. Surf. Sci. 167 (2000) 59.

Shen and Y. W. Mai, Mat. Sci. Eng. B 76 (2000) 107.

Smith C C 1993 YBCO thin films by laser ablation *PhDt*

Soto, J. A. Diaz, R. Machorro, A. Reyes-Serrato and W. De la Cruz, Mat. Letters 52 (2000) 29.

Soto, E. C. Samano, R. Machorro, M. H. Farias and L. Cota-Araiza, Appl. Surf. Sci. 86 (1995) 165.

Soto, J.A. Díaz and W. de la Cruz, Mat. Letters. 57 (2003) 4130-4133.

Pankov, M. Evstigneev and R. H. Prince, J. Vac. Sci. Tech. A 20 (2002) 430.

Vaz, J. Ferreira, E. Ribeiro, L. Rebouta, J.A. Mendes, E. Alves, F. Rebeiro, K. Pishow y J.

De Rijk, Surface & Coatings Technology 191 (2005) 317-323

Veeco Digital Instrument. –Probing Nano-scale Forces UIT the Atomic Force

Zlotzbucher, W. Pfleging, M. Mertin, D. A. Wesner and E. W. Kreutz, Appl. Surf. Sci. 86 (1995) 165.