

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA**

**FACULTAD DE CIENCIAS**



**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS  
DELGADAS DE NITRURO DE VANADIO**

**TESIS**

**Que para obtener el título de**

**Físico**

**Presenta:**

**CARLOS OCHOA ZAMORA**

**Ensenada, Baja California**

**Mayo del 2005**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA  
FACULTAD DE CIENCIAS**

***PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS  
DELGADAS DE NITRURO DE VANADIO***

TESIS PROFESIONAL

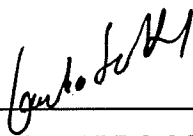
QUE PRESENTA

**CARLOS OCHOA ZAMORA**

APROBADO POR:



DR. JESÚS ANTONIO DÍAZ HERNÁNDEZ  
PRESIDENTE DEL JURADO



DR. GERARDO SOTO HERRERA  
1er. VOCAL



DR. ALEJANDRO MARTÍNEZ RUÍZ  
SECRETARIO

Ensenada, Baja California, Mayo de 2005.

RESUMEN de la Tesis de **CARLOS OCHOA ZAMORA** presentada como requisito parcial para la obtención de la licenciatura en Física. Ensenada, Baja California, Mayo de 2005.

Resumen aprobado:

JESÚS ANTONIO DÍAZ  
Dr. Jesús Antonio Díaz Hernández

*“PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELICULAS DELGADAS DE NITRURO DE VANADIO”*

Se prepararon una serie de películas delgadas de vanadio sobre sustratos de silicio (100) en un ambiente de nitrógeno molecular a bajas presiones mediante la técnica de ablación láser. Para determinar la composición elemental y el estado químico de las muestras se analizaron *in-situ* análisis mediante espectroscopías de electrones Auger (AES), fotoemisión de rayos X (XPS) y pérdidas de energía electrónica (REELS). La caracterización eléctrica de las películas se llevó a cabo mediante la medición de la resistencia de hoja utilizando el método de las 4 puntas. Las espectroscopías muestran que la reacción del nitrógeno con el vanadio es efectiva. Los compuestos que se crecieron a  $0 \leq P_N < 5 \times 10^{-6}$  Torr resultaron ser vanadio metálico con inclusiones de nitrógeno. De acuerdo con los resultados de difracción de rayos X, la estructura cristalina del metal se comienza a deformar cuando se empiezan a introducir átomos de nitrógeno. El comportamiento de la resistencia de hoja de las películas delgadas fue estable para  $0 < P_N < 1 \times 10^{-5}$ , a partir de  $P_N = 5 \times 10^{-5}$  las películas resultaron más resistivas, este comportamiento podría ser el resultado de una separación interbandas en el material como consecuencia de la integración del nitrógeno en la matriz del vanadio.

## AGRADECIMIENTOS

A mis padres por estar siempre conmigo, a mis hermanos: Manuel, Guillermo y Rene.

A mi novia Dasya que tanto me ha soportado.

A mis amigos y compañeros de carrera: Mariana, Yuri, Gerardo, Mónica, Adriana, Andrés, etc..

A mi Profesor y asesor de tesis el Dr. Jesús Antonio Díaz. Así como también al Dr. Wencel de la Cruz, Dr. Gerardo Soto y Dr. Alejandro Martínez Ruíz por su apoyo y conocimientos brindados durante esta investigación.

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

También deseo agradecer a E. Aparicio, I. Gradilla y F. Alonso por su apoyo técnico brindado en esta investigación

# ÍNDICE

<b>Capítulo 1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 2. Antecedentes.....</b>	<b>6</b>
2.1 El vacío, una herramienta fundamental.....	8
2.2 Estructura cristalina.....	10
<b>Capítulo 3. Metodología.....</b>	<b>13</b>
3.1 La técnica de Ablación láser.....	13
3.2 Características del equipo utilizado.....	14
3.3 Técnicas de caracterización.....	16
3.3.1 Espectroscopía Auger.....	16
3.3.2 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	18
3.3.3 Espectroscopía de pérdidas de energía electrónica (EELS).....	19
3.4 Análisis estructural.....	21
3.4.1 Difracción de rayos X.....	21
3.5 Microscopía por barrido de electrones (SEM).....	22
3.6 Caracterización eléctrica.....	23
3.7 Desarrollo experimental.....	25
<b>Capítulo 4. Resultados y Discusiones.....</b>	<b>28</b>

<b>Capítulo 5. Conclusiones.....</b>	<b>43</b>
<b>Capítulo 6. Referencias.....</b>	<b>46</b>
<b>Capítulo 7. Apéndices.....</b>	<b>50</b>
7.1 Espectro Auger del nitrógeno.....	50
7.2 Espectro Auger del vanadio.....	51
7.3 Espectro XPS del nitrógeno.....	52
7.4 Espectro XPS del vanadio.....	53
7.8 Tarjeta cristalográfica 22-1058 (vanadio).....	54
7.9 Tarjeta cristalográfica 32-1413 (V <sub>2</sub> N).....	55
7.10 Tarjeta cristalográfica 27-1402 (silicio).....	56

# ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
1	Rangos de presión para bomba de vacío	9
2	Principales estructuras cristalinas de los metales de transición	11
3	Diagrama del sistema de ablación láser	14
4	Sistema Riber-LDM 32	15
5	Ilustración del proceso Auger	17
6	Ilustración del proceso XPS	19
7	Espectro de pérdidas de energías de electrones	20
8	Dispositivo de 4 puntas armado para la medición de la resistencia de hoja	24
9	Espectros Auger de los depósitos realizados	29
10	Espectro XPS en baja resolución para las películas crecidas	30
11	Espectros XPS en alta resolución	31
12	Concentraciones atómicas relativas	33
13	Espectros EELS de las películas delgadas crecidas	35
14	Densidades electrónicas del VN <sub>1-x</sub>	37
15.	Difractogramas de las películas delgadas	38
16	Resistencia de hoja de las películas delgadas	40
17	Imágenes de SEM de la superficie de las películas delgadas	41

# ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
I	Propiedades mecánicas de los metales de transición	7
II	Resistividad eléctrica ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ) de los metales de transición	8
III	Clasificación de los diferentes niveles de vacío	9
IV	Cambios estequiométricos en las películas delgadas al aumentar la $P_N$	32
V	Pérdidas de energías de los plasmones de superficie y volumen	36
VI	Datos utilizados para el cálculo de la resistencia de hoja de las películas	39

## 1.- INTRODUCCION

En el panorama de la física a nivel mundial una de las líneas de investigación que se ha desarrollado con mayor dinamismo es el que se refiere al estudio del estado sólido. Esto se debe al impacto generado por las aplicaciones tecnológicas de materiales y procesos, que se han traducido en un mejor entendimiento del mundo que nos rodea, así como en mejores sistemas de información, comunicación, transporte, energía y protección del ambiente.

Fuera de los metales nobles tales como el oro y el platino, los metales pocas veces son utilizados o aplicados en su estado puro ya que sus características químicas no permiten utilizarlos bajo condiciones extremas de temperatura y desgaste. Éstos, generalmente son más utilizados en forma de aleaciones o compuestos con otros elementos.

Los metales de transición se caracterizan por su gran similitud entre ellos. El metal predecesor suele ser distinto solamente en un electrón de la capa previa a la capa externa, produciendo así propiedades similares. Suelen presentar orbitales *d* parcialmente llenos por lo que presentan varias 'valencias' estables dándoles así sus peculiares propiedades.

Los nitruros de metales de transición del grupo IVB, VB y VIB se encuentran muy poco estudiados en relación a sus propiedades (mecánicas y eléctricas) y aplicaciones, no así en lo que se refiere a la formación de éstos

(Pierson, 1996). Dentro de este grupo de metales de transición que han sido muy poco estudiados en combinación con el nitrógeno se encuentra el vanadio. El vanadio es un elemento metálico blanco plateado de número atómico 23. Ocupa el lugar 19 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre (0,015% de la corteza terrestre). Fue descubierto en 1801, en **México**, por Andrés Manuel del Río, pero se pensó que era una forma de cromo. En 1830 aproximadamente, el químico sueco Nils Gabriel Sefström lo reconoció como un nuevo elemento.

Las mayores reservas se hallan en Sudáfrica (42.2%), Rusia (39.2%) y China (12.7%). La concentración de vanadio geogénico en el agua oscila, según el lugar, entre 0.2 y 100  $\mu$  g/l en el agua dulce y entre 0.2 y 29  $\mu$  g/l en el agua de mar. Nunca se encuentra en estado puro, sino que existe combinado en varios minerales, carbones y petróleos, *sobre todo en los petróleos de México y Venezuela*. Donde la ocurrencia natural del vanadio en el carbón y petróleo crudo, varía de 1 a 1.500 mg/kg (OMS, 1987).

El vanadio tiene un punto de fusión de 1890 °C, un punto de ebullición de 3380 °C y una densidad relativa de 5.96 g/cm<sup>3</sup>, su masa atómica es 50.941 uma.

Debido a su dureza y gran resistencia a la tracción, el vanadio se emplea (en un 90%) como elemento de aleación como el ferrovanadio (en un 80%) y en níquel-vanadio y el cromo-vanadio (10% restante). Los aceros de cromo-vanadio se utilizan para fabricar muelles y en mecanismos de transmisión y otras piezas de los motores. Las aleaciones de titanio-vanadio se usan para vainas de proyectiles, bastidores de motores a reacción y componentes de reactores nucleares. Como catalizador, el vanadio ha sustituido en gran medida al platino en la fabricación de

ácido sulfúrico y se utiliza a menudo como revelador fotográfico, como agente reductor y como agente desecante en varias pinturas. El metal en estado puro se utiliza como cubierta para barras radioactivas. Se aplica también como catalizador, especialmente el  $V_2O_5$  en la producción de ácido sulfúrico.

Por otro lado, los nitruros constituyen una clase de materiales con mejores propiedades físicas que los metales puros y tienen diversas aplicaciones tecnológicas, distintas en relación con el metal puro. El interés en los nitruros de metales de transición está creciendo continuamente, a medida que van encontrándose nuevas aplicaciones para estos materiales. Las aplicaciones se dan en forma de polvos, cortadores, etc. Dichas aplicaciones pueden asociarse con propiedades específicas, como su resistencia (aplicaciones estructurales), dureza y resistencia química (aplicaciones de desgaste y corrosión), estabilidad a altas temperaturas y resistencia a radiaciones (aplicaciones nucleares) y alta conductividad térmica y eléctrica (aplicaciones en semiconductores). Los nitruros del grupo IIIA (Reshchikov et al, 2005) han atraído una gran atención en los últimos años tanto en la industria civil como la militar ya que requieren una mejora en la instrumentación para aplicaciones como control de motores, seguimiento de la radiación UV solar, calibración de emisores, estudios astronómicos, sensores de llama, detección de misiles, sistemas compactos de almacenamiento de información y comunicaciones espaciales seguras.

Los metales de transición aumentan su resistividad cuando se le introducen átomos de nitrógeno en sus estructuras (tabla II) debido a que el camino libre medio inelástico de los electrones disminuye, a excepción del Sc y el Ti, en estos metales la resistividad sufre una disminución al combinarse con el nitrógeno. Con la finalidad de conocer el comportamiento de las propiedades electrónicas del vanadio debido a los átomos de nitrógeno introducidos su estructura, en este trabajo se estudiaron las propiedades estructurales y eléctricas de películas delgadas de vanadio depositadas mediante la técnica de ablación láser en un ambiente de nitrógeno molecular a bajas presiones y a temperatura ambiente.

En recientes investigaciones se ha encontrado que metales como el Re (Rosas, 2004) y W (Soto, 2003) con inclusiones de nitrógeno sufren un comportamiento distinto, las resistividades del ReN y WN a bajas concentraciones de nitrógeno sufrieron una disminución, mas sin embargo, conforme la presión del nitrógeno fue aumentando, las resistividades aumentaron considerablemente. Cabe mencionar que las resistividades de estos materiales no se han estudiado a bajas presiones de nitrógeno. Similarmente como sucede con el ReN y el WN, el nitruro de vanadio crecido mediante la técnica de ablación láser sufre una disminución en su resistividad eléctrica a presiones de nitrógeno que van de 4.5 a 6.5 mTorr (Ghanashyam et al, 1999). En la actualidad sólo se conocen algunos datos de este compuesto a estequiometrías estables, y en general esto sucede en la mayoría de los elementos de transición los grupos IVA, VA y VIA, por lo que resulta muy importante poder caracterizar lo mejor posible estos compuestos y de esta manera poder aprovechar al máximo todas sus propiedades.

### **Objetivos específicos**

- Depositar películas delgadas de vanadio a bajas presiones de nitrógeno mediante la técnica de ablación láser.
- Caracterizar los depósitos mediante espectroscopías de electrones Auger y de electrones fotoemitidos para obtener el estado químico y la estequiometría de las películas crecidas.
- Calcular las densidades electrónicas de las películas mediante espectroscopía de pérdidas de energía electrónica.
- Caracterizar mediante difracción de rayos X las películas para obtener información acerca de su estructura cristalina.
- Caracterizar eléctricamente las películas crecidas mediante la medición de la resistencia de hoja.

## 2.- ANTECEDENTES

Los nitruros son compuestos entre un metal y el nitrógeno en donde los átomos de nitrógeno ocupan sitios dentro de la estructura del metal en una posición normalmente vacía, comúnmente también llamada intersticio (G. Soto et al, 2004). La ocupación de estos sitios intersticiales genera restricciones para el tamaño y la forma de la estructura del metal que dependen en gran medida de las incorporaciones del nitrógeno (H. Pierson, 1996). Los nitruros intersticiales son muy susceptibles (aunque sea por pocos minutos) a la presencia de impurezas, particularmente el oxígeno que tiende a distorsionar la estructura del compuesto.

Los nitruros pueden ser compuestos metálicos o semiconductores. Uno de los más utilizados es el nitruro de titanio que se ha aplicado en dispositivos ópticos y recubrimientos duros. Algunos reportes plantean que los nitruros de Y, Gd, La, y Sc son semiconductores (Ohta et al., 2001), siendo el Sc, el Y y el In elementos isovalentes, se presenta la posibilidad de la formación de sus nitruros para aplicaciones tecnológicas. Aunque el ScN ha sido fabricado por diversas técnicas, no se cuenta aún con una amplia descripción de sus propiedades y su dependencia con los parámetros de fabricación; más aun, sobre el YN no se han explorado sus propiedades y aplicaciones.

Los nitruros de metales de transición tienen una amplia gama de aplicaciones tecnológicas debido a sus excelentes propiedades de dureza (Shen et al, 2000),

resistencia mecánica (Oyama, 1996), estabilidad térmica y punto de fusión (tabla I) que les permiten usarse bajo condiciones extremas.

**Tabla I.** Propiedades mecánicas de los metales de transición de los Grupos IV, V y VI y sus compuestos (Oyama, 1996)

Estado	Sc	Ti	V	Cr	Mo	W	Mn	Fe	Co	Ni
<b>Punto de Fusión (°K)</b>										
<b>Puro</b>	1811	1933	2190	2130	2883	3680	1517	1810	1767	1728
<b>Nitrurado</b>	2923	3220	2619	2013*	2223*	873*	1273*	943*	-	-
<b>Dureza (kg*mm<sup>-2</sup>) a temperatura ambiente</b>										
<b>Puro</b>	-	55	55	230	250	360	-	66	-	-
<b>Nitrurado</b>	-	2100	1500	1100	1700	-	-	-	-	-
<b>Modulo de Young (Gpa)</b>										
<b>Puro</b>	74	120	130	250	320	340	191	211	209	200
<b>Nitrurado</b>	-	79	-	-	-	-	-	-	-	-

\* Temp. de disociación

La mayoría de los metales de transición sufren una marcada tendencia a aumentar su resistividad eléctrica en combinación con nitrógeno a estequiometrías estables, a excepción del Sc y el Ti, en estos metales la resistividad es menor al formar compuestos con el nitrógeno (tabla II).

**Tabla II.** Resistividad eléctrica ( $\mu\Omega$  cm) de los metales de transición de los Grupos IV, V y VI y sus compuestos (Oyama, 1996).

Estado	Sc	Ti	V	Cr	Mo	W	Fe	Ni
Puro	56.3	39	20.1	20.8	5.47	5.39	9.9	7.1
Nitrurado	25.4	25	85	79	19.8	9	-	280

### 2.1 El vacío, una herramienta fundamental

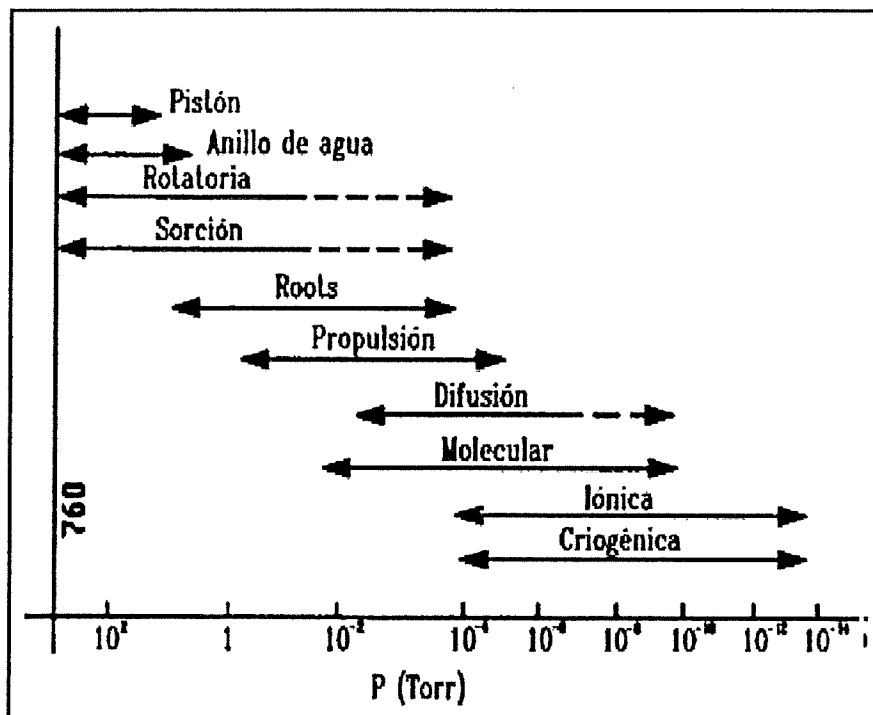
Se denomina vacío al lugar donde la presión que se mide es menor que la presión atmosférica normal (1 atm = 760 Torr). Hay diferentes clases de vacío (Tabla III): grueso o primario, medio, alto y ultra alto, y en cada caso, la presión es cada vez menor (o el vacío es cada vez más alto).

El vacío es utilizado en la mayoría de los experimentos de superficies con el objetivo de mantener dichas superficies libres de contaminación o impurezas que pudieran causar una reacción física o química, como por ejemplo, la oxidación de la superficie. Básicamente, el vacío reduce el número de impactos entre las moléculas de los gases ambientales con una cierta superficie. A temperatura ambiente y presión atmosférica normal, un metro cúbico de aire contiene aproximadamente  $2 \times 10^{25}$  moléculas en movimiento a una velocidad promedio de 1,600 kilómetros por hora. Esta es la razón principal de la implementación del vacío en la preparación de películas delgadas puras, o en estudios de superficies limpias.

**Tabla III.** Clasificación de los diferentes niveles de vacío.

Tipo de vacío	Presión (Torr)
Bajo	$1 - 10^{-3}$
Medio	$10^{-3} - 10^{-5}$
Alto	$10^{-6} - 10^{-8}$
Ultra alto	$10^{-9} - 10^{-13}$

La tecnología actual del vacío permite obtener vacíos que van desde casi la presión atmosférica hasta  $10^{-13}$  torr mediante una gran variedad de sistemas de bombeo (figura 1). El dispositivo más conveniente para hacer vacío depende de cuál sea la aplicación que se le quiera dar.



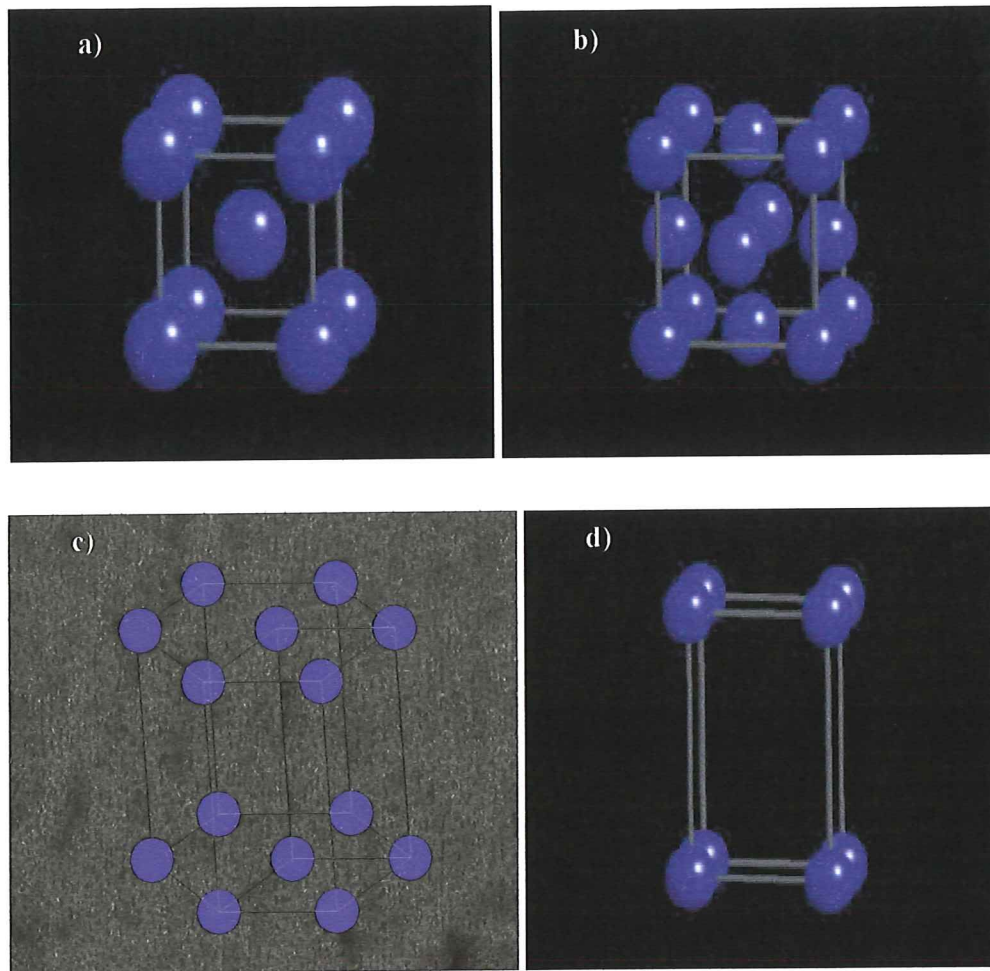
**Figura 1.** Rangos de presión para bomba de vacío.

Los parámetros más importantes de los sistemas de vacío son: la presión más baja que puede lograr, el intervalo de presión, la velocidad de bombeo, la presión de descarga y el gas residual.

## **2.2 Estructura cristalina**

Los sólidos pueden tener sus partículas dispuestas de una forma ordenada (y, en cierto sentido, en forma simétrica) como los cristales, o de una forma desordenada, como los vidrios. En los cristales la estructura cristalina es la forma en la que se encuentran acomodados o empaquetados los átomos y en donde la unidad fundamental sobre la que se puede construir todo el cristal (como los ladrillos de una pared) es la celda unidad. La celda unidad debe poseer la simetría global del cristal y puede estar formada por varios átomos pero ligados a cada punto de la estructura ó red. Por lo anterior, se puede decir que la estructura cristalina es la solución al problema de condensar objetos de varias formas en un agregado de mínima energía (Kittel, 1986).

La razón de los radios atómicos de los elementos que forman un compuesto nos indicaran la forma que adoptara la estructura cristalina del mismo (Oyama, 1991). El limite para la formación de un nitruro intersticial es que la razón de los radios del metal y el nitrógeno sea menor a 0.59. Se conocen las estructuras cristalinas de la mayoría de los metales de transición, las principales son la estructura cúbica (centrada en el cuerpo y centrada en las caras), hexagonal y la ortorrómbica (figura 2).



**Figura 2.** Principales estructuras cristalinas de los metales de transición: a) cúbica centrada en el cuerpo; b) cúbica centrada en las caras; c) hexagonal simple; d) ortorrómbica simple.

El vanadio presenta una estructura cúbica centrada en el cuerpo en su estado puro (figura 2a). Al combinar vanadio con nitrógeno, los átomos de nitrógeno se alojan en los sitios existentes entre los átomos de vanadio.

Existen estructuras como las de los mononitruros que usualmente se expresan como  $MN_{1-x}$  (M=metal). Esta notación muestra que el nitrógeno no ha llenado el total de los sitios intersticiales de la estructura del metal. Los mononitruros (excepto el WN) poseen la estructura cúbica centrada en la cara ó fcc por sus siglas en ingles (figura 2b). Los siguientes son  $M_2N$  que usualmente tienen una estructura cristalina hexagonal con empaquetamiento denso (hcp). La estructura hexagonal de empaquetamiento denso se encuentra en los nitruros del grupo VA y VIA, mas no en los del grupo IVA. Sin embargo, el WN tiene una estructura hexagonal simple (hex). Finalmente tenemos las estructuras ortorrómbicas que son las que contienen más átomos de nitrógeno que átomos del metal.

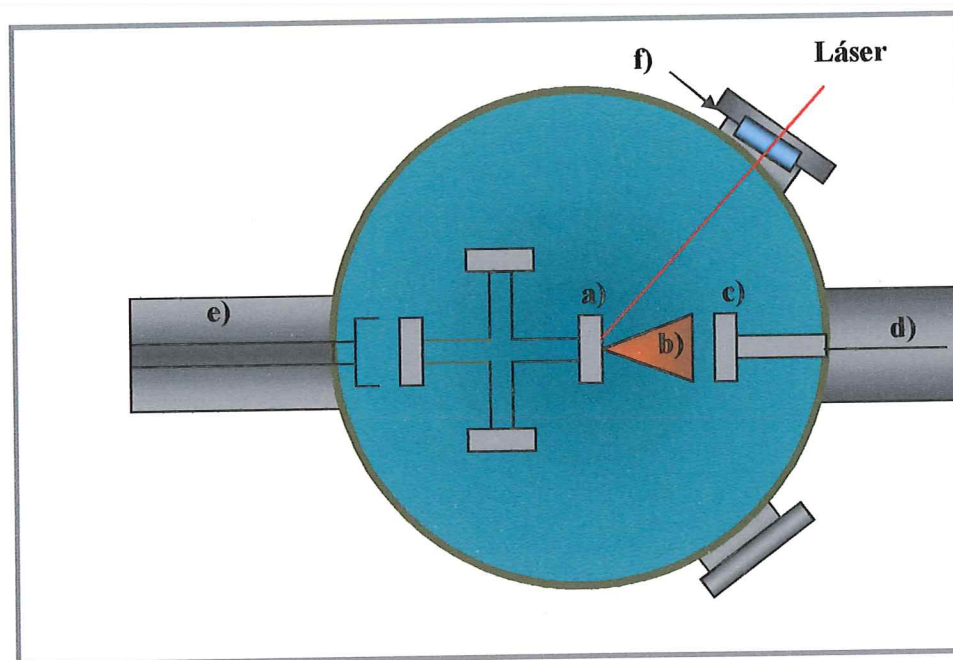
### **3.- METODOLOGÍA**

Es posible sintetizar materiales creciendo películas delgadas siempre y cuando las condiciones y técnicas de depósito se elijan apropiadamente. La técnica de ablación láser o PLD (Pulse Laser Deposition por sus siglas en inglés) básicamente se compone de la radiación de un láser que evapora material de un blanco, produciendo una película con la misma composición que el blanco controlando algunos parámetros como la presión del gas o la temperatura. Muchos materiales pueden ser depositados en una gran variedad de gases a diferentes presiones. Esta es una técnica rápida debido a que muestras de gran calidad pueden crearse en cuestión de minutos según las características requeridas.

La técnica de ablación láser ha sido utilizada para crecer películas de distintos tipos de materiales como: superconductores (Schubert et al., 2000; Kim et al., 1999), materiales magnetoresistentes (Venimadhav et al., 2001), semiconductores (Ohta et al., 2001; Cazzanelli, 1999), ferroeléctricos (Hur et al., 2001; Goux et al., 2001) y muchos otros.

#### **3.1 La técnica de Ablación láser**

En ablación láser (figura 3), la radiación del láser entra en una cámara de vacío a través de una ventana e incide sobre el blanco del material que se desea depositar, en nuestro caso un blanco de vanadio. El material en la superficie del blanco se evapora en iones y moléculas con una energía cinética de varios electron-volts. Estos iones y moléculas viajan hasta el sustrato y en el trayecto reaccionan con el gas ambiente depositándose en forma de película delgada.

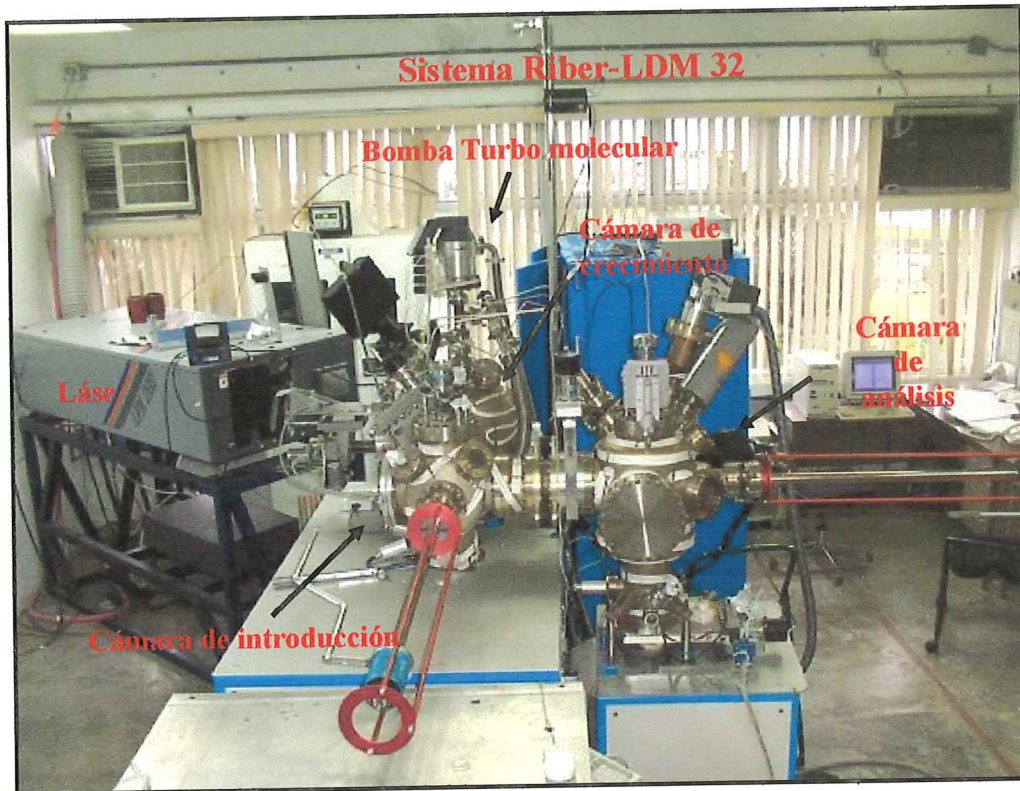


**Figura 3.** Diagrama del sistema de ablación láser; a) Blanco; b) especie ablada “pluma”; c) sustrato; d) brazo manipulador del sustrato; e) brazo manipulador de las muestras y los blancos; f) lente focalizador

Debido a que las estequiometrías de los compuestos sintetizados está ligada a la presión del gas ambiente, es posible ajustar la composición y las propiedades de la película controlando dicha presión. Por lo anterior es que la técnica de ablación láser representa una técnica muy atractiva y eficiente para sintetizar materiales.

### 3.2 Características del equipo utilizado

Para el depósito y análisis *in situ* de las películas delgadas por medio de la técnica de ablación láser se utilizó un equipo Riber LDM-32 (figura 4).



**Figura 4.** Sistema Riber-LDM 32 utilizado para el crecimiento de las películas delgadas

Este equipo cuenta con 3 cámaras (introducción, crecimiento y análisis) que se encuentran en ultra alto vacío (presiones  $< 10^{-8}$  Torr) separadas por medio de válvulas de compuerta que a su vez permiten interconectar las 3 cámaras cuando así se requiera.

Para alcanzar el ultra alto vacío el equipo cuenta con 4 bombas, donde inicialmente se realiza un vacío primario ( $\sim 10^{-5}$  Torr) utilizando una bomba turbomolecular auxiliada por una bomba mecánica, adicionalmente, cada cámara cuenta con una bomba sublimadora de titanio y una bomba iónica que permiten alcanzar un vacío de  $10^{-10}$  Torr. La manipulación de las muestras se lleva a cabo

mediante el sistema de brazos magnéticos con el que cuenta el equipo. Este sistema permite realizar el traslado de las muestras a través de las diferentes cámaras.

### **3.3 Técnicas de caracterización**

Los análisis químicos de las películas se llevaron a cabo *in situ* en la cámara de análisis del equipo. Esta cámara se encuentra equipada con un cañón de electrones en el intervalo de 300 a 10,000 eV, una fuente de rayos X de doble ánodo (Al y Mg) con la cual se obtienen fotones con una energía de 1486.6 eV (transiciones de  $K\alpha$  del Al) y 1253.6 eV (transiciones de  $K\alpha$  del Mg).

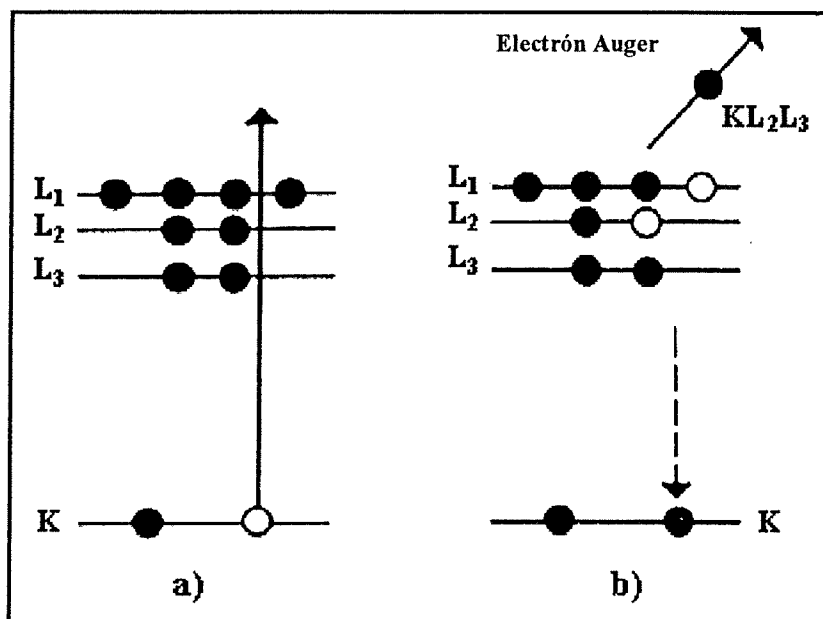
Mediante las espectroscopías Auger (Auger Electrón Spectroscopy), XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) y EELS (Electrón Energy Loss Spectroscopy) se obtiene información acerca de la composición química y propiedades electrónicas de las películas delgadas crecidas. Estas espectroscopías se realizan en condiciones de ultra alto vacío, todo esto para garantizar que los análisis que se obtengan de las muestras se asemejen al estado químico en el cual fue crecido el material.

#### **3.3.1 Espectroscopía Auger**

Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre la muestra, esto produce una emisión de electrones de los orbitales más internos del átomo (figura 5), la ausencia de estos electrones genera espacios vacíos o huecos que son llenados por electrones situados en orbitales superiores, debido al principio de conservación de la energía, estos electrones liberan su energía excedente en forma

de fotones. Los electrones situados en capas superiores absorben esos fotones emitidos y con esto adquieren la energía suficiente para poder escapar del átomo.

Debido a que para este procedimiento se necesitan al menos 2 niveles de energía, la técnica no permite detectar al hidrógeno y al helio. Los electrones liberados son llamados *Electrones Auger* y tienen energías características del átomo emisor debido a la estructura de cada elemento (como si fuera una huella digital). El análisis de estos electrones Auger emitidos nos da información de la composición química de la película.



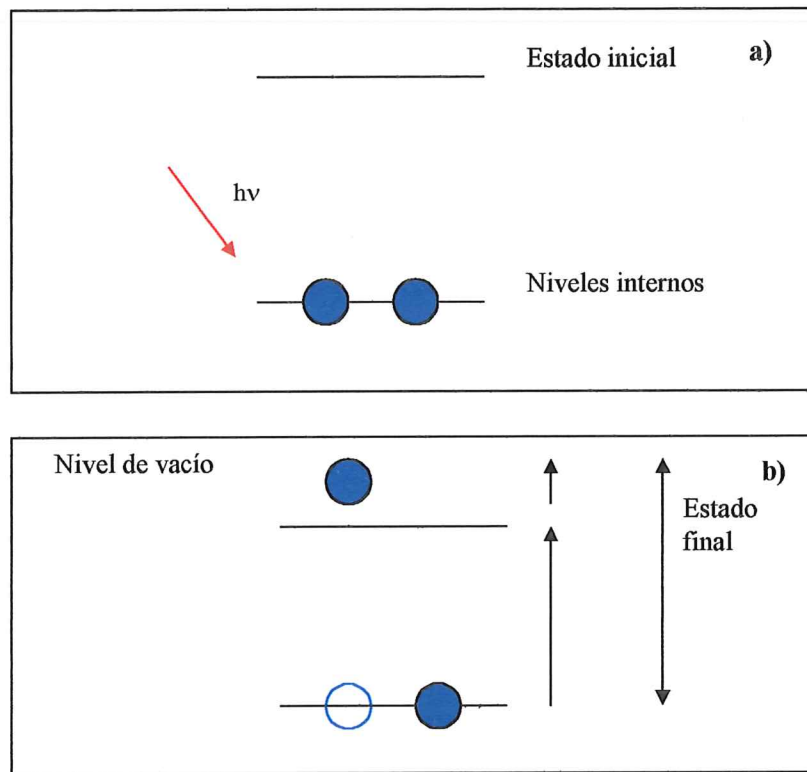
**Figura 5.** Ilustración del proceso Auger: (a) átomo ionizado en un electrón de la capa K; (b) decaimiento del átomo al estado base al ocupar un electrón de energía mayor el hoyo de la capa K, emitiendo al mismo tiempo un electrón Auger KL<sub>2</sub>L<sub>3</sub>

### 3.3.2 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Esta espectroscopía se basa en el efecto fotoeléctrico (Beiser, 1995). Consiste en hacer incidir sobre la muestra un haz de rayos X, con una energía característica, dependiendo del ánodo de donde provengan (Al con una radiación  $h\nu$  de 1486.6 eV ó Mg con radiación  $h\nu$  de 1253.6 eV), estos fotones transfieren la suficiente energía a electrones para romper la energía de enlace produciendo una ionización de los niveles internos del átomo y así una emisión de electrones con una cierta energía cinética (figura 6), estos electrones son analizados por un CAM (Cylindrical Analyzer Mirror por sus siglas en inglés) que mide la energía de los electrones emitidos. Mediante la siguiente relación se calcula la energía de enlace de los electrones:

$$E_c = h\nu - BE \quad (1)$$

donde  $E_c$  es la energía de los electrones emitidos (eV),  $h\nu$  es la energía de los fotones y  $BE$  (Binding Energy por sus siglas en inglés) es la energía de enlace de los electrones. 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.



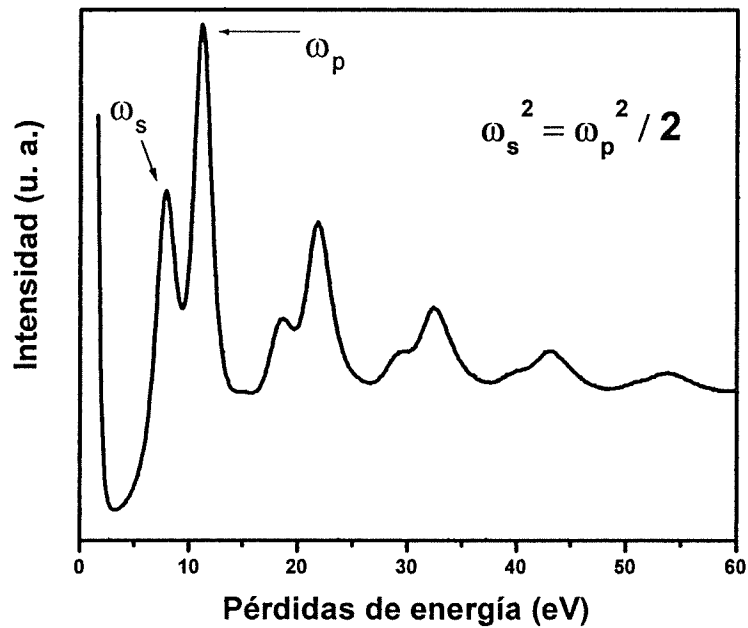
**Figura 6.** Ilustración del proceso XPS; a) fotones con energía  $h\nu$  inciden sobre la superficie de la muestra; b) Se produce una ionización de los niveles internos del átomo y la emisión de electrones con una cierta energía cinética

### 3.3.3 Espectroscopía de pérdidas de energía electrónica (EELS)

El análisis mediante la espectroscopía EELS consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre la superficie de una muestra (en nuestro caso, una película delgada) provocando una oscilación de los electrones. La oscilación de estos electrones a una frecuencia característica, la cual depende directamente de las propiedades electrónicas del material se le denomina plasmón. Esta oscilación de los plasmones se debe a que cuando un electrón incide sobre una muestra puede

interactuar con las nubes electrónicas de los átomos presentes en la superficie transfiriendo parte de su energía cinética

El haz de electrones reflejado (figura 7) contiene electrones cuyas energías han disminuido en cantidades que corresponden a frecuencias de absorción características del material. Estas frecuencias generalmente corresponden a múltiplos enteros de la energía del plasmón.



**Figura 7.** Espectro de pérdidas de energías de electrones en una película de Mg. La pérdida de 7.9 eV es debida al plasmón superficial o de superficie ( $\omega_s$ ) y la pérdida de 11.2 eV corresponde al plasmón de volumen ( $\omega_p$ ). Los ocho picos restantes están formados por combinaciones de los plamones de superficie y de volumen.

La energía del plasmón de volumen ( $E_p$ ) puede ser calculada mediante la siguiente relación:

$$E_p = \sqrt{\frac{\rho_e \hbar^2 e^2}{m_e \epsilon_0}} \quad (2)$$

donde  $m_e$  es la masa del electrón,  $\rho_e$  es la densidad electrónica del material,  $e$  es la carga del electrón,  $\epsilon_0$  es la permitividad en el espacio libre y  $\hbar$  es la constante de Planck.

### 3.4 Análisis estructural

Comúnmente, la estructura de los materiales se analiza mediante difracción de fotones, neutrones o electrones. La difracción depende directamente de la estructura del material y de la longitud de onda de la radiación. La difracción ocurre debido a que la longitud de onda de esta radiación es comparable en magnitud al espaciado de los átomos en un cristal.

#### 3.4.1 Difracción de rayos X

En la difracción de rayos X se hacen incidir rayos X sobre la superficie de la muestra. Al colisionar los fotones de la radiación incidente con los átomos del material, algunos fotones serán desviados de su trayectoria original. Cuando la longitud de onda de los rayos dispersados no cambia se dice que la dispersión es elástica. Si los átomos en el material se encuentran acomodados de manera periódica las ondas difractadas producirán una interferencia constructiva. Estas interferencias

constructivas se proyectan como picos en el patrón de difracción y están relacionados con las distancias atómicas del material.

La distancia entre los planos paralelos en la red de un material se puede calcular mediante la siguiente relación:

$$2d \text{ Sen}\theta = n\lambda \quad (3)$$

donde  $d$  es la distancia entre los planos,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos incidentes y  $n$  corresponde a la diferencia de trayectos entre los planos adyacentes del material (es un número entero).

El estudio de la estructura de las películas, realizado mediante difracción de rayos X, se llevó a cabo en un difractómetro PHILLIPS X' PERT equipado con una fuente de radiación  $\text{CuK}\alpha$  que emite en una longitud de onda de 1.54056 Å. El equipo fue operado con un voltaje de 45 kV y una corriente de 30 mA. El intervalo de ángulo  $2\theta$  en el cual se realizó la difracción de las películas fue de 20 a 100°.

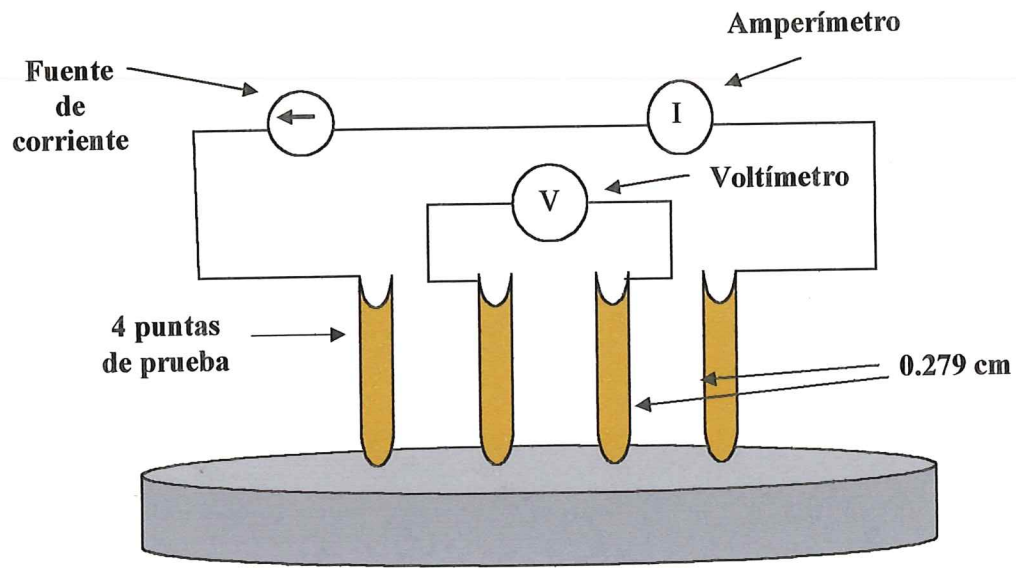
### 3.5 Microscopía por barrido de electrones (SEM)

El SEM (*Scanning Electron Microscopy* por sus siglas en inglés) utiliza un haz de electrones finamente enfocado para barrer la superficie de una muestra. Para enfocar el haz de electrones se utiliza una serie de electroimanes. 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 catódicos similar al de una televisión. Para hacer una amplificación de la imagen simplemente se tiene que hacer un barrido sobre un área menor de la muestra, ya que una amplificación resulta de la razón del área explorada en la muestra a la del área de la pantalla. Para el barrido de las muestras se utilizó un microscopio de barrido JEOL modelo JSM-5300

### **3.6 Caracterización eléctrica**

Para esta parte de la investigación las películas fueron cortadas en secciones rectangulares. Se midió primeramente la resistencia de cada una de las películas crecidas. Un método muy utilizado para la medición de la resistencia en películas delgadas es el de las cuatro puntas (Schroder, 1990). Fue este el método que utilizamos para la medición de la resistencia de nuestras películas delgadas. Se armó un dispositivo (figura 8) que constaba de una fuente de corriente, un voltímetro, un amperímetro y una estructura con 4 puntas de cobre colocadas en línea recta. En este diseño se colocaron las muestras, sobre las puntas de los extremos se hizo circular una corriente, las puntas interiores se conectaron al voltímetro. El área transversal de las películas se obtuvo del producto del ancho y el espesor de dichas películas. El espesor de las películas delgadas se midió directamente con un perfilómetro de aguja Dektak3 de la compañía SLOAN.



**Figura 8.** Dispositivo de 4 puntas armado para la medición de la resistencia de las películas delgadas

Se tomaron 6 mediciones por película para el voltaje generado por una corriente en un intervalo de 0.015 a 0.080 amperes. Para caracterizar eléctricamente las películas delgadas producidas utilizamos la resistencia de hoja ( $\rho_s$ ), obtenida mediante la siguiente relación:

$$\rho = R \left( \frac{A}{L} \right) \quad (4)$$

donde  $\rho$  es la resistencia de hoja de las películas ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ),  $R$  es la resistencia del material ( $\Omega$ ),  $A$  es el área de la sección transversal ( $\text{cm}^2$ ) y  $L$  es la separación de las puntas por las cuales se hace circular la corriente ( $\text{cm}$ ).

### 3.7 Desarrollo experimental

Las películas delgadas se crecieron a una presión base de  $10^{-9}$  Torr en la cámara y a temperatura ambiente. Se crecieron 8 películas en un ambiente de nitrógeno molecular a diferentes presiones ( $P_N$ ) que van desde 0 hasta 9.5 mTorr, controladas mediante una válvula “punta de aguja” con el objetivo de manipular la estequiometría de los compuestos crecidos. Se utilizó un láser de excímero de KrF ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ) fabricado por la compañía Lambda Physics modelo LPX 200 enfocado a  $50^\circ$  de la normal de la superficie del blanco. El láser fue operado a 24 kV y 10 Hz con un tiempo de 30 min. para cada depósito, la duración de los pulsos fue de alrededor de 20-30 ns con una energía de 285-295 mJ. Las películas fueron crecidas sobre sustratos de silicio cristalino (1 0 0). El blanco utilizado fue una placa de vanadio con una pureza de 99.93%.

Antes de iniciar los crecimientos se procedió a limpiar la superficie del blanco. Esto se llevó a cabo colocando una pantalla protectora sobre los sustratos de silicio y operando el láser a 20 kV y 1 Hz mientras se hacía incidir el láser en el blanco. Posteriormente, la distancia sustrato blanco se fijó a 5 cm para todos los depósitos. Para realizar los crecimientos se reguló la presión de nitrógeno ambiente en la cámara y se colocaron las condiciones de operación del láser.

Para los análisis químicos, las películas fueron llevadas de la cámara de la crecimiento a la cámara de análisis del equipo Riber mediante el sistema de transportación de muestras. La presión en la cámara durante los análisis se mantuvo entre  $8.1 \times 10^{-9}$  y  $8.4 \times 10^{-9}$  Torr. El programa CAMECA es el encargado de realizar los cálculos y desplegar los espectros correspondientes a las energías de los electrones.

Los espectros Auger de las películas crecidas se obtuvieron en función de la energía cinética de los electrones en un intervalo de 25 a 600 eV utilizando el haz de electrones a una energía de 3000 eV y una resolución de 1.5 eV. Los espectros XPS fueron obtenidos en función de la energía de enlace de los electrones utilizando el ánodo de aluminio de la fuente de rayos X. Se tomaron dos tipos de espectros XPS para cada película crecida: alta resolución y baja resolución. Los de baja resolución se tomaron en función de la energía de enlace de los electrones en un intervalo de 1,400 a 0 eV con una resolución de 1.5 eV. Para los de alta resolución se tomaron 2 partes, una para la transición 1s del nitrógeno en un intervalo de 410 a 390 eV de energía de enlace y otra para las transiciones  $2p_{1/2}$  y  $2p_{3/2}$  del vanadio en un intervalo de 534 a 500 eV de energía de enlace, todas con una resolución de 0.8 eV.

En cuanto a los análisis EELS, la energía del haz de electrones se fijó en 1000 eV. Los espectros se obtuvieron en función de la energía cinética de los electrones emitidos, pero debido a que los electrones incidentes sobre la superficie de la muestra pierden energía al excitar los plasmones (tanto superficial como de volumen) se puede calcular la energía necesaria para excitar a dichos plasmones

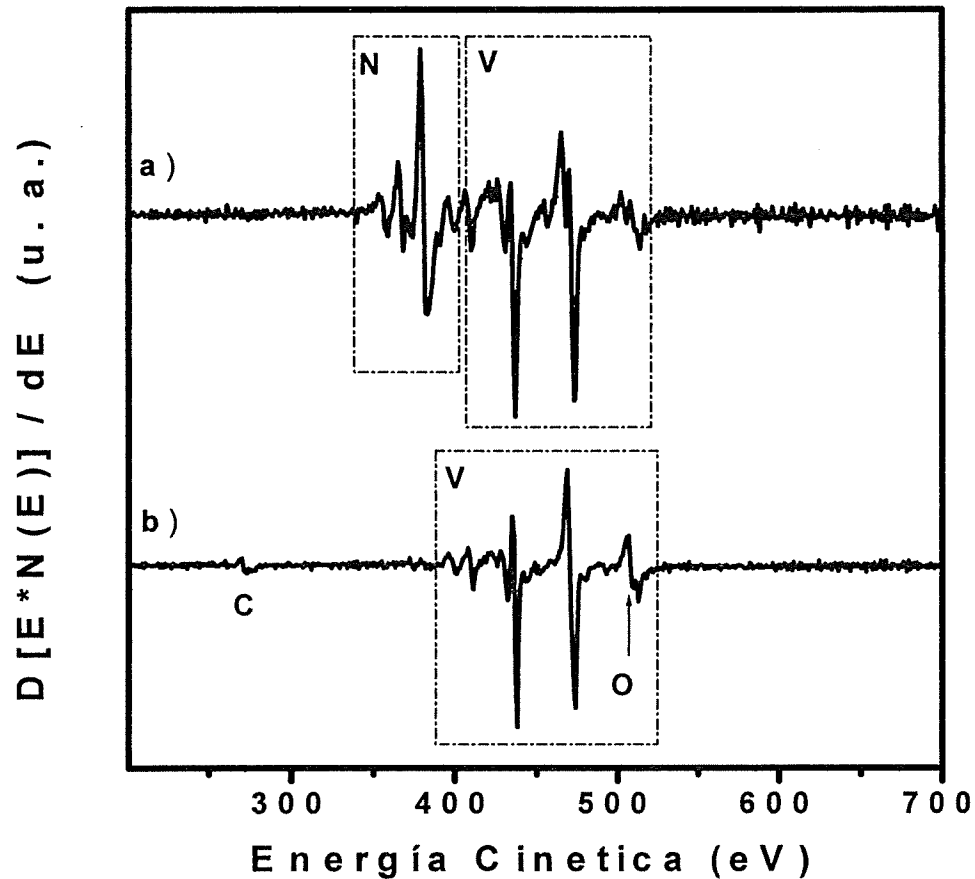
mediante la resta de las energías con la cual inciden sobre la muestra y la energía con la que llegan al analizador.

Al incidir sobre la superficie de la muestra los electrones que no pierden energía en excitar a los plasmones rebotan con la misma energía con la que incidieron, esto es lo que se denomina pico elástico. La pérdida de energía sufrida por los electrones al excitar los plasmones se obtiene por la diferencia en energías cinéticas entre el pico elástico y la energía del pico atribuido al plasmón. Este procedimiento se realizó con la ayuda del programa CAMECA para valores de energías en un intervalo a partir del pico elástico de cada muestra ( $\approx 2.7$  eV) hasta 71 eV.

#### 4.- RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los espectros Auger (figura 9) y XPS (figura 10) mostraron la presencia principalmente de vanadio y nitrógeno en la composición química de las películas que fueron crecidas. Sin embargo, en los espectros también se detectó la presencia de impurezas tales como el oxígeno y el carbono.

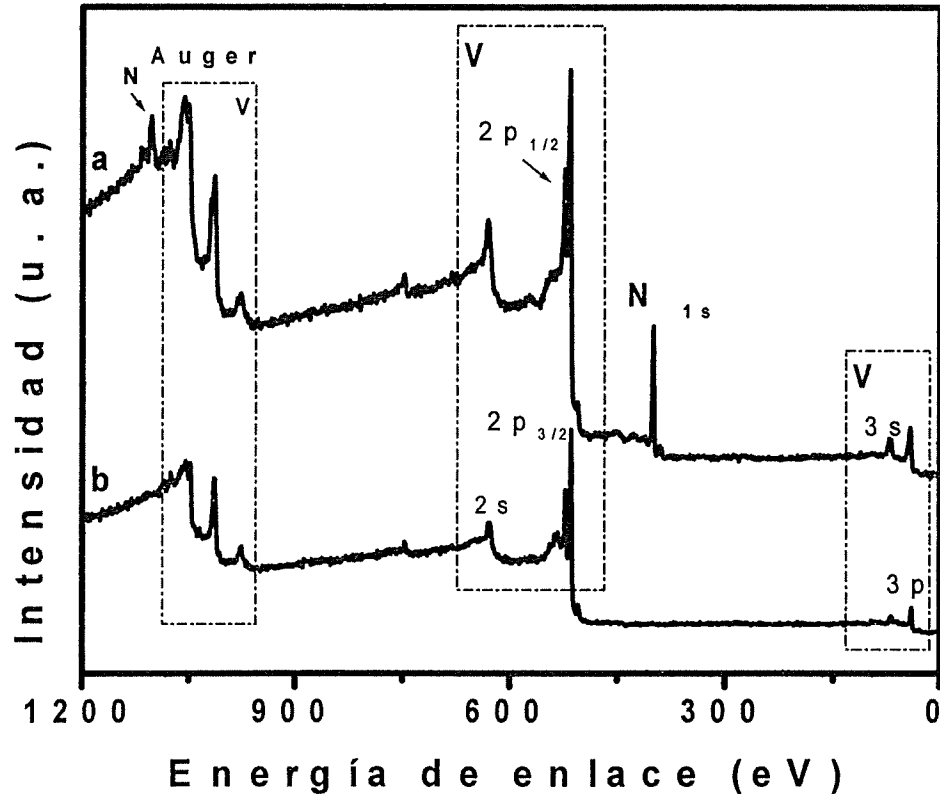
En la figura 9 se logró una total identificación de los picos basándose en los observados por Davies et al en 1978. Así pues, los picos de la figura 9(b) que se encuentran en el intervalo de 401-513 eV corresponden al vanadio y los dos picos restantes localizados en 273 eV y 510 eV corresponden al carbono y oxígeno respectivamente. Para la figura 9(a) los picos que se encuentran en el intervalo de 359-383 eV corresponden al nitrógeno y los que se encuentran de 399-514 eV corresponden al vanadio. Se observa que a  $P_N = 0$  Torr la película crecida consistió de vanadio y algunas impurezas. Estas impurezas no aparecen en la película que se creció a  $P_N = 9.5$  mTorr donde ya la composición de la película era solamente de vanadio y nitrógeno. La presencia de estas impurezas en la película posiblemente se debió a contaminaciones en las cámaras, que si bien se encuentran en ultra alto vacío, no significa que no contengan gases residuales, tales como CO ó H<sub>2</sub>O. Además, el hecho de que a  $P_N = 9.5$  mTorr ya no se cuente con la presencia del carbono sugiere una posible contribución del blanco de vanadio utilizado para los depósitos, pudiera ser que se encontrara contaminado superficialmente con este elemento y a medida que se erosionó el blanco estas impurezas fueron removidas de la superficie.



**Figura 9.** Espectros Auger de los depósitos realizados a: a)  $P_N = 9.5$  Torr y b)  $P_N = 0$  Torr

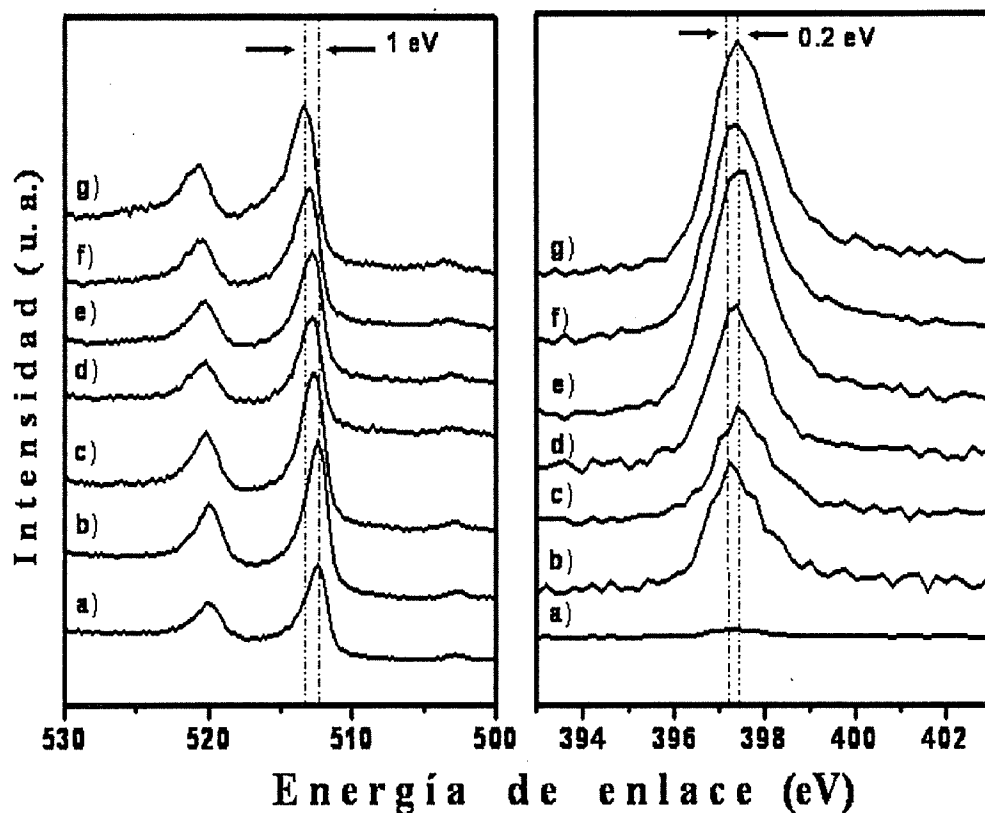
Los resultados obtenidos de los estudios mediante XPS (figura 10) fueron consistentes con los resultados obtenidos por la espectroscopía Auger. Todos los espectros tomados a las películas crecidas coinciden con los observados por Moulder et al en 1992 correspondientes a las transiciones del vanadio en 627.0 eV (2s), 520.0 eV ( $2p_{1/2}$ ), 511.6 eV ( $2p_{3/2}$ ), 66.0 eV (3s), 37 eV (3p) y para el nitrógeno a 399.0 eV (1s). El pico presente a una energía de enlace de 715 eV es lo que se denomina “línea fantasma de rayos X” (Moulder et al, 1992) y ocurre debido a la

contaminación del ánodo de Al con Mg. Con análisis en alta resolución de XPS (figura 11) se midieron los corrimientos en energías de la formación de enlaces vanadio – nitrógeno.



**Figura 10.** Espectro XPS en baja resolución para las películas crecidas a: a)  $P_N = 5$  mTorr y b)  $P_N = 0$  Torr

La energía de enlace para la transición  $2p_{3/2}$  del vanadio en la película crecida a una  $P_N = 0$  Torr (correspondiente a vanadio metálico) fue de 512.4 eV y para la película crecida a  $P_N = 9.5$  mTorr la energía de enlace se registró en 513.4 eV, dando como resultado un corrimiento de 1 eV. De igual forma para las transiciones 1s del



**Figura 11.** Espectros XPS en alta resolución que muestran corrimientos en los picos de las transiciones del V 2p y N 1s para: a)  $P_N = 0$  Torr; b)  $P_N = 5 \times 10^{-7}$  Torr; c)  $P_N = 5 \times 10^{-6}$  Torr; d)  $P_N = 5 \times 10^{-5}$  Torr; e)  $P_N = 5 \times 10^{-4}$  Torr; f)  $P_N = 1.3 \times 10^{-3}$  Torr; g)  $P_N = 9.3 \times 10^{-3}$  Torr.

nitrógeno se detectó un corrimiento de 0.2 eV, iniciando en 397.2 eV para la película crecida a  $P_N = 5 \times 10^{-7}$  Torr y finalizando en 397.4 eV para  $5 \times 10^{-6} \leq P_N \leq 9.5 \times 10^{-3}$  Torr. La presencia del pico de nitrógeno a una energía de enlace de 397.4 eV indica que el compuesto crecido resulto ser nitruro de vanadio (Seno et al, 1976).

Las concentraciones atómicas (figura 12) con las que cada elemento está presente en el compuesto se calcularon mediante la relación (5):

$$C_x = \frac{I_x / Sr_x}{\sum I_x / Sr_x} \quad (5)$$

donde  $C_x$  es la concentración del elemento,  $I_x$  es el área bajo la curva de los picos obtenidos de la espectroscopía y  $Sr_x$  es el factor de sensibilidad de cada elemento (Moulder et al, 1992).

**Tabla IV.** Cambios estequiométricos en las películas delgadas al aumentar la  $P_N$

$P_N$ (Torr)	Estequiometria
0	V
$5 \times 10^{-7}$	$VN_{0.09}$
$5 \times 10^{-6}$	$VN_{0.11}$
$5 \times 10^{-5}$	$VN_{0.27}$
$5 \times 10^{-4}$	$VN_{0.38}$
$1.3 \times 10^{-3}$	$VN_{0.6}$
$9.5 \times 10^{-3}$	$VN_{0.65}$
$25 \times 10^{-3}$	$VN_{0.77}$
$50 \times 10^{-3}$	$VN_{0.83}$
$100 \times 10^{-3}$	$VN_{0.87}$
$150 \times 10^{-3}$	$VN_{0.84}$

Las estequiometrías de las películas crecidas se calcularon a partir de las concentraciones atómicas de cada elemento (tabla IV). Las películas no resultaron con estequiometrías estables ( $VN$  ó  $V_2N$ ), esto nos llevó a seguir creciendo películas a  $P_N > 9.5$  mTorr con el objetivo de obtener  $VN$ . Esto último no resultó posible, el compuesto sufre una saturación de nitrógeno a  $P_N > 50$  mTorr (figura 12), Por encima de esta presión el compuesto que se forme tendrá una composición de  $V \approx$

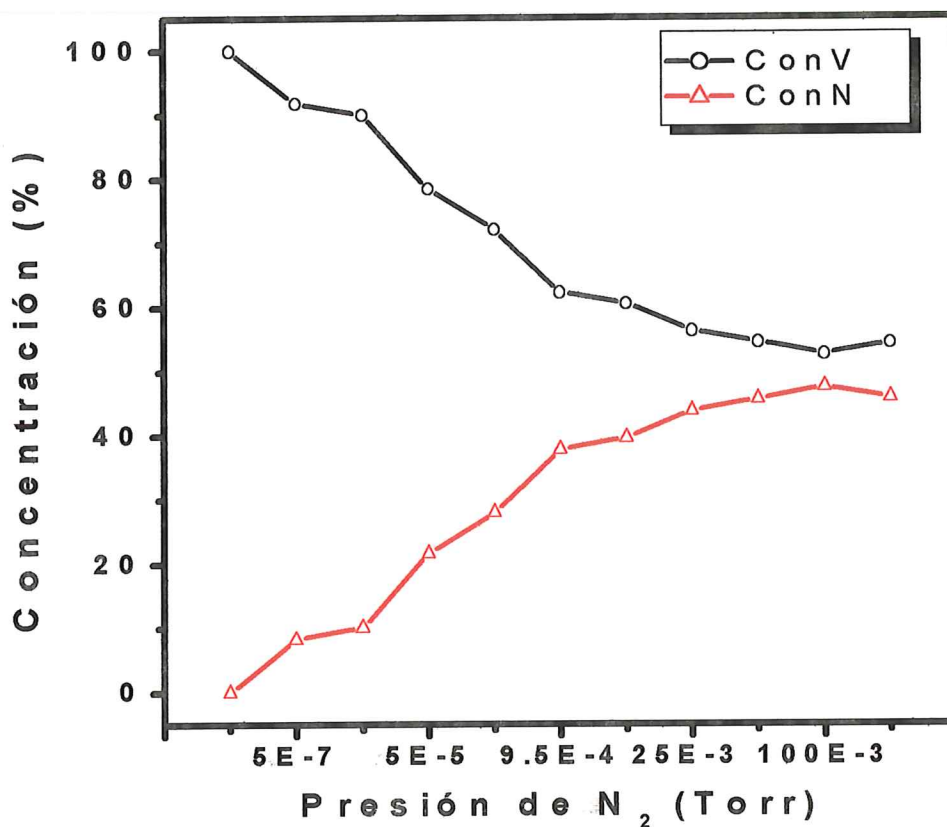


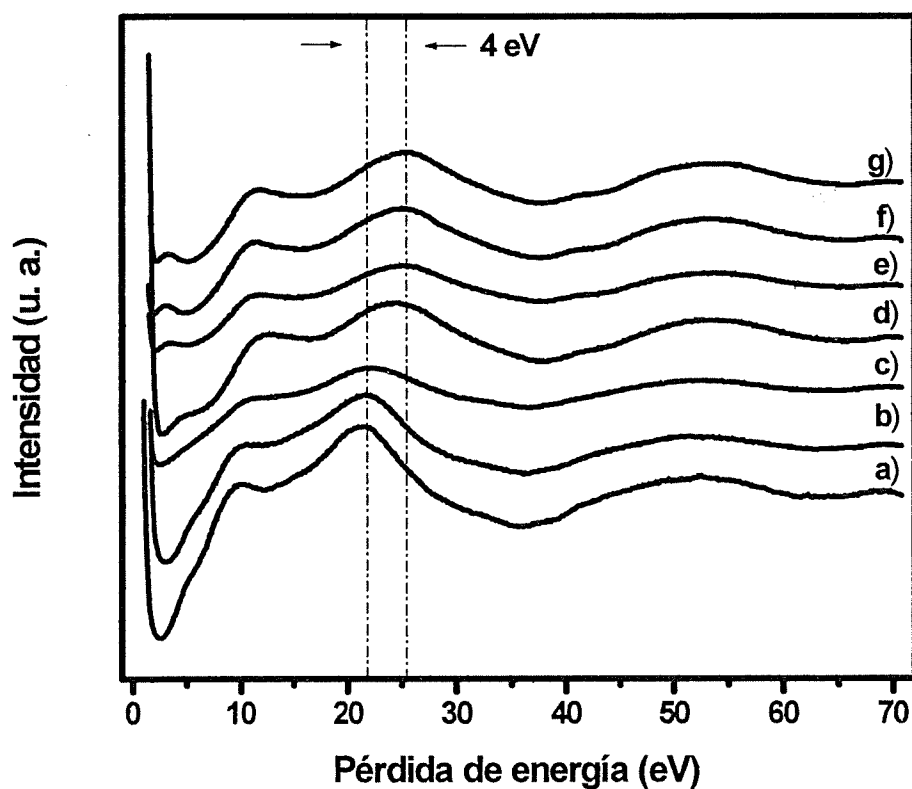
Figura 12. Concentraciones atómicas relativas como función de la presión de nitrógeno determinadas mediante los espectros XPS en alta resolución.

54% y N  $\approx$  45%, al menos, en las condiciones de operación con las cuales se realizó esta investigación. Utilizando esta misma técnica pero en condiciones de operación distintas (energía del láser y temperatura del sustrato) se han logrado crecer películas delgadas de nitruro de vanadio con estequiometrías V<sub>2</sub>N y VN (D'Anna et al, 2002). De acuerdo con las relaciones estequiométricas de los compuestos, se creció vanadio metálico con inclusiones de átomos nitrógeno hasta 0

$\leq P_N < 5 \times 10^{-6}$  Torr, mientras que para  $P_N > 5 \times 10^{-6}$  Torr el compuesto crecido resulto ser nitruro de vanadio. Esto coincide con lo observado mediante los corrimientos en los picos de las transiciones de ambos elementos (figura 11).

Los espectros EELS de las películas delgadas se muestran en la figura 13. Se pueden observar cambios en la estructura, intensidad y corrimientos de los picos del plasmón de volumen que van desde 21.7 eV ( $P_N = 0$  Torr) hasta 25.5 eV ( $P_N = 9.5$  mTorr). Estos cambios se dan como consecuencia de la integración del nitrógeno en la matriz del vanadio. Estos corrimientos indican una mayor densidad de estados electrónicos ocupados en la banda de valencia en la fase nitrurada que en la fase metálica.

Un aspecto que es de llamar la atención en la figura 13 es la formación de un pico muy cercano al pico elástico, este pico toma notoriedad a  $P_N \geq 5 \times 10^{-5}$  Torr (4.1 eV). La presencia de este pico ya ha sido observada con anterioridad como resultado de diferentes factores: contaminación de las películas con hidrógeno (Orosz et al, 2004), procesos interbandas (Paparazzo, 2005), ionización de las bandas de valencia (Bevolo et al, 1987), etc. Al estar cerca del pico elástico las pérdidas en energía que sufren los electrones es muy pequeña, alrededor de 3.3 eV para  $P_N \geq 5 \times 10^{-4}$  Torr.



**Figura 13.** Espectros EELS de las películas delgadas crecidas a  $P_N$  de: a) 0 Torr; b)  $5 \times 10^{-7}$  Torr; c)  $5 \times 10^{-6}$  Torr; d)  $5 \times 10^{-5}$  Torr; e)  $5 \times 10^{-4}$  Torr; f)  $1.3 \times 10^{-3}$  Torr; g)  $9.3 \times 10^{-3}$  Torr.

Utilizando la figura 13 se pudo hacer una correcta identificación de las energías de los plasmones de volumen de las películas crecidas (Tabla V). Dado el tamaño relativo entre el nitrógeno y el vanadio se espera que el primero no quepa en el sitio intersticial dejado por el metal, por lo que sería necesario expandir la red cristalina del metal para dar sitio a los átomos de nitrógeno en esta estructura, esto generaría que la estructura cristalina no se altere en demasía y ésta se siga

conservando. Lo anterior se vería reflejado en un exceso de electrones en el sistema (ocasionado por los electrones provenientes de los átomos de nitrógeno introducidos) pero se espera que siguiéramos conservando prácticamente la misma distribución de estados disponibles del metal.

**Tabla V.** Pérdidas de energías de los plasmones de superficie y volumen de las películas delgadas para las diferentes presiones de nitrógeno a las que fueron crecidas

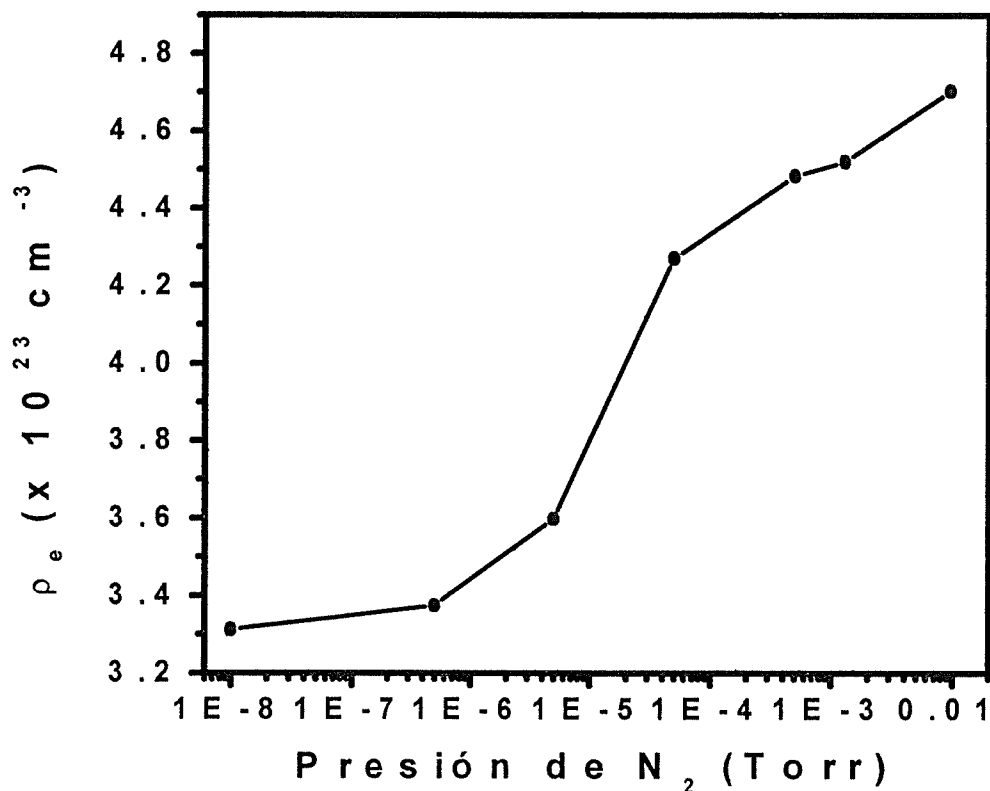
Presión de deposito (Torr)	$E_s$ (eV)	$E_p$ (eV)
0	10.1	21.4
$5 \times 10^{-7}$	10.4	21.6
$5 \times 10^{-6}$	11.1	22.3
$5 \times 10^{-5}$	11.8	24.3
$5 \times 10^{-4}$	11	24.9
$1.3 \times 10^{-3}$	10.9	25
$9.5 \times 10^{-3}$	11.4	25.5

Utilizando los valores de la Tabla V fue posible conocer el comportamiento en las densidades electrónica de las películas dependiendo de la  $P_N$  a la que fueron crecidas rescribiendo la ecuación (2):

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

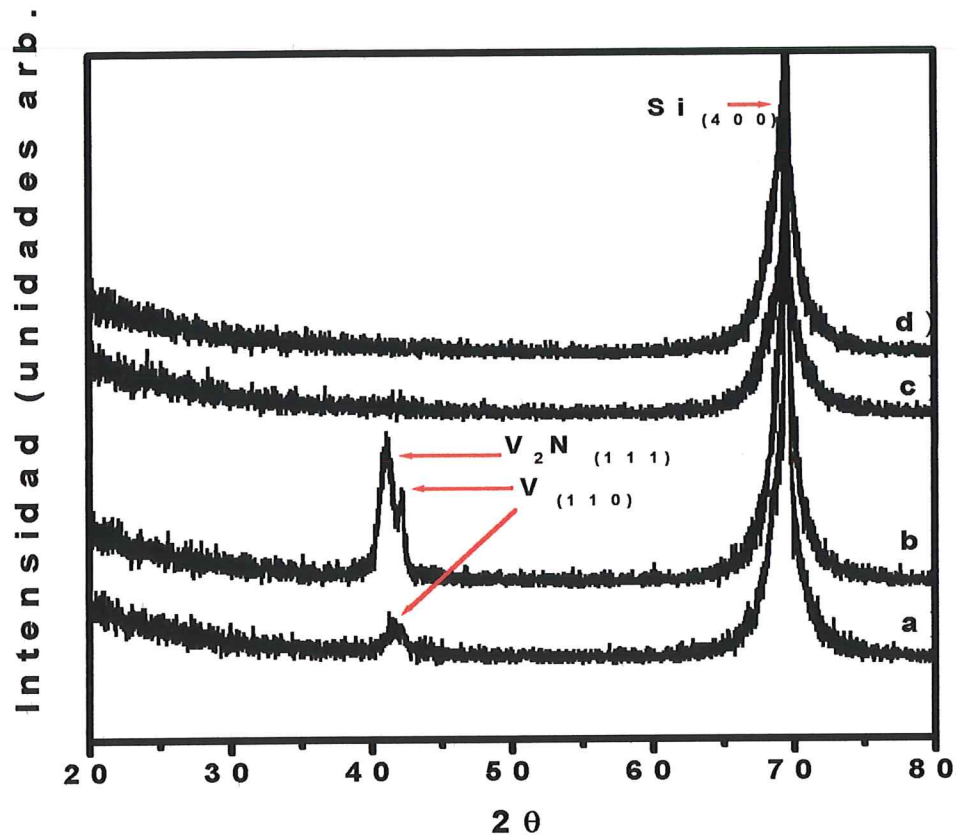
Se observa un aumento en el número de electrones por unidad de volumen en las películas a medida que se aumentó la  $P_N$  en la cámara de crecimiento (figura 14). Este aumento en la densidad electrónica sugiere que al incorporarse nitrógeno en la

matriz del vanadio, ambos sufren un cambio en su configuración electrónica debido a la compartición de electrones entre los dos elementos.



**Figura 14.** Densidades electrónicas del V<sub>x</sub>N para distintas presiones de nitrógeno

Los análisis de difracción de rayos - X (figura 15) mostraron un comportamiento cristalino solamente para las películas delgadas crecidas a P<sub>N</sub> = 0 Torr y 5x10<sup>-7</sup> Torr, para presiones mayores el compuesto crecido no presentó picos de difracción. La película crecida a una P<sub>N</sub> = 0 Torr presentó un pico muy prolongado que corresponde a vanadio metálico con estructura cúbica (ICDD 22-1058).



**Figura 15.** Difractogramas de las películas delgadas de vanadio depositadas a: a)  $P_N=0$  Torr; b)  $P_N=5 \times 10^{-7}$  Torr; c)  $P_N=5 \times 10^{-6}$  Torr; d)  $P_N=5 \times 10^{-5}$  Torr.

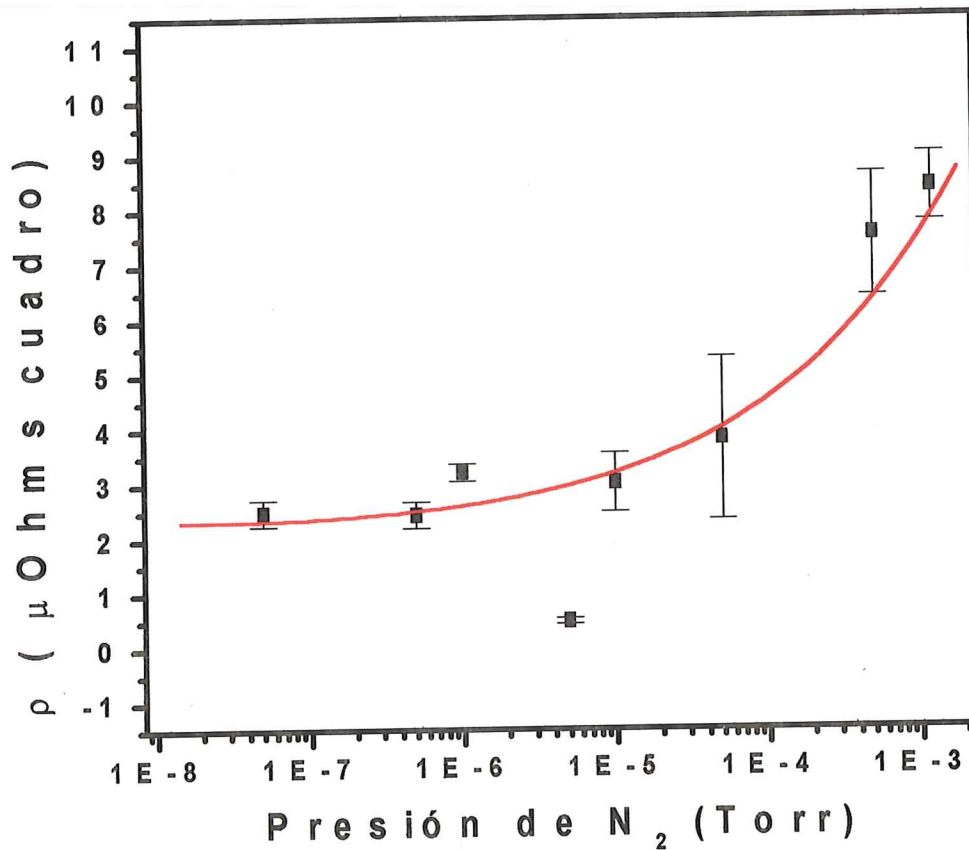
El pico desplegado a  $42.2^\circ$  corresponde a una distancia interplanar de  $2.13 \text{ \AA}$  entre los planos (1 1 0, de acuerdo con ICDD 22-1058) de la estructura metálica del vanadio calculada mediante la relación 2. El pico adyacente observado en  $41.03^\circ$  corresponde a una distancia interplanar de  $2.19 \text{ \AA}$ , esto quiere decir que la introducción de nitrógeno en la estructura del vanadio metálico está dando como resultado una expansión de la celda. Estos resultados indican que la estructura cristalina del metal se comienza a deformar en el momento en que se empiezan a

introducir átomos de nitrógeno. El pico presente en la posición  $69.39^\circ$  ( $2\theta$ ) de la figura 15(b) corresponde al plano (4, 0, 0) del silicio (ICDD 27-1402).

**Tabla VI.** Datos utilizados para el cálculo de la resistencia de hoja de las películas.

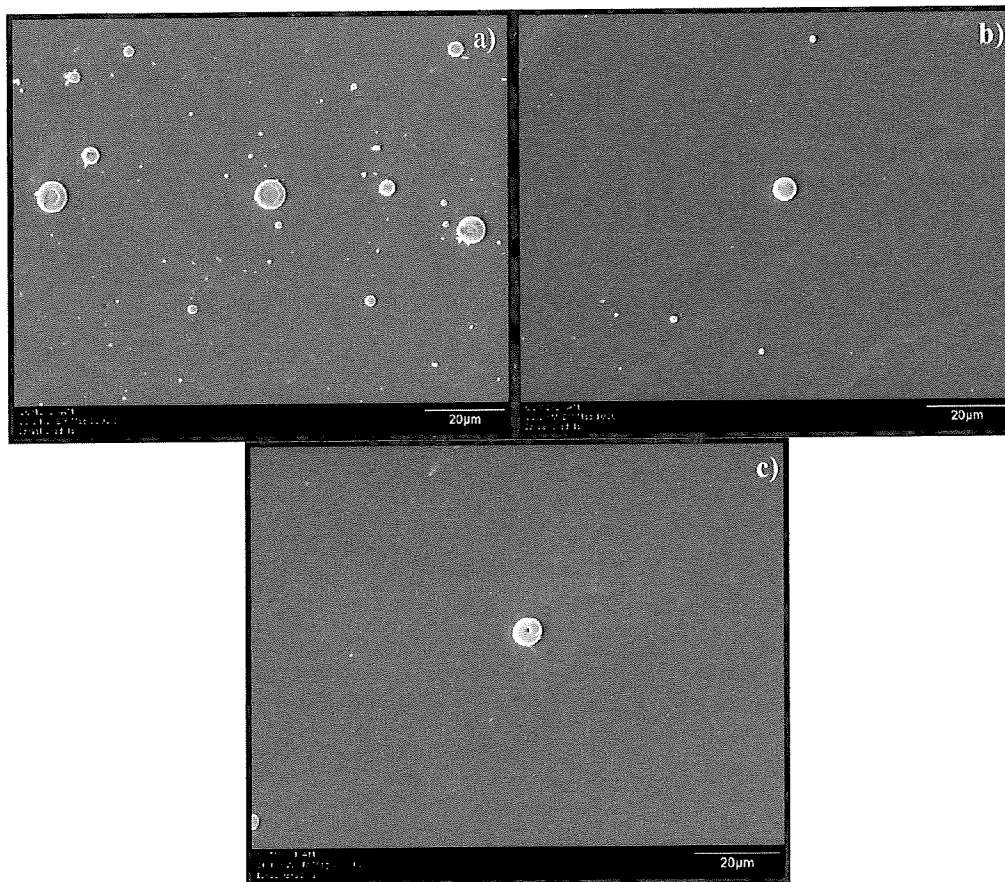
Presión de depósito (Torr)	Espesor $\pm 5 \times 10^{-8}$ (cms)	Ancho $\pm 5 \times 10^{-5}$ (cms)	Resistencia (Ohms)
0	$5.6 \times 10^{-6}$	1.1557	$0.10701 \pm 0.00926$
$5 \times 10^{-7}$	$3.4 \times 10^{-6}$	0.5588	$0.35812 \pm 0.02965$
$1 \times 10^{-6}$	$4.15 \times 10^{-6}$	0.84582	$0.25469 \pm 0.00960$
$5 \times 10^{-6}$	$2.45 \times 10^{-6}$	0.70104	$0.07895 \pm 0.00667$
$1 \times 10^{-5}$	$3.41 \times 10^{-6}$	0.96774	$0.25469 \pm 0.04159$
$5 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-6}$	0.76962	$0.69014 \pm 0.25209$
$5 \times 10^{-4}$	$1.9 \times 10^{-6}$	0.82042	$1.34494 \pm 0.16563$
$1.3 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-6}$	0.8636	$0.34854 \pm 0.08414$

La caracterización eléctrica de las películas delgadas (figura 16) se llevo a cabo mediante la relación (4). El comportamiento de la resistencia de hoja de las películas delgadas fue estable para  $0 \leq P_N \leq 1 \times 10^{-5}$  en donde se obtuvieron valores de  $2.48218 \pm 0.23752 \mu\Omega \cdot \text{cuadro}$  para la película de vanadio metálico ( $P_N = 0$  Torr) y  $3.01243 \pm 0.0511 \mu\Omega \cdot \text{cuadro}$  para la película crecida a  $P_N = 5 \times 10^{-6}$ . A partir de  $P_N = 5 \times 10^{-5}$  las películas resultaron más resistivas. Se realizó una prueba cualitativa de calor sobre las películas observándose una disminución en la resistencia al aplicar calor sobre las muestras crecidas a  $P_N \geq 5 \times 10^{-5}$  asociándoles un comportamiento semiconductor.



**Figura 16.** Resistencia de hoja de las películas delgadas de crecidas a  $P_N \geq 0$  Torr

De acuerdo con los resultados de EELS este comportamiento podría estar asociado a la formación de una brecha energética en el material. En un metal las bandas de conducción y valencia se hayan traslapadas, la separación entre las bandas da origen a una brecha energética o zona prohibida. En nuestro caso, al introducir átomos de nitrógeno dentro de la estructura del vanadio pudo haberse generado una separación de las bandas conforme la  $P_N$  aumento, dando como resultado un material más resistivo.



**Figura 17.** Imágenes de SEM de la superficie de las películas delgadas de nitruro de vanadio para  $P_N$  de a) 0 mTorr; b)  $1 \times 10^{-6}$  Torr; c)  $9.5 \times 10^{-3}$  Torr

Dado que la resistencia de hoja para la película crecida a una  $P_N = 5 \times 10^{-6}$  mostró un comportamiento un poco distinto al resto, pues resultó la menos resistiva. Se crecieron 3 películas más: una a la misma presión ( $P_N = 5 \times 10^{-6}$ ) y 2 más a  $P_N$  de  $1 \times 10^{-6}$  y  $1 \times 10^{-5}$  Torr para observar el comportamiento de la resistencia de hoja a presiones más cercanas al punto en cuestión. La película crecida a la misma presión registro un valor para la resistencia de hoja de  $0.486046 \mu\Omega \cdot \text{cuadro}$ , valor similar al

calculado con anterioridad ( $0.525475 \mu\Omega \cdot \text{cuadro}$ ). Para las 2 restantes se calculo un valor para la resistencia de hoja de  $3.20428 \pm 0.16015 \mu\Omega \cdot \text{cuadro}$  a  $P_N = 1 \times 10^{-6}$  y  $3.01243 \pm 0.53679 \mu\Omega \cdot \text{cuadro}$  para  $P_N = 1 \times 10^{-5}$ .

Al utilizar la formula (4) la resistencia que se mide mediante el método de las 4 puntas es la superficial y después se supone un material homogéneo y se multiplica por el grosor. En muestras con alta rugosidad la resistencia superficial no corresponde a la resistencia del volumen (Morales et al, 2002). En base a lo anterior se realizaron estudios mediante SEM de la superficie de las películas crecidas y se encontró que la superficie de estas resulto ser muy homogénea con lo cual se tuvo la certeza de que la resistencia medida mediante el método de las cuatro puntas corresponde a la resistencia de toda la película. Se observo la presencia de una característica inherente a la técnica de ablación láser llamada splashing (Chrissey et al, 1994) como se observa en la figura 17. Este fenómeno de splashing corresponde a salpicaduras del material del blanco (que se utiliza para los crecimientos) sobre la superficie del sustrato.

## 5.- CONCLUSIONES

Se lograron crecer películas delgadas de nitruro de vanadio en un ambiente de nitrógeno molecular a bajas presiones de manera efectiva como lo muestran los análisis de electrones Auger y XPS.

Mediante el análisis XPS se observaron corrimientos en los picos de las transiciones 2p del vanadio de 1 eV y 0.2 eV para la transición 1s del nitrógeno como resultado de la nitruración del vanadio a partir de  $P_N \geq 5 \times 10^{-6}$  Torr. Mediante el cálculo de las relaciones estequiométricas de los compuestos que se crecieron a  $0 \leq P_N < 5 \times 10^{-6}$  Torr el compuesto crecido fue vanadio metálico con inclusiones de nitrógeno. A partir de  $P_N > 5 \times 10^{-6}$  Torr el compuesto crecido resulto ser nitruro de vanadio.

Otro resultado derivado de los análisis de XPS es que el compuesto sufre una saturación de nitrógeno a partir de  $P_N = 50$  mTorr, en condiciones de operación de láser de 10 Hz, 24 kV y una energía de 240 mJ. La concentración de saturación fue de  $V \approx 54\%$  y  $N \approx 46\%$  ( $VN_{0.85}$ ).

De los cambios en la estructura, intensidad y corrimientos de los picos del plasmón de volumen de los espectros de EELS (de 21 eV para  $P_N = 0$  Torr hasta 25.5 eV a una  $P_N = 9.5$  mTorr) se destacan aspectos importantes como la integración del nitrógeno en la matriz del vanadio. Con la energía del plasmón de volumen se calculó la densidad electrónica de las películas delgadas. La densidad

aumento de  $3.31 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$  para la película de vanadio metálico ( $P_N = 0$  Torr) hasta  $4.70 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$  para la película crecida a una  $P_N = 9.3 \times 10^{-3}$  Torr.

De acuerdo con los resultados de difracción de rayos X la estructura cristalina del metal se comienza a deformar en el momento en que se empiezan a introducir átomos de nitrógeno, el aumento en la densidad electrónica del orden de  $6.22 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  generó una deformación parcial en las estructuras cristalinas del compuesto. Para densidades electrónicas mayores a  $2.22 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  ( $P_N > 5 \times 10^{-6}$  Torr) la deformación de las estructuras fue total dando como resultado compuestos amorfos.

El comportamiento de la resistencia de hoja de las películas delgadas fue estable para  $0 < P_N < 1 \times 10^{-5}$  con valores de  $2.48218 \pm 0.23752$  hasta  $3.01243 \pm 0.0511 \mu\Omega^*$  cuadro respectivamente. A partir de  $P_N = 5 \times 10^{-5}$  las películas resultaron más resistivas, que de acuerdo con los resultados obtenidos de EELS este comportamiento podría ser el resultado de una separación inter bandas en el material como consecuencia de la integración del nitrógeno en la matiz del vanadio.

El resultado de esta investigación difiere del observado por Ghanashyam et al en 1999 (que ha sido el único que se ha reportado con anterioridad acerca de este compuesto) en el cual la resistividad del nitruro de vanadio sufrió una disminución en la resistividad al aumentar la presión de nitrógeno durante los crecimientos, las presiones utilizadas por Ghanashyam et al fueron en un intervalo de 4.5 a 6.5

mTorr, lo cual hace que nuestra investigación sea la única realizada a presiones bajas de nitrógeno ( $0 < P_N < 9.5$  mTorr).

## 6.- REFERENCIAS

Beiser, A. 1995. Conceptos de Física Moderna. 5th ed. McGraw-Hill. Mexico City. 150-155 pp.

Cazzanelli M., C. Vinegoni, A. Trivelli, G. Mariotto, J. Castro, J.G. Lunney y J. Levy. 1999. Morphological and Optical Characterization of GaN Prepared by Pulsed Laser Deposition. Surface and Coatings Technology, 124: 272-277.

Chrisey, D.B. y G.K. Hubler. 1994. Pulsed Laser Deposition of Thin Films. John Wiley and Sons. New York. 1-50 pp.

Davies L.E., N.C. McDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach y R.E. Weber. 1978. Handbook of Auger Electron Spectroscopy. Perkin-Elmer. Eden Prairie. 1-12, 29-31, 75 pp.

D'Anna, E., A. Di Cristoforo, M. Fernandez, G. Leggieri, A. Luches, G. Majni, P. Mengucci y L. Nanai. 2002. Excimer Laser Reactive Deposition of Vanadium Nitride Thin Films. Applied Surface Science, 186: 496-501.

De la Cruz, W., J. A. Díaz, L. Mancera, N. Takeuchi y G. Soto. 2003. Yttrium Nitride Thin Films Grown by Reactive Láser Ablation. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 64: 2273-2279.

De la Cruz W., G. Soto y F. Yubero. 2004. Beryllium Nitride: an Alternative Material to Beryllium for Extreme Ultraviolet and Soft X-ray Uses. *Optical Materials*, 25: 39-42.

Ghanashyam K. M. y A.K. Bhattacharya. 1999. Optical and Electrical Properties of Vanadium Nitride Thin Films. *International Journal of Modern Physics*, 13: 833-839.

Goux L., M. Gervais, F. Gervais, C. Champeaux y A. Catherinot. 2001. Pulsed laser deposition of ferroelectric BST thin films on perovskite substrates: an infrared characterization. *International Journal of Inorganic Materials*, 3: 839-842.

Hur C.H., K.B. Han, K.A. Jeon y S.Y. Lee. 2001. Enhancement of the dielectric properties of  $\text{Pb}(\text{La,Ti})\text{O}_3$  thin films fabricated by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 400: 169-171.

Kim J., S. Lee y H. Im. 1999. The effect of target density and its morphology on  $\text{TiO}_2$  thin films grown on  $\text{Si}(100)$  by PLD. *Applied Surface Science*, 151: 6-16.

Kittel, C. 1986. *Introduction to Solid State Physics*. 6th. Ed. John Wiley and Sons. New York. 10-25 pp.

Morales E., E. F. Prokhorov, J. González, A. Mendoza. 2002. Efecto de los Contactos en Películas Delgadas de GeSbTe. *Superficies y Vacío*, 15: 26-29.

Moulder J.F., W.F. Stickle, P.E. Sobol, y K.D. Bomben. 1992. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer. Eden Prairie. 9-72, 40-45, 74, 250-253 pp.

Ohta J., H. Fujioka, H. Takahashi y M. Oshima. 2002. Characterization of hetero-interfaces between group III nitrides formed by PLD and various substrates. *Applied Surface Science*, 190: 352-355.

Oyama, S. T., 1996. The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides. Blackie Academic and Professional. Londres. 1-40 pp.

Pierson, H. O. 1996. Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing, and applications. Park Ridge, New Jersey. 167-178 pp.

Reshchikov M.A y H. Morkoc. 2005. Luminescence properties of defects in GaN. *Journal of Applied Physics*, 95: 1-95.

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

Soto G., W. de la Cruz y M. H. Farías. 2004. XPS, AES, and EELS Characterization of Nitrogen-containing Thin Films. *Journal of Electron Spectroscopy*, 135: 27-39.

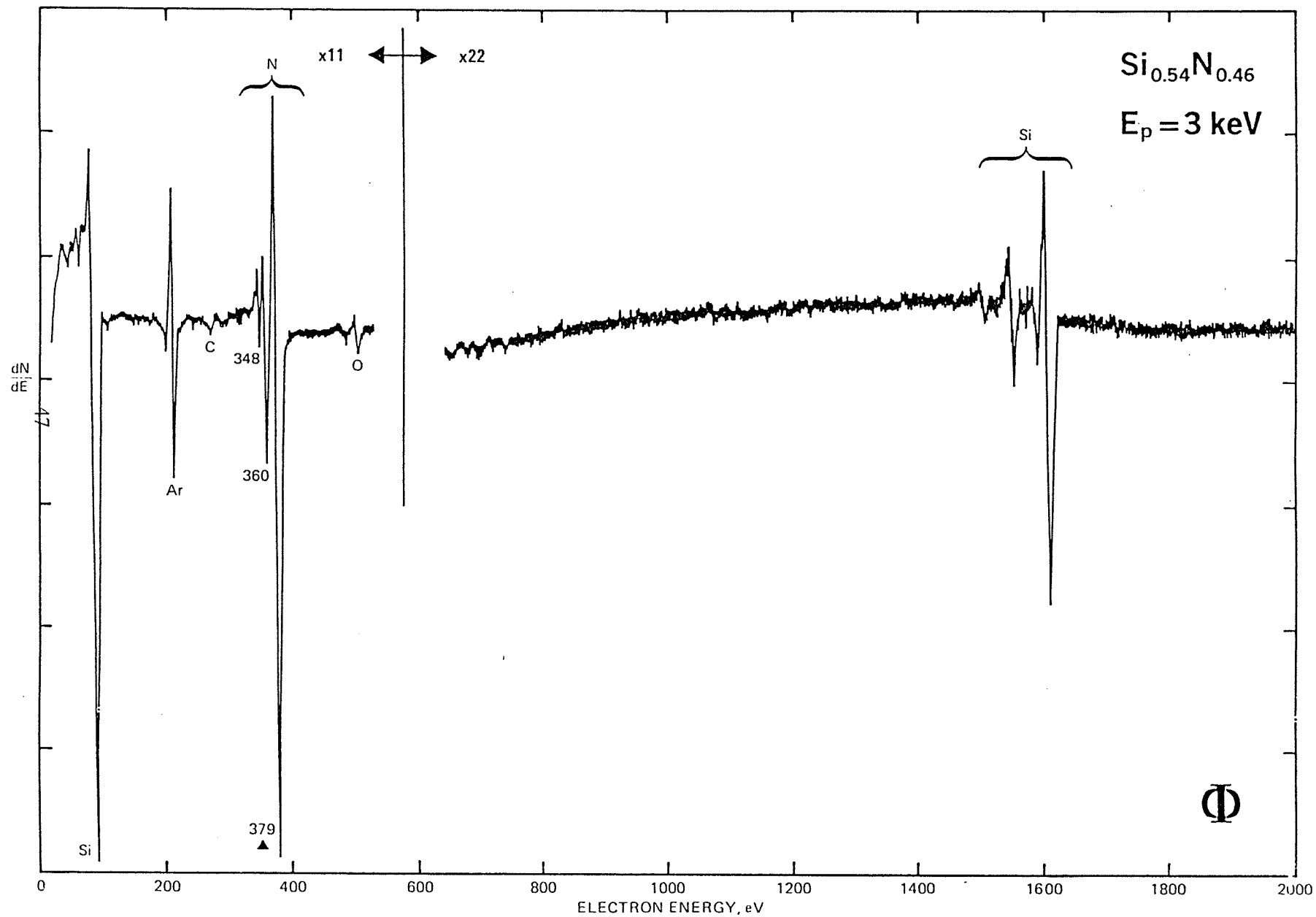
Soto G., J. A. Díaz y W. de la Cruz. 2003. Copper Nitride Films Produced by Reactive Pulsed Láser Deposition. *Material Letters*, 57: 4130-4133.

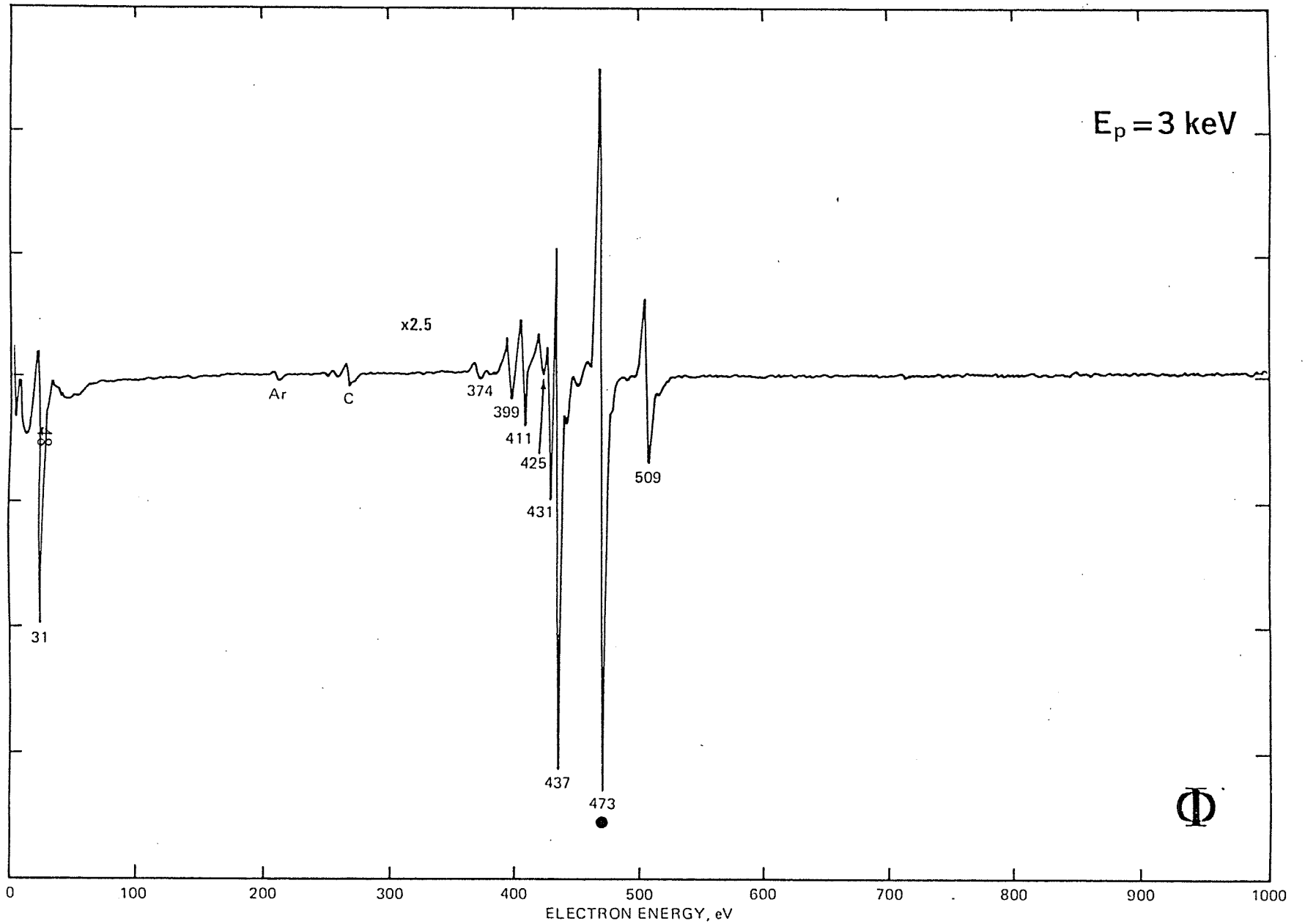
Xianyue G., Q. Shui, C.W. Myles y M.A. Gundersen. 2004. Comparison of Si, GaAs, SiC and GaN Fet-type Switches for Pulsed Power Applications. *Journal of Applied Physics*, 52: 4052-4055.

Venimadhav A., M. S. Hegde, R. Rawat y I. Das. 2001. Magnetotransport properties in thin films of charge-ordered materials. *Journal of Applied Physics*, 89: 8057-8060.

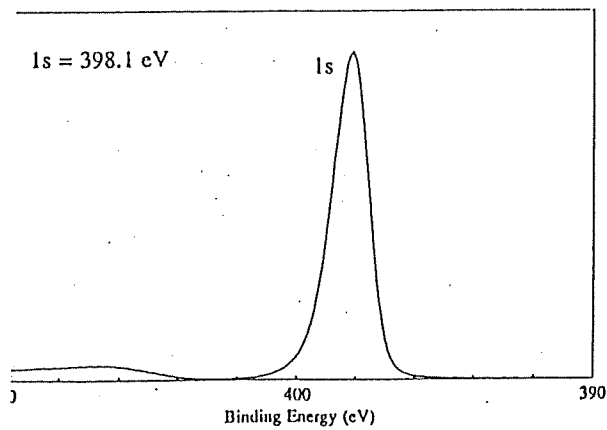
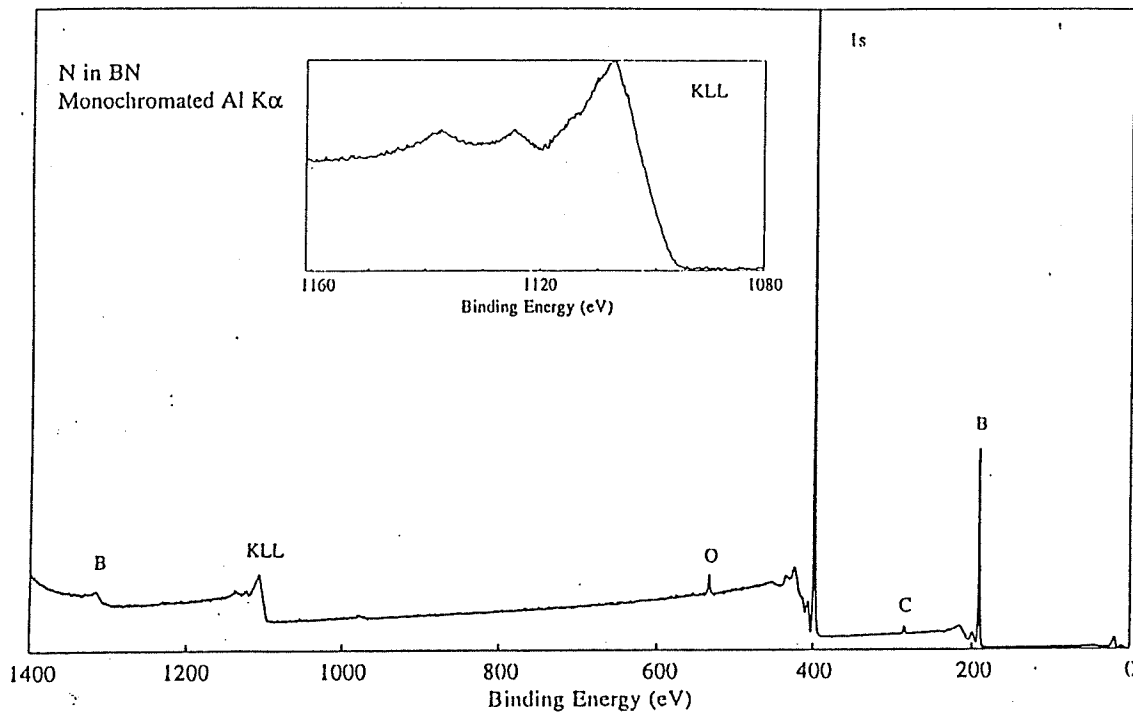
Vickerman, J.C. 1997. *Surface Analysis – The Principal Techniques*. John Wiley and Sons. New York. 43-49, 75-79, 100-106, 119, 285-292 pp.

## Apéncices




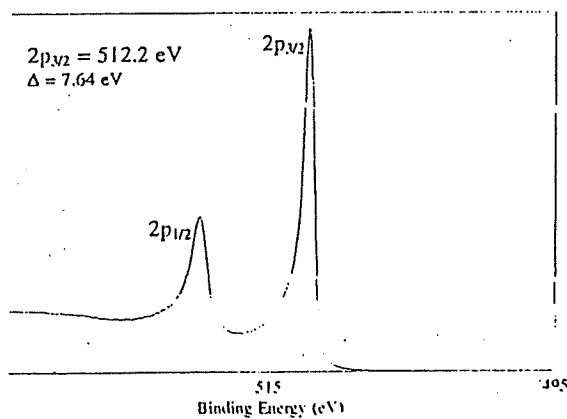
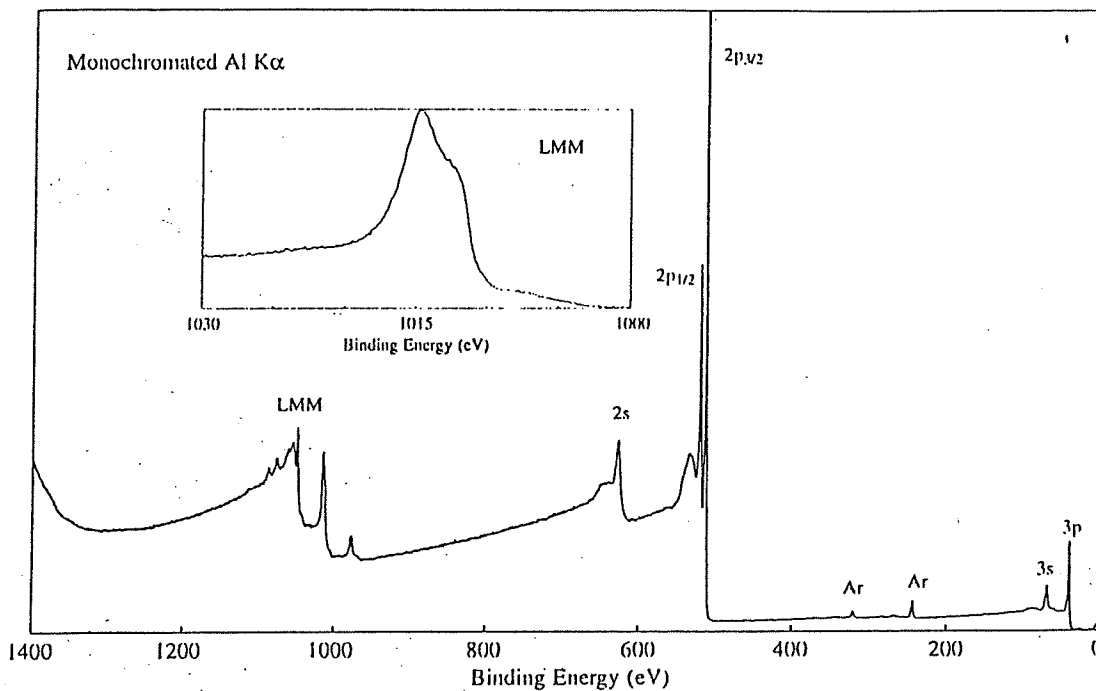


Nitrogen N  
Atomic Number 7



Line Positions (eV)	
<u>Photoelectron Lines</u>	
1s	398
<u>Auger Lines</u>	
KLL	
1107	(Al)
874	(Mg)

 Perkin-Elmer Corporation  
Physical Electronics Division



Line Positions (eV)				
<u>Photoelectron Lines</u>				
2s	2p <sub>1/2</sub>	2p <sub>3/2</sub>	3s	3p
627	520	512	66	37
<u>Auger Lines</u>				
L <sub>23</sub> M <sub>23</sub> M <sub>23</sub>	L <sub>3</sub> M <sub>23</sub> M <sub>45</sub> (P)	L <sub>3</sub> M <sub>45</sub> M <sub>45</sub>		
1048	1014	977	(Al)	
815	781	741	(Mg)	

22-1058

Wavelength= 1.54056

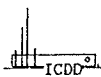
V	2 $\theta$	Int	h	k	l
Vanadium	<u>42.171</u>	100	1	1	0
	61.160	12	2	0	0
	77.079	19	2	1	1
	92.046	5	2	2	0
	107.118	8	3	1	0
	123.630	3	2	2	2
	144.359	11	3	2	1

Rad.: CuK $\alpha$   $\lambda$ : 1.54056 Filter: Mono d-sp:  
 Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.: 2.40  
 Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 9, 58 (1971)

Sys.: Cubic S.G.: Im $\bar{3}$ m (229)  
 a: 3.0274 b: c: A: C:  
 $\alpha$ :  $\beta$ :  $\gamma$ : Z: 2 mp:  
 Ref: Ibid.

Dx: 6.097 Dm: SS/FOM: F  $\gamma$  = 73(.0136 , 7)

Color: Light gray metallic  
 Pattern taken at 25 C. High-purity electrolytic crystals from U.S. Bureau of Mines. CAS #: 7440-62-2. Crystals below 60 mesh were annealed at 1600 C for 1 minute in a vacuum of 10-5mm Hg in a thoria crucible. Sample mounted in silicone grease. Intensities obtained with fine powder of unknown oxygen content. Bureau of Mines analysis given. Merck Index, 8th Ed., p. 1100. W type. Tungsten used as an internal stand. PSC: cl2. To replace 1-1224. Mwt: 50.94. Volume[CD]: 27.75.



. 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
 PCPDFWIN v. 2.4

32-1413

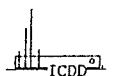
Wavelength= 1.54056

$\rho$ - $\gamma$ 2N	$2\theta$	Int	h	k	l
Vanadium Nitride	28.832	5	1	0	1
	36.680	50	1	1	0
	39.654	65	0	0	2
	41.906	100	1	1	1
	55.114	70	1	1	2
Rad.: CuK $\alpha$ 1 $\lambda$ : 1.54056 Filter: Mono d-sp: Guinier	65.963	50	3	0	0
Cut off: Int.: Film I/lor.:	73.327	45	1	1	3
Ref: Christensen, A., Lebech, Acta Crystallogr., Sec. B, 35, 2677 (1979)	79.867	35	3	0	2
	81.336	50	2	2	1

Sys.: Hexagonal S.G.:  $P\bar{3}1m$  (162)  
 a: 4.898 b: c: 4.525 A: C: 0.9238  
 $\alpha$ :  $\beta$ :  $\gamma$ : Z: 3 mp:  
 Ref: Ibid.

Dx: 6.141 Dm: SS/FOM:  $F_g = 4(0.090, 23)$

Color from Christensen, A., Roedhammer, J. Cryst. Growth, 38 281 (1977). Cell parameters generated by least squares refinement. Reference reports: a=4.917, c=4.568. N V2 type. PSC: hP9. See ICSD 8236 (PDF 71-618). Mwt: 115.89. Volume[CD]: 94.01.



© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
 PCPDFWIN v. 2.4

27-1402

Wavelength= 1.540598;

Si		2 $\theta$	Int	h	k	l
Silicon		28.443	100	1	1	1
		47.304	55	2	2	0
Silicon, syn		56.122	30	3	1	1
		69.132	6	4	0	0
Rad.: CuK $\alpha$ 1	$\lambda$ : 1.540598 Filter: Mono	76.379	11	3	3	1
	d-sp: Diff.	88.029	12	4	2	2
Cut off:	Int.: Diffract.	94.951	6	5	1	1
	I/Icor.: 4.70	106.719	3	4	4	0
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 13, 35 (1976)		114.092	7	5	3	1
		127.547	8	6	2	0
		136.897	3	5	3	3
Sys.: Cubic	S.G.: Fd $\bar{3}$ m (227)					
a: 5.43088(4)	b:	c:	A:	C:		
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 8	mp:		
Ref: Ibid.						

Dx: 2.329 Dm: SS/FOM: F<sub>11</sub> = 409(.0021 , 13)

Color: Gray

Pattern taken at 25(1) C. This sample is NBS Standard Reference Material No. 640. CAS #: 7440-21-3. Reflections calculated from precision measurement of a<sub>0</sub>. a<sub>0</sub> uncorrected for refraction. C type. Diamond SuperGroup. Tungsten used as an internal stand. PSC: cF8. To replace 5-565 and 26-1481. Mwt: 28.09. Volume[CD]: 160.18.



© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.4