



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“CARACTERIZACIÓN DE NITRUROS METÁLICOS DE TRANSICIÓN
MEDIANTE ELIPSOMETRÍA ESPECTROSCÓPICA”**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

I. Q. HÉCTOR ROBERTO MIRANDA PÉREZ

TUTORA:

DRA. SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR.

DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRÓN

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES.

DR. EDGAR ENRIQUE CAMPS CARVAJAL

INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES.

MÉXICO, D. F.

JUNIO 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

DEDICATORIA:

La gratitud es ese sentimiento que se va ganando en la lucha de lo cotidiano cuando te levantas por la mañana y sabes que junto a ti hay personas por las cuales vale la pena superarse y que a veces con sus palabras y a veces con su silencio pero siempre con su aliento están contigo.

Deseo dedicar este modesto trabajo

Con infinita gratitud a mis padres:

Sr. ROBERTO MIRANDA JIMÉNEZ, q. e. p. d.

Sra. LORENZA PÉREZ DOMÍNGUEZ, q. e. p. d.

Con infinita gratitud a mi compañera de vida, de batallas y victorias:

SARA SUSANA RODRÍGUEZ LÓPEZ.

Con infinita gratitud a quienes son toda mi vida, mis hijos:

JERÓNIMO ROBERTO.

SEBASTIÁN CAMILO.

VALERIA AURORA.

Con infinita gratitud a mis hermanos:

MARTA.

MARIO.

REBECA.

CAROLINA.

Deseo expresar mis más sinceros

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA

Por su apoyo, interés, paciencia y acertada guía en este trabajo.

A mi amigo CARLOS FLORES MORALES.

Por su apoyo en la toma de las imágenes de AFM y por su paciencia y acertada orientación cada vez que fue requerido.

Al M. en C. VÍCTOR ANTONIO MENDOZA IBÁÑEZ.

Por las horas de trabajo juntos durante la estancia en el IIM y en el CCH.

Contenido

1	ANTECEDENTES.....	5
1.1	INTRODUCCIÓN.....	5
1.1.1	QUÉ SON LOS NITRUROS METÁLICOS DE TRANSICIÓN (NMT).	7
1.1.2	ANTECEDENTES.....	10
1.2	OBJETIVOS.....	20
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	21
2.1	ELIPSOMETRÍA.....	21
2.1.1	Medida de los parámetros elipsométricos Ψ y Δ	23
2.1.2	El elipsómetro JOBIN YVON.....	27
2.1.3	El modelo geométrico y el modelo físico de la elipsometría.....	28
2.2	Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).....	36
2.2.1	Contacto intermitente (“Tapping Mode”):	38
2.2.2	Análisis de los datos topográficos.....	39
3	CONDICIONES EXPERIMENTALES.....	43
3.1	INTRODUCCIÓN.....	43
3.2	DEPÓSITO DE LAS PELÍCULAS DE NMT.....	43
3.2.1	Configuración del campo magnético.....	44
3.3	PARÁMETROS EXPERIMENTALES DE LAS MEDIDAS ELIPSOMÉTRICAS.....	48
3.4	EL MODELO GEOMÉTRICO	49
3.5	PARAMETRIZACIÓN DE LAS FUNCIONES ÓPTICAS	50
3.6	IMÁGENES DEL MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA (AFM) DE LAS PELÍCULAS DE NMT.....	53
4	RESULTADOS	54
4.1	INTRODUCCIÓN.....	54
4.2	LOS AJUSTES DE ESPECTROS ELIPSOMÉTRICOS.....	54
4.3	LOS PARÁMETROS ÓPTICOS Y ELÉCTRICOS.....	59
4.3.1	Espectros de función dieléctrica compleja vs energía del fotón.....	62
4.3.2	Espectros de índice de refracción y coeficiente de extinción vs. energía del fotón.....	68
4.4	Imágenes en Microscopio de fuerza atómica (AFM) de las películas de NMT.	68
5	ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	83
5.1	INTRODUCCIÓN.....	83
5.2	COMPARACIÓN CON LO REPORTADO EN LA LITERATURA.....	83

5.2.1	Nitruro de Titanio (TiN):.....	83
5.2.2	Nitruro de Zirconio (ZrN):	89
5.2.3	Nitruro de Niobio (NbN).	91
5.2.4	Nitruro de Tantalio (TaN).....	93
5.2.5	Nitruro de Cromo (CrN).	96
5.3	LA INTERPRETACIÓN	98
5.3.1	Los valores.....	99
5.3.2	La forma.	99
5.4	Comparación de rugosidades mediante elipsometría y AFM.	103
5.4.1	Antecedentes.....	103
5.4.2	Los valores de rugosidad.	105
5.5	CONCLUSIONES.	107
6	APÉNDICE.	114
7	BIBLIOGRAFÍA.	120

1 ANTECEDENTES.

1.1 INTRODUCCIÓN.

Los nitruros metálicos de transición (NMT) son una categoría de materiales de mucha importancia tecnológica¹, son ampliamente usados en forma de recubrimientos duros en aplicaciones donde es necesario mejoras en el desgaste y resistencia a la corrosión como balines, punzones, partes para motores, generadores, herramientas neumáticas e hidráulicas^{2,3,4,5} y herramientas de corte^{2,3,4,5,6,7}. Otras aplicaciones incluyen dispositivos de almacenamiento magnético^{2,6,8}, recubrimientos decorativos^{5,9,10,11}, vidrios para control solar (por ejemplo TiN_x y CrN_x) en arquitectura y automóviles^{5,9,12}, recubrimientos selectivos para absorbedores solares¹³, aplicaciones potenciales en campos como el electrónico (en los circuitos integrados de ultra gran escala, ULSI) donde se usan como barreras entre el Cu y el Si, de la forma Cu/barrera/Si, para prevenir la difusión (p. e. Cu/ TaN_x /Si)^{3,4,6,7,8,11,14,15}, cerámicas de altas temperaturas⁸, recubrimientos biocompatibles resistentes al desgaste en implantes médicos^{3,12,16}, etc.

Esta gran variedad de usos es debido a sus excelentes propiedades mecánicas² y refractarias, así como su resistencia al desgaste, a la oxidación y a la corrosión^{1,5,8}, alta dureza, sus altos puntos de fusión. En particular, la dureza de películas delgadas de estos materiales puede ser significativamente reforzada a “superdureza” (i.e. teniendo una dureza Vicker de >40 GPa) por la creación de superredes de dimensiones en nanoescala consistentes de capas alternativas p. e. de TiN y VN. Muy recientemente se ha reportado una estructura de recubrimiento nc -TiN/ a -TiSi_x (donde nc denota nanocristalino y a amorfo) que alcanza la dureza del diamante^{3,4,5,6,7}. Presentan además estabilidad química y metalúrgica. Algunos presentan color oro (p. e. TiN, ZrN)^{4,5,7}, por esta razón son usados como recubrimientos decorativos. Van desde semiconductores de amplia banda prohibida (como el GaN) hasta buenos conductores (como: CrN, Cr₂N, TiN y ZrN) debido a que exhiben propiedades similares a los metales (como buena conductividad eléctrica) mientras retienen características (enlaces covalentes, dureza y altos puntos de fusión) encontradas en materiales aislantes.^{1,7,11} En varios de estos compuestos, se ha reportado una temperatura de transición a superconductor relativamente alta⁶.

Estas propiedades macroscópicas se relacionan a su vez con las propiedades microscópicas de los átomos y su arreglo en la estructura cristalina del material. Por ejemplo: R. Sanjinés

et al¹⁰ mencionan que: “*Las propiedades electrónicas y mecánicas de los nitruros y carburos de metales de transición (TMCN) están influidas por su composición química, fase cristalográfica y morfología*”. Y reportan que algunos nitruros que cristalizan en fase hexagonal, como el Cr₂N, Ta₂N, V₂N, Nb₂N, V-NbN y MoN, exhiben valores de dureza significativamente más altas comparadas con las de las respectivas fases fcc.

Por otro lado, los mononitruros del grupo de los metales de transición (ej. TiN, CrN) forman cristales fcc, donde los átomos de nitrógeno están en los sitios de simetría octaédrica y pueden exhibir o no electrones de conducción y conductividad eléctrica dependiendo de la posición de energía del nivel de Fermi respecto de la posición de energía de las bandas “d” del metal respectivo¹.

Se pueden encontrar en la literatura más reportes de investigaciones que relacionan las propiedades macroscópicas con propiedades microscópicas como la estequiometría, la forma cristalina, el tamaño de grano, etc.^{3,7,10,14}

Por otro lado, las propiedades físicas y químicas de los materiales también dependen de los parámetros del proceso¹⁴. Por ejemplo las condiciones de depósito pueden ser alteradas para minimizar la resistividad, que es crucial durante la fabricación de películas ultra delgadas para interconexión¹⁴. Más ejemplos son citados por S. M. Aouadi et al,¹¹: “...*las propiedades de la película son cambiadas ampliamente por la variación de las condiciones de espurreo, tales como la presión del gas reactivo, presión total y temperatura del sustrato*”, y por Adam Tarniowy et al,⁵. Que dice: ...*Fueron preparadas películas delgadas de TiN amorfo variando los parámetros de depósito que favorecen la formación de películas delgadas amorfas sobre la cristalina, i. e., temperatura más baja de sustrato y velocidades de depósito más bajas.*

D. Pilloud et al,⁷ también reportan en su investigación el manejo de la influencia del voltaje del sustrato en algunas características de los recubrimientos de nitruro de zirconio.

Resumiendo, si se controlan las variables del proceso de depósito, pueden ser controladas las propiedades microscópicas del NMT y, por lo tanto, las propiedades macroscópicas para hacerlas apropiadas al uso que se le dará al recubrimiento del NMT.

Las propiedades ópticas (función dieléctrica compleja) y las propiedades macroscópicas (por ejemplo dureza y desgaste entre otras) de las películas dependen de sus propiedades microscópicas (tales como orientación y tamaño de grano). Si además fuera posible

monitorear estas propiedades ópticas en tiempo real durante el depósito, sería posible controlar las propiedades de las películas al controlar de manera simultánea las variables del proceso. Esto es viable utilizando la elipsometría espectroscópica en tiempo real (RTSE), siendo una técnica óptica que puede ser usada *in situ* y ofrece, además, la ventaja de ser no destructiva y no invasiva. Adicionalmente, las propiedades ópticas del material obtenidas por elipsometría aportan información sobre sus propiedades químicas, estructurales y de transporte con una resolución de submono capa. Se han realizado algunos intentos para realizar este control^{3,14,15}, pero sólo para TiN y TaN. Un punto de partida importante para realizar dichos experimentos es el conocimiento de las propiedades ópticas de los NMT y su correlación con parámetros estructurales, lo cual es el objetivo principal de este trabajo de tesis.

1.1.1 QUÉ SON LOS NITRUROS METÁLICOS DE TRANSICIÓN (NMT).

Por convención se conoce como nitruros sólo a aquellos compuestos que forma el nitrógeno con elementos de menor o electronegatividad semejante (aun cuando el nitrógeno forma compuestos con la mayoría de los elementos de la tabla periódica). Los nitruros se pueden clasificar de acuerdo a su estructura electrónica y sus características de enlace en cinco categorías:

1. nitruros intersticiales.
2. nitruros covalentes.
3. nitruros intermedios.
4. nitruros tipo sal y
5. nitruros volátiles.

Los cinco nitruros de metales de transición (NMT) que se investigan en este trabajo (nitruro de titanio, TiN; nitruro de zirconio, ZrN; nitruro de niobio, NbN; nitruro de tantalio, TaN y nitruro de cromo, CrN) pertenecen a los nitruros intersticiales y exceptuando al CrN forman compuestos refractarios (tienen puntos de fusión arriba de 1800⁰ C y alta estabilidad química), sus características principales se presentan en la tabla 1-1.

Hay tres características generales interrelacionadas que intervienen en la formación de nitruros: a) la diferencia de electronegatividad entre el nitrógeno y el otro elemento, b) el tamaño de los respectivos átomos y c) las características del enlace que los une.

a) Diferencia de electronegatividad. En el caso de los nitruros intersticiales se alcanza la mayor diferencia de electronegatividades respecto a los otros tipos de nitruros (ver tabla 1-1), pero en los nitruros covalentes, como el Si_3N_4 , la diferencia de electronegatividad es menos pronunciada. Desde este punto de vista, esperaríamos un carácter más iónico para TiN , ZrN y TaN pero más covalente para NbN y CrN .

b) El tamaño de los átomos. En general, la tendencia es que cuando la diferencia de radio atómico de los elementos es grande, se forman nitruros intersticiales y cuando es pequeña se forman nitruros covalentes. Sólo los primeros metales de transición (MT) de los grupos IV y V, (entre los que se encuentran Ti, Zr, Nb y Ta) tienen una red huésped lo suficientemente grande para que el átomo de nitrógeno se acomode en los sitios intersticiales específicos de la estructura metálica. El radio atómico del nitrógeno tiene un valor de 0.074 nm (es de los más pequeños de la tabla periódica). El Ti tiene un radio atómico de 0.1467 nm, el Zr de 0.1596 nm, el Nb de 0.1457 nm y el Ta de 0.1457 nm. El radio atómico del Cr es más pequeño, 0.1267 nm, si se calcula la diferencia de radios atómicos del MT respecto al del N, el CrN tiene el valor más bajo. Un criterio alternativo es la regla de Hagg que establece que cuando la relación de radios atómicos $r_{\text{N}}/r_{\text{MT}}$ es menor a 0.59 ($r_{\text{N}}/r_{\text{MT}} < 0.59$) se forman nitruros intersticiales. Las estructuras cristalinas de compuestos formados siguiendo la regla de Hagg son similares a la de sus metales puros, al formarse el nitruro, la estructura cristalina del MT cambia de una estructura bcc a una geometría fcc con los átomos de nitrógeno acomodados en los sitios octaédricos. Como puede verse en la tabla 1-1 todos los NMT estudiados forman nitruros intersticiales pero el CrN está muy cerca del valor límite ($r_{\text{N}}/r_{\text{MT}} < 0.59$), por lo que forma una estructura intersticial intermedia, la red metálica huésped se distorsiona para permitir la entrada del nitrógeno.

La relación entre el radio del N y el radio del MT huésped es menor para el grupo IVb y mayor para el grupo VIb, el grupo Vb es intermedio. Hay dos tipos de sitios intersticiales en la estructura fuertemente empaquetada de los primeros metales de transición, los sitios tetraédricos y los sitios octaédricos. Los átomos de nitrógeno ocupan sólo los sitios

octaédricos ya que los tetraédricos son muy pequeños para acomodarlos. Hay un sitio octaédrico por cada átomo de metal huésped.

c) **Características del enlace.** Un enlace es la fuerza de atracción que une a los átomos.

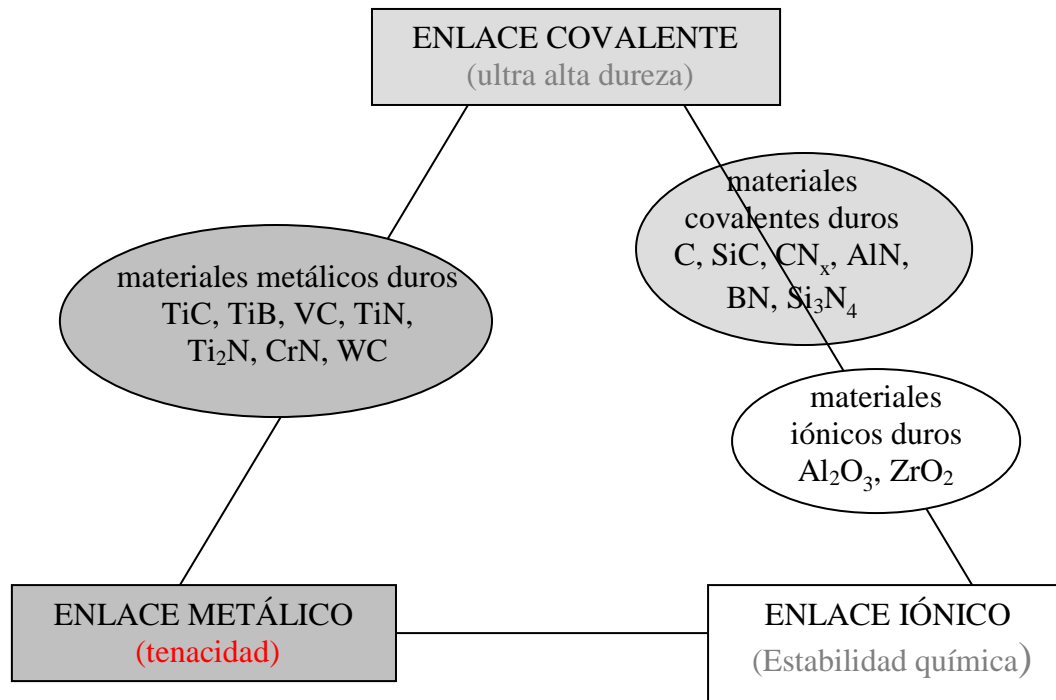


Ilustración 1.1. Los nitruros metálicos de transición son considerados como materiales duros, tenaces y resistentes debido a la mezcla de enlaces. Tienen enlaces covalente, metálico e iónico.

El enlace en los nitruros refractarios puede ser iónico (nitruros tipo sal), covalente (nitruros covalentes) o una combinación de metálico, covalente e iónico (nitruros intersticiales), como se muestra en la ilustración 1-1.

Los nitruros intersticiales tienen características metálicas; como altas conductividades eléctricas y mecánicas debidas a sus enlaces primordialmente metálicos con algo de componente covalente e iónicas. La estequiometría no es determinada por la valencia del metal sino por el número de huecos intersticiales por átomo huésped.

Los nitruros metálicos de transición (NMT) deben sus propiedades de dureza, altos puntos de fusión y resistencia a la oxidación, entre otras, a su inusual mezcla de enlaces covalentes, iónicos y metálicos los cuales conducen finalmente a la raíz de sus propiedades mecánicas macroscópicas, por eso se les conocen como nitruros refractarios, pero sólo los

nitruros metálicos de transición de los grupos IV y V reúnen completamente los criterios para ser refractarios, los del grupo VI sólo parcialmente.

NMT	TiN	ZrN	NbN	TaN	CrN
refractario	Si	Si	Si	Si	No
Tipo de nitruro	IS	IS	IS	IS	IM
Electronegatividad (escala Pauli)	1.5	1.6	1.4	1.5	1.4
Diferencia de radio atómico nm	0.0727	0.0857	0.0716	0.0717	0.0527
Razón de radio atómico N/MT	0.504	0.463	0.508	0.508	0.584
Resistividad eléctrica ($\mu\Omega$ cm)	25	21	58	135	640
Temperatura de fusión ($^{\circ}$ C)	2950	2982	2204	3093	1050
Temperatura de transición superconductor (K)	5.6	9	15	17	No es superconductor

Tabla 1-1. Algunas propiedades físicas de los nitruros metálicos de transición estudiados en este trabajo, el CrN se distingue en muchos aspectos de los otros cuatro NMT's.

1.1.2 ANTECEDENTES.

A continuación se mencionan algunos artículos científicos que utilizan la elipsometría para analizar las propiedades ópticas o estructurales de las películas de NMT, también se agregan algunos artículos sobre propiedades ópticas y/o electrónicas de los NMT que considero relevantes para el tema de tesis. Aunque hay publicados muchísimos artículos en la literatura científica sobre los nitruros metálicos, solo se encontraron 12 artículos aplicando la elipsometría para estudiar al nitruro de titanio (TiN), 8 lo estudian de forma individual^{17,3,18,19,11,4,20,5} y 4 junto con otros NMT^{21,22,6,23}. Se encontraron 4 artículos para nitruro de zirconio (ZrN)^{7,22,6,24}, 6 artículos para nitruro de niobio (NbN)^{10,21,25,22,6,24}, 6 artículos para nitruro de tantalio (TaN) (2 dedicados sólo a él^{14,15}, 4 lo tratan junto a otros NMT's^{25,22,6,24} y finalmente, 8 artículos para nitruro de cromo (CrN) (5 dedicados sólo a él^{9,2,13,1,8} 3 lo tratan junto a otros NMT's^{21,25,22}).

NMT	TiN	ZrN	NbN	TaN	CrN
Número de artículos	12	4	6	6	8

Artículos de nitruro de titanio (TiN):

L. Asinovsky et al.¹⁷ utilizaron la elipsometría para determinar de forma precisa los espesores de películas de TiN_x. En el estudio compararon el grosor y uniformidad de capas de TiN_x determinadas mediante medidas de resistencia eléctrica en la superficie, encontrando que la resistencia es sensible tanto a la estequiometría como al grosor de la película, demostrando que (1) las medidas de grosor del TiN_x obtenidas a través de la resistividad pueden ser incorrectas debido a las variaciones de composición; (2) la buena uniformidad de resistividad no garantiza la uniformidad del grosor, ya que estas características son sensibles a diferentes parámetros de depósito; y (3) la uniformidad tanto de la resistividad como del grosor pueden ser obtenidas optimizando los parámetros de depósito. Tales optimizaciones necesitan de medidas simultáneas e independientes de variaciones de grosor y composición en la película. Este requisito identifica a la elipsometría como una elección natural para la caracterización de TiN_x. El uso de la elipsometría de ángulo de incidencia múltiple (MAI) con un láser de Ar (458 nm) permite desacoplar los efectos de la composición y el grosor, esto asegura medidas exactas sobre 1000 Å. La comparación de elipsometría MAI, elipsometría espectroscópica (SE), perfilometría y medidas de resistividad de películas de TiN_x en obleas preparadas especialmente confirma la confiabilidad y exactitud de las medidas de elipsometría MAI. Las variaciones en la composición y grosor de TiN_x a través de las obleas se encontró que fueron consistentes con las medidas de elipsometría MAI, SE y perfilometría.

P. Hubert et al.³ investigaron la dependencia de las propiedades ópticas de películas delgadas de TiN con el voltaje aplicado y la composición del gas para muestras preparadas por implantación iónica por inmersión en plasmas usando un arco catódico como fuente de iones Ti. **Para todos los voltajes se obtuvieron películas de TiN orientadas con el eje (100) normal a la superficie. Encontraron una fuerte dependencia de la energía de la energía del plasmón apantallado ω_{ps} , con la relación flujo/corriente (F_{N2}/I_{arc}), el cual se incrementaba de 2.6 eV a más de 3.5 eV cuando F_{N2}/I_{arc} disminuía.** Esto se correlacionó con una reducción del contenido de nitrógeno conforme la composición cambia de TiN_{0.95} a TiN_{0.55}. Los investigadores concluyen **que la energía del plasmón apantallado ω_{ps} es un indicador confiable de la estequiometría de las películas.**

J. Humlíček et al.¹⁸ presentan los resultados de un estudio sistemático **de elipsometría espectroscópica** y conductividad de películas metálicas de nitruro de titanio crecidas en silicio mediante la técnica de depósito asistida por haz de iones. La medida directa de resistividad eléctrica se correlaciona con el método elipsométrico, no invasivo y sin contacto, de extraer los portadores libres –y ligados- que responden en el intervalo del espectro infrarrojo, visible y ultravioleta. La resistividad d.c. de películas de TiN va de ~100 a ~500 $\mu\Omega$ cm. La alta polarizabilidad de los portadores libres en las frecuencias ópticas presenta problemas no triviales de optimización en las medidas. Se discute la calidad de los datos elipsométricos tomados a ángulos de incidencia apropiados en diferentes intervalos espectrales para capas homogéneas y estratificadas. Se concluye que para películas de TiN de buena calidad estructural, la extrapolación de resultados elipsométricos está en acuerdo cercano con los datos obtenidos por mediciones eléctricas a d.c., encontrando un método alternativo, sin contactos eléctricos, de medir la conductividad eléctrica. Esto puede alcanzarse aún con un elipsómetro de infrarrojo cercano.

J. M. Leng et al¹⁹ caracterizaron películas de nitruro de titanio (TiN) sobre varios sustratos (Si, 1000 Å de óxido sobre Si y Al,) usando espectrofotometría, reflectometría de perfil de haz (BPR), elipsometría de perfil de haz (BPE) y elipsometría espectroscópica de perfil de haz (SBPE) para películas de TiN sobre Si u óxido, se encontró que la combinación de BPR y BPE es la receta de medida más efectiva. Pero para la película de TiN sobre Al la espectrofotometría se recomienda debido a la gran dispersión del Al en los límites de grano. La SBPE en el intervalo visible agrega alguna información pero no suficiente para garantizar su uso en producción. La rugosidad sobre las películas de TiN se trató como una mezcla de huecos y TiN mediante el uso de la aproximación del medio efectivo de Bruggeman. Un estudio comparativo del microscopio electrónico de transmisión de sección transversal (XTEM) y la caracterización óptica muestra excelente concordancia. Los investigadores concluyen que las tecnologías combinadas de BPR (sensible a los coeficientes n y k) y BPE (sensible al grosor de la película) dan la ventaja de la medida simultánea de capas de TiN. La técnica SBPE mejora las medidas pero no lo suficiente como para garantizar su uso en la producción de TiN en Al.

Li Jian Meng y M. P. dos Santos¹¹ crecieron películas de nitruro de titanio sobre sustratos de vidrio mediante espurreo por magnetron reactivo d.c. usando un blanco de titanio

metálico a diferentes presiones parciales de nitrógeno. Se investigó la influencia de la presión de nitrógeno sobre las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas de las películas de TiN usando difracción de rayos X, microscopía de barrido electrónico, reflectancia óptica y resistividad eléctrica. Las películas muestran una orientación preferencial (111), la intensidad del pico (111) decrece conforme se incrementa la presión parcial de nitrógeno. Las películas tienen estructura columnar y el tamaño de grano tanto a lo largo como normal a la superficie de la muestra se incrementan conforme se incrementa la presión parcial de nitrógeno. Se relacionó la resistividad de la película con la variación de su estructura. La película que tiene el pico de difracción más alto (111), tiene la resistividad alta. Concluyen que al aumentar la presión parcial de nitrógeno aumenta la reflectancia y disminuye la resistividad eléctrica lo cual produce variaciones en la estructura y estequiometría de la película.

P. Patsalas y S. Logothetidis⁴ emplearon la elipsometría espectroscópica para introducirse en las propiedades ópticas, electrónicas y de transporte de películas de nitruro de titanio (TiN_x) nanocristalino respecto de su microestructura y estequiometría. Las propiedades de las películas pueden ajustarse variando la energía del bombardeo de los iones durante el depósito por espurreo y la temperatura del sustrato (T_d). El mejor comportamiento metálico del TiN_x (resistividad de $40 \mu\Omega \text{ cm}$ y densidad de conducción de $5.5 \times 10^{22} \text{ electrones/cm}^3$) fue observado en películas desarrolladas con energía arriba de 100 eV y $T_d \geq 400 \text{ }^\circ\text{C}$. Observaron un corrimiento hacia el rojo de la brecha óptica para películas con sobre-estequiometría, sugiriendo esto como una prueba sensible para investigar la estequiometría. Se estudió la energía, la fuerza y el ensanchamiento de las transiciones interbanda con respecto a la energía de los iones y T_d y fueron explícitamente correlacionados con el tamaño de celda y la orientación de grano. Por otro lado, el estudio de la absorción intrabanda proveyó la densidad de los electrones de conducción con respecto a la energía del ión y a T_d , la cual promete la densificación de las películas de TiN_x debido a diferentes mecanismos. Se usó la SE y el análisis por rayos X combinados para identificar los mecanismos de dispersión de electrones, mostrando que los principales sitios de dispersión de electrones son las fronteras de grano para películas estequiométricas ($x=1$) y las vacancias de Ti para las películas sobre estequiométricas ($x \sim 1.1$). Finalmente concluyen que lograron identificar, mediante el monitoreo de la evolución del desarrollo de

las películas de TiN varias etapas (nucleación, coalescencia y desarrollo homogéneo), usando SE *in situ* y XRR *ex situ*

K. Postava et al.²⁰ prepararon muestras de TiN (35, 60, 90 y 105 nm)/SiO₂ (1000 nm)/Si usando espurreo con un blanco de TiN en atmósfera de argón y nitrógeno. Estas muestras fueron caracterizadas usando simultáneamente ajustes de elipsometría espectroscópica de ángulo de incidencia múltiple y reflectividad espectroscópica de incidencia normal. Las películas de TiN transmiten parcialmente luz que interfiere con la película de SiO₂ crecida térmicamente, lo cual da información más detallada sobre las propiedades ópticas del TiN. Consecuentemente concluyen que fueron obtenidos con éxito la función dieléctrica óptica del TiN lo mismo que los dos grosores del TiN y del SiO₂ simultáneamente.

Adam Tarniowy et al.⁵ depositaron películas de TiN mediante magnetrón reactivo. La estructura y composición química de las películas se determinó por rayos X, EDX y microscopio electrónico. Estos estudios indicaron una estructura compleja de películas tipo espurreadas. Las películas están compuestas de una matriz amorfa que incluye nano cristales de TiN y Ti₂N. Las películas tipo espurreadas se transforman en películas cristalinas durante el tratamiento térmico arriba de 673 K. Tanto las propiedades eléctricas como ópticas de las películas amorfas difieren sustancialmente de aquellas películas cristalinas de la misma composición química. Las películas amorfas de TiN exhiben alta resistividad eléctrica, alta transmisión de luz en el rango visible y una falta de brillo metálico. Se propuso el desarrollo de modelos estructurales durante el tratamiento térmico. Los investigadores concluyen que hay una gran diferencia en las propiedades eléctricas y ópticas entre las películas cristalinas y amorfas.

Artículos de nitruro de zirconio (ZrN):

D. Pilloud et al.⁷ presentan el efecto del voltaje del sustrato sobre las propiedades de las películas de nitruro de zirconio, tales como estructura, morfología, dureza, esfuerzos internos, constantes ópticas y resistividad eléctrica. Las capas fueron depositadas sobre sustratos de acero y silicio mediante magnetrón espurreado. Si se aplica una polarización al sustrato, la textura de la película cambia a [111]. Para voltajes negativos mayores de -110 V, la constante de red disminuye observándose también porosidades sobre la superficie de

la película. Estas porosidades resultan de un re-espurreo que ocurre sólo a altos voltajes negativos. Aunque el tamaño medio del cristal permanece casi constante con el uso del voltaje, las películas presentan un máximo de dureza (39.5 GPa) para este parámetro de depósito. Estos investigadores concluyen que las propiedades ópticas de las películas de ZrN (el color y el índice de refracción) están correlacionadas con la estructura de las películas y su dureza. Además que propiedades ópticas cercanas al nitruro de zirconio en bulto se obtienen en películas depositadas con voltajes de -110 V.

Artículos de nitruro de niobio (NbN):

R. Sanjinés et al.¹⁰ usaron espectroscopia de fotoemisión de rayos X y **elipsometría para estudiar la estructura electrónica del β -Nb₂N y δ' -NbN hexagonales y del δ -NbN cúbico fcc previamente depositado por espurreo de magnetrón.** Correlacionaron la función dieléctrica de estos nitruros con su estructura electrónica determinando que las estructuras hexagonales son más covalentes que las cúbicas. Concluyen que la mayor dureza de las fases hexagonales puede relacionarse a la mayor prominencia de sus enlaces covalentes comparados con los de la fase cúbica y que además es posible usar el espectro de la función dieléctrica para distinguir la fase hexagonal de la fase cúbica.

Artículos de nitruro de tantalio (TaN):

S. M. Aouadi et al.¹⁴ monitorearon el proceso de crecimiento y la estabilidad térmica de barreras nanoestructuradas de nitruro de tantalio ultra delgado contra la difusión de cobre en circuitos integrados usando **elipsometría espectroscópica en tiempo real (EETR).** Se produjeron capas simples de cobre y películas bicapa de cobre y nitruro de tantalio sobre sustrato de Si (111) **usando espurreo por magnetrón desbalanceado.** Los datos de EETR se simularon usando la aproximación de medio efectivo de Bruggeman y un **modelo combinado de Drude-Lorentz para obtener información sobre el proceso de crecimiento, arquitectura de la película, la calidad de la interfase y las propiedades de transporte de los electrones de conducción para estas estructuras.** Los resultados deducidos por la EETR fueron verificados, caracterizando la estructura y las propiedades químicas de las películas fabricadas usando difracción por rayos X, espectroscopia de

Auger y retrodispersión de Rutherford. La efectividad de las barreras de nitruro de tantalio para detener la difusión de cobre hacia el silicio se evaluó monitoreando sus propiedades ópticas cuando se templaron a 720 °C. La función dieléctrica de las películas cambió de carácter metálico a aislante cuando la difusión procedió. **Los autores concluyen que la (EETR) es una poderosa técnica para monitorear el crecimiento, estabilidad térmica y propiedades electrónicas de las películas estudiadas de una forma no invasiva y no destructiva, además de que la EETR también proveyó de valiosa información sobre la microestructura y la cinética de las transformaciones de fase que ocurren durante el tratamiento térmico.**

J. Mistrík et al.¹⁵ reportan investigaciones de películas de nitruro de Tantalio ($\text{TaN}_x/\text{SiO}_2$) y nitruro de Vanadio (VN/Si), depositadas por espurreo reactivo, **usando elipsometría espectroscópica.** Varias capas de TaN_x con diferentes temperaturas de depósito (200-400 °C) y una capa de VN se prepararon con grosor óptimo y se analizaron usando una interfase simple. Para las capas delgadas de TaN_x preparadas usando las mismas temperaturas que las capas gruesas, **se usó la parametrización de Drude-Lorentz** de la función dieléctrica mediante el ajuste simultáneo de los espectros elipsométricos y de transmitancia óptica. Las constantes dieléctricas obtenidas van del carácter metálico al no metálico dependiendo de la temperatura del sustrato pero es independiente del grosor de la película. Concluyen que la dependencia de la temperatura del sustrato puede deberse a fases múltiples en las películas de TaN_x . Además analizaron las capas delgadas de TiN_x usando el modelo de Drude-Lorentz de la función dieléctrica y concluyen que la dependencia de las propiedades ópticas con el grosor fueron despreciablemente pequeñas en el intervalo de 30 nm de grosor.

Artículos de nitruro de cromo (CrN):

E. Ando y S. Suzuki⁹ reportan haber medido las propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas de películas de CrN de 50 nm de grosor depositadas sobre sustrato de vidrio por la técnica de dc sputtering con diferentes flujos de argón y nitrógeno. Relacionan las propiedades ópticas (transmitancia y reflectancia, índice de refracción complejo), eléctricas (resistividad eléctrica) y mecánicas (pruebas de abrasión de Taber y de borrador de arena) con la relación de flujo de $\text{N}_2:\text{Ar}$ (%) al momento del depósito. Concluyen que el índice de

refracción complejo varía con el flujo de N_2 , la parte real del índice de refracción decrece al aumentar el flujo de N_2 de 0 a 40% y después permanece casi constante, mientras la parte imaginaria incrementa y decrece conforme el flujo de N_2 se incrementa de 20 a 60%. **El índice de refracción complejo se midió a 632.8 nm con un elipsómetro (Gaertber Scientific Corporation).**

S. M. Aouadi et al.² estudiaron recubrimientos multicapas de Cr_2N/CrN depositadas a bajas temperaturas sobre sustratos de silicio mediante la técnica de espurreo con magnetrón reactivo asistido por ión. El grosor de las capas es de $1.5 \pm 0.3 \mu m$. **Se usó la elipsometría espectroscópica en tiempo real *in situ* para controlar el proceso de depósito y darle seguimiento.** Las técnicas para caracterizar las películas después del depósito fueron: difracción por rayos X (XRD), Retrodispersión Rutherford (RBS), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) **y elipsometría espectroscópica (SE).** Las fases primarias de nitruro de cromo (Cr_2N y CrN) en la película se identificaron usando XRD. La composición química determinada de las medidas de RBS y XPS. **La composición de fase de las capas depositadas se dedujo del análisis de los datos de SE.** Las propiedades mecánicas de los recubrimientos se evaluaron con un nanoindentador. Estos investigadores concluyen, respecto a la elipsometría *in situ*, que es una excelente técnica para monitorear la producción tanto de capas simples como multicapas con grosos y composición controladas y además los datos obtenidos por esta técnica tienen buena correlación con RBS y XPS.

S. Logothetidis et al.¹ estudiaron la micro estructura de los recubrimientos de Cr_xN con $1 < x < 2$ depositados por espurreo de magnetrón reactivo desbalanceado (UBRMS) usando difracción de rayos X (XRD) y reflectividad (XRR). Usando XRD determinaron que las fases Cr-N que se obtienen dependen de las condiciones de depósito y que una capa de Cr promueve una mejor adhesión y un mayor tamaño de grano. Mediante XRR se determina la densidad de la película que también se usa para identificar la fase. La técnica de depósito UBRMS puede producir fases simples de recubrimiento de CrN y Cr_2N con densidad equivalente al respectivo cristal simple. **Usaron la elipsometría espectroscópica (SE) para estudiar las propiedades ópticas de los recubrimientos. Se evaluaron las variaciones de las propiedades ópticas de los recubrimientos de Cr_xN_y usando el modelo combinado de Drude-Lorentz, este modelo describe la respuesta óptica de los**

electrones de valencia y conducción respectivamente y proporciona la densidad de los electrones de conducción además de la posición de energía de las transiciones interbanda. Por último las propiedades ópticas se usaron para cuantificar la fracción de volumen de cada fase usando las teorías de medio efectivo. Concluyen que la caracterización óptica mediante elipsometría espectroscópica puede emplearse para validar la identificación de las diferentes fases en que se presentan las películas.

Artículos combinados (TiN, NbN, CrN y otros):

F. Lévy et al.²¹ presentan en su artículo un resumen de resultados relevantes sobre las propiedades estructural, mecánica, electrónica y óptica de **TiN**, VN, **CrN**, **NbN** y W_2N fcc, MoN hexagonal y algunos nitruros ternarios en la forma de películas delgadas espureadas. Los parámetros del proceso como la presión parcial del gas reactivo y el voltaje del sustrato influyen fuertemente las propiedades de la película. La composición y los parámetros de crecimiento influyen la morfología, el estado de estrés y otras propiedades físicas. La investigación sistemática de los estados de densidad electrónica en los estados de valencia y de núcleo de nitruros comparables, proveen indicaciones del grado de covalencia en los enlaces químicos en relación a las propiedades tales como la energía de cohesividad y dureza. **Las medidas elipsométricas de la función dieléctrica** interpretadas en relación a los detalles de la estructura de banda, miden la variación de la densidad de los electrones de conducción. Las vacancias y los intersticios remueven o agregan un número específico de electrones en el nivel de Fermi. Concluyen que a este análisis permite diferenciar los tipos de defectos a varias composiciones en, por ejemplo, películas de TiN_x , para los cuales los valores de dureza reportados varían en un amplio intervalo.

Artículos combinados (NbN, TaN, CrN y otros):

D. A. Papaconstantopoulos et al.²⁵ motivados por la predicción que la estructura B1 del MoN es un superconductor de alta temperatura, presentan cálculos de onda plana aumentada auto consistente de la estructura electrónica de nitruros de metales de transición de los grupos V y VI; VN, NbN, TaN, CrN, MoN y WN. Comparación de las bandas de

energía, densidad de estados y características generales de enlace se hacen sobre este grupo, también como con los previamente calculados carburos de los metales de transición. El factor reforzado S de Stoner, calculado para CrN, indica que su estado paramagnético es inestable con respecto al ferromagnetismo, consistente con el conocido anti-ferromagnetismo en este compuesto. El valor calculado de $S=2.15$ para MoN no es suficientemente grande para proveer un serio impedimento para la superconductividad. Se evalúan las propiedades superconductoras dentro de la teoría de Gaspari-Gyorffy para la constante acoplada electrón-fonón λ , calculada como ~ 1.6 en MoN (alrededor de 60% mayor que en NbN). Es considerado el problema de estabilización de la estructura B1 metaestable sobre la más termodinámicamente estable MoN hexagonal.

Artículos combinados (ZrN, NbN, TaN, y otros):

Zhigang Wu et al.²⁴ en este artículo los autores realizan cálculos sistemáticos de elasticidad de los nitruros y carburos de metales de transición seleccionados desde el marco de la teoría de la perturbación funcional de densidad. También se examina la exactitud de este método por métodos de deformación finitos numéricos. Obtienen tendencias interesantes de variación del módulo de masa y cortante para varios compuestos. Demuestran el origen electrónico de tales tendencias en estos materiales. Específicamente se encontró que la alta dureza de los nitruros y carburos puede ser entendida a un nivel fundamental en términos de su estructura de banda. Concluyen que la tendencia general de la elasticidad y la estructura electrónica entre los nitruros y carburos de los metales de transición permanecen sin aclarar y es un reto para la ingeniería de los materiales duros.

S. E. Rodil y J. J. Olaya²² depositaron recubrimientos de TiN, ZrN, TaN, NbN y CrN usando espurreo por magnetron desbalanceado para investigar el efecto que tiene dos grados diferentes de desbalanceo tanto en las características del plasma como en las propiedades de la película. El grado de desbalanceo se determinó mediante una extensiva caracterización de los flujos de campo magnético en el plano X-Z perpendicular al blanco. Entonces se obtuvieron los parámetros del plasma tales como la temperatura electrónica, el potencial de plasma, densidad de plasma y la densidad de corriente iónica para cada blanco

y como función del coeficiente de desbalanceo. Se midió la microestructura, dureza, corrosión y resistencia al desgaste de la película, para determinar el efecto del grado de desbalanceo sobre estas propiedades. De acuerdo con los resultados concluyen que el grado de desbalanceo, a través de las variaciones inducidas en el bombardeo iónico y la ionización del plasma, tiene fuerte influencia sobre la dureza, microestructura y orientación preferencial.

1.2 OBJETIVOS.

Objetivo general:

◆ Evaluar las propiedades ópticas de películas de nitruros metálicos (TiN_x , ZrN_x , TaN_x , CrN_x , y NbN_x), depositadas sobre silicio mediante un sistema de evaporación catódica (magnetron sputtering) con configuración de campo magnético variable, usando elipsometría espectroscópica.

Objetivos específicos:

◆ Evaluar si el modelo de dispersión de Drude-Lorentz de 3 osciladores puede modelar las propiedades ópticas de los 5 nitruros de metales de transición y si los resultados son comparables a los reportados en otros trabajos.

◆ Observar si las propiedades ópticas modeladas, usando elipsometría espectroscópica (SE), de las 5 películas delgadas de nitruros de metales de transición (NMT), tienen correlación con la orientación de grano determinada en un trabajo anterior, considerando que el cambio en la orientación de grano es un parámetro relacionado a su vez con cambios en propiedades como la densidad, rugosidad y estequiometría del material (entre otros).

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

2.1 ELIPSOMETRÍA.

La elipsometría es una técnica de caracterización óptica de materiales que consiste en medir el cambio en el estado de polarización de la luz reflejada (o transmitida) de un haz de luz después de interactuar con la muestra de estudio. Para esto se hace incidir sobre la muestra a un ángulo dado un haz de luz con un estado de polarización conocido y después de la interacción (reflexión o transmisión) se mide el estado de polarización final de la luz (ver figura 2-1). Dado que en este estudio se trabajó en elipsometría por reflexión, el resto de la descripción se realizó considerando únicamente el haz de luz reflejado.

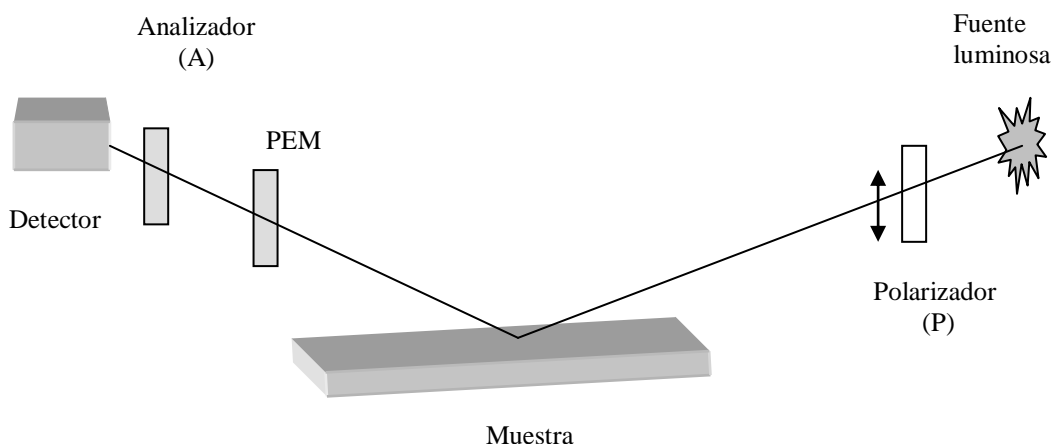


Figura 2-1 Montaje óptico del elipsómetro espectroscópico con modulación de fase. En el lado derecho se encuentra la fuente que emite un haz luminoso sin polarizar. El polarizador (P) lleva el haz a un estado de polarización conocido. Las propiedades ópticas de la muestra cambian la polarización del haz reflejado, y el modulador fotoelástico PEM polarizan el haz respecto al tiempo y el cambio es detectado usando el polarizador analizador (A).

La luz con estado de polarización conocido lo proporciona el Polarizador (P). El estado de polarización del haz es alterado al reflejarse sobre la muestra que analizamos debido a sus propiedades ópticas, y el modulador fotoelástico (PEM) hace variar la elipticidad de la polarización como una función del tiempo y el cambio en la polarización es medido por el polarizador analizador (A).^{26,27}

El cambio en el estado de polarización en la muestra se parametriza mediante las dos variables elipsométricas, Ψ y Δ que describen el cambio en amplitud y fase de la onda

reflejada y están relacionadas con los coeficientes de reflexión de Fresnel para un interfase o los coeficientes de reflexión total para el caso de películas delgadas^{26,27}, los cuales a su vez están relacionados con las propiedades ópticas del material que se analiza.

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} = f(\lambda, \Phi_0, n_0, n_i, h_i, N_k)^{28,29} \quad \text{Ecuación 2-1.}$$

Donde r_p y r_s son los coeficientes de reflexión de Fresnel y los subíndices p y s se refieren a los vectores base que son usados para describir el estado de polarización de la luz. La dirección p yace dentro del plano de incidencia y la dirección s es ortogonal a éste (el plano de incidencia se define como el plano que contiene tanto al haz incidente como al reflejado y es perpendicular a la superficie analizada).

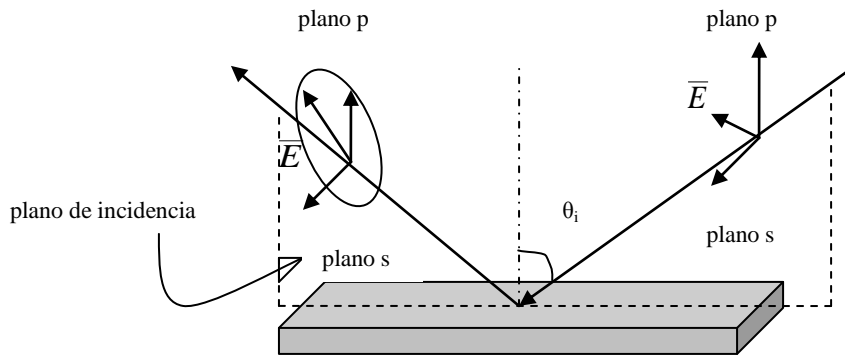


Figura 2-2. En la figura el plano p es paralelo al plano de incidencia formado por el haz incidente y el plano p perpendicular a la muestra, mientras que el plano s es perpendicular al plano de incidencia.

Los ángulos elipsométricos Ψ y Δ , de acuerdo a la ecuación 2-1, son funciones de algunas de las características del elipsómetro (como la longitud de onda de luz (λ)), del ángulo de incidencia (Φ_0), del índice de refracción del ambiente (n_0), y de algunas características de la muestra. El ángulo Δ en la ecuación 2-1 está definido como el cambio de fase inducida por la reflexión de la luz,

$$\Delta = \delta^p - \delta^s \quad \text{Ecuación 2-2}$$

donde δ^p se refieren a la diferencia de fase de la onda p antes y después de la reflexión de la luz, lo mismo representa δ^s para la onda s .

El ángulo Ψ está relacionado con la razón de las razones de amplitud del vector de campo eléctrico antes y después de la reflexión,

$$\tan \Psi = \frac{E_p^r / E_s^r}{E_p^i / E_s^i} \quad \text{Ecuación 2-3.}$$

La descripción de la elipsometría la he dividido en dos partes: la primera se refiere a la metodología específica utilizada para medir Ψ y Δ . La segunda es la teoría para relacionar los parámetros ópticos de la muestra con los valores medidos de Ψ y Δ .

2.1.1 Medida de los parámetros elipsométricos Ψ y Δ .

En la primera parte de la técnica, para la medida de Ψ y Δ , el haz luminoso incidente con estado de polarización conocido va a ser descrito por el vector de Stokes que consta de cuatro elementos S_0 , S_1 , S_2 y S_3 ^{26,27,28,29}.

donde:

$S_0 = 2 I_0$ es la intensidad total del haz.

$S_1 = 2 I_1 - 2 I_0$ es la intensidad de la luz con polarización lineal horizontal.

$S_2 = 2 I_2 - 2 I_0$ es la intensidad de la luz con polarización lineal a un ángulo de 45° .

$S_3 = 2 I_3 - 2 I_0$ es la intensidad de la luz con polarización circular hacia la izquierda.

La utilidad del vector de Stokes es que está en función de variables medibles (las intensidades luminosas) que se relacionan directamente al estado de polarización.

Para una luz polarizada $S_0 = S_1 + S_2 + S_3$ ³⁰.

En general, para una luz parcialmente polarizada o no polarizada $S_0 > S_1 + S_2 + S_3$.

Por otro lado la interacción de la luz polarizada con la muestra se describe por una matriz (M) de Mueller de 4 por 4.

Como la intensidad de la luz, medida en el fotodetector, es una combinación lineal de los elementos de M, los 16 parámetros de la matriz no son todos independientes. Por ejemplo para una superficie homogénea tenemos:

$$M = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} & m_{14} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} & m_{24} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} & m_{34} \\ m_{41} & m_{42} & m_{43} & m_{44} \end{pmatrix} \quad \text{Ecuación 2-4.}$$

$$M = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} R_s R_s^* + R_p R_p^* & R_s R_s^* - R_p R_p^* & 0 & 0 \\ R_s R_s^* - R_p R_p^* & R_s R_s^* + R_p R_p^* & 0 & 0 \\ 0 & 0 & R_s R_p^* + R_p R_s^* & -i(R_s R_p^* - R_p R_s^*) \\ 0 & 0 & i(R_s R_p^* + R_p R_s^*) & R_s R_p^* + R_p R_s^* \end{pmatrix} \quad \text{Ecuación 2-5.}$$

Sabiendo que los coeficientes de reflexión miden la variación de la intensidad del campo eléctrico del haz reflejado respecto del campo eléctrico incidente en función del ángulo de incidencia y del índice de refracción complejo del material, es decir:

$$\frac{E_p^R}{E_p^I} = R_p = |R_p| e^{i\delta_p} \quad \text{Ecuación 2-6.}$$

y

$$\frac{E_s^R}{E_s^I} = R_s = |R_s| e^{i\delta_s} \quad \text{Ecuación 2-7.}$$

y definiendo:

$$\frac{R_p}{R_s} = \frac{|R_p|}{|R_s|} e^{i(\delta_p - \delta_s)} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad \text{Ecuación 2-8.}$$

tenemos la parte real de la ecuación 2-8:

$$\Psi = \tan^{-1} \left\{ \frac{|R_p|}{|R_s|} \right\} \quad \text{Ecuación 2-9.}$$

y la parte imaginaria de la ecuación 2-8:

$$\Delta = \delta_p - \delta_s \quad \text{Ecuación 2-10.}$$

según las ecuaciones 2-9 y 2-10 se desprende que:

$$0 < \Psi < \frac{\pi}{2} ; 0 < \Delta < 2\pi \quad \text{Ecuación 2-11.}$$

Que es el intervalo de valores de Ψ y Δ . sustituyendo estas definiciones en la matriz M tenemos la matriz de Muller en función de los parámetros Ψ y Δ :

$$M = \frac{R_s R_p}{2} \begin{pmatrix} 1 + \tan^2 \Psi & 1 - \tan^2 \Psi & 0 & 0 \\ 1 - \tan^2 \Psi & 1 + \tan^2 \Psi & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \tan \Psi \cos \Delta & 2 \tan \Psi \sin \Delta \\ 0 & 0 & -2 \tan \Psi \sin \Delta & 2 \tan \Psi \cos \Delta \end{pmatrix} \quad \text{Ecuación 2-12.}$$

normalizando la matriz anterior:

$$M = \begin{pmatrix} 1 & -N & 0 & 0 \\ -N & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C & S \\ 0 & 0 & S & C \end{pmatrix} \quad \text{Ecuación 2-13.}$$

Donde: $N = \cos 2\Psi$

$$S = \sin 2\Psi \sin \Delta$$

$$C = \sin 2\Psi \cos \Delta$$

La importancia de M radica en que Psi (Ψ) y delta (Δ) (y por extensión la misma matriz) contienen la información del estado de polarización de la luz reflejada la cual es consecuencia de las propiedades ópticas del material que produjeron dicho cambio.

Cada una de las partes del diagrama de la figura 2-1 puede ser representado mediante la siguiente ecuación matricial usando los conceptos del vector de Stokes (que representa el estado de polarización de la luz incidente) y la matriz de Mueller:

$$\begin{pmatrix} S'_0 \\ S'_1 \\ S'_2 \\ S'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -N & 0 & 0 \\ -N & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C & S \\ 0 & 0 & S & C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} \quad \text{Ecuación 2-14}$$

Donde: los parámetros del lado izquierdo S'_0 , S'_1 , S'_2 y S'_3 son el vector de Stokes que representa el estado de polarización de la luz reflejada.

Para evaluar los diferentes parámetros de M es necesario someter la muestra a diferentes mediciones utilizando varias configuraciones de luz incidente, por ejemplo, si usamos polarización lineal horizontal en el haz incidente, la ecuación matricial se convierte en:

$$\begin{pmatrix} S'_0 \\ S'_1 \\ S'_2 \\ S'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -N & 0 & 0 \\ -N & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C & S \\ 0 & 0 & S & C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{Ecuación 2-15.}$$

y entonces:

$$N = \cos 2\Psi \quad \text{Ecuación 2-16.}$$

Si ahora el haz incidente está polarizado lineal a 45° la ecuación matricial se convierte en:

$$\begin{pmatrix} S'_0 \\ S'_1 \\ S'_2 \\ S'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -N & 0 & 0 \\ -N & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C & S \\ 0 & 0 & S & C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{Ecuación 2-17.}$$

de donde se tiene que:

$$N = \cos 2\Psi \quad \text{y} \quad C = \text{sen}2\Psi \cos \Delta \quad \text{Ecuación 2-18.}$$

cambiando el haz incidente por polarización circular derecha:

$$\begin{pmatrix} S'_0 \\ S'_1 \\ S'_2 \\ S'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -N & 0 & 0 \\ -N & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C & S \\ 0 & 0 & S & C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{Ecuación 2-19.}$$

y ahora:

$$N = \cos 2\Psi \quad \text{y} \quad S = \text{sen}2\Psi \text{sen} \Delta \quad \text{Ecuación 2-20.}$$

De modo que para determinar de forma inequívoca la matriz de Mueller de una muestra homogénea y plana, es necesario hacer varias mediciones independientes para determinar los tres parámetros N , S y C . Los elipsómetros modernos realizan estas mediciones de manera automatizada variando el estado de polarización de la luz de manera periódica y haciendo análisis de Fourier de la señal adquirida. En particular el elipsómetro con que se trabajó utiliza un modulador fotoelástico o PEM (por sus siglas en inglés). El modulador de polarización o modulador de fase puede estar inmediatamente después del polarizador de entrada o en otras justo antes del analizador y su función es inducir variaciones moduladas en el estado de polarización del haz luminoso, esto es, variar la elipticidad del haz en función del tiempo (a la misma frecuencia del modulador)

El modulador consiste de una barra de sílice fundida entre dos piezas de cristal de cuarzo piezoeléctrico, como se muestra en la figura 2-3, oscilando a la frecuencia de 50 kHz.

El esfuerzo produce una anisotropía en la barra induciendo un índice de refracción a lo largo de la dirección (y) y otro diferente en la dirección (x). El corrimiento en la fase (modulación) (t) producido por el modulador fotoelástico es:

$$\delta(t) = \frac{2\pi}{\lambda} (n_e - n_o) \text{sen}(\delta) \quad \text{Ecuación 2-21.}$$

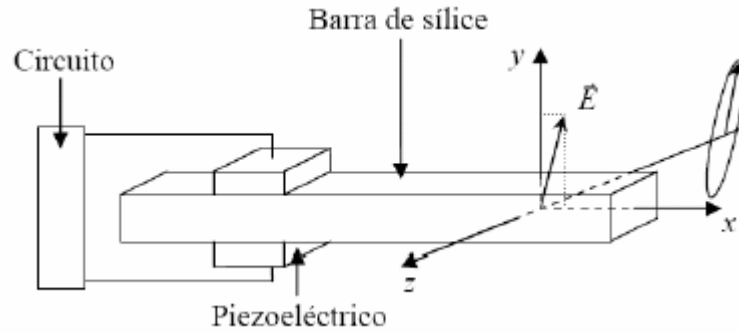


Figura 2-3. Modulador foto elástico PEM. El piezoeléctrico somete a la barra de silicio a un esfuerzo periódico de 50 kHz produciéndole anisotropía con diferentes índices de refracción en x y en y .

donde n_e y n_o son los índices de refracción extraordinario y ordinario, respectivamente, los cuales son inducidos por el transductor piezoeléctrico.

Una ventaja del elipsómetro con modulación de fase es que no tiene piezas mecánicamente móviles y la modulación ocurre a frecuencia mucho más altas (50 kHz) que los elipsómetros de piezas móviles; tanto el polarizador de entrada como el analizador están fijos. Esto permite utilizar a este elipsómetro para mediciones en tiempo real.

2.1.2 El elipsómetro JOBIN YVON.

El elipsómetro de Horiba Jobin Yvon tiene un modulador fotoelástico para modular la polarización a una frecuencia de 50 kHz, lo cual hace que mida más rápido, y tenga más precisión en un intervalo espectral amplio.

Este elipsómetro cuenta con una lámpara de Xenón que abarca un intervalo de 190 a 2100 nm. El haz producido pasa por el polarizador que le confiere una polarización lineal. El ángulo, al cual se refleja el haz en la muestra de estudio, se elige previamente (en nuestro caso se eligieron 60^0 y 70^0 que son los ángulos más mencionados en la literatura especializada). El modulador fotoelástico y el polarizador analizador determinan el estado de polarización del haz reflejado.²⁶

El elipsómetro usa una rejilla monocromadora para analizar secuencialmente cada longitud de onda individual en el detector (en realidad son pequeños intervalos de λ , ya que no hay monocromadores perfectos). Hay dos tipos de detectores, un fotomultiplicador para el visible y el UV lejano y fotodiodos de InGaAs para el IR cercano.³¹

En el ámbito de la elipsometría de modulación de fase, los factores I_o , I_s e I_c contienen el azimut del polarizador P, del modulador M y del analizador A además de los ángulos Ψ y Δ

de acuerdo a las siguientes relaciones:

$$I_0 = 1 + \cos 2A \cos 2M \cos 2(P - M) - \{\cos 2A + \cos 2M \cos 2(P - M)\} \cos 2\psi$$

$$I_s = \sin 2(P - M) \sin 2A \sin 2\psi \sin \Delta$$

$$I_c = \sin 2(P - M) \{\sin 2M (\cos 2\psi - \cos 2A) + \sin 2A \cos 2M \sin 2\psi \cos \Delta\}$$

La deducción de Ψ y Δ a partir de I_s e I_c se da a partir de los ángulos de P , M y A respecto al plano de incidencia:

Para la configuración II del elipsómetro: $M = 0^\circ$, $A = 45^\circ$ entonces:

$$I_s = \text{sen}(2\Psi)\text{sen}(\Delta)$$

$$I_c = \text{sen}(2\Psi)\text{cos}(\Delta)$$

y para la configuración III: $M = 45^\circ$, $A = 45^\circ$ entonces:

$$I_s = -\text{sen}(2\Psi)\text{sen}(\Delta)$$

$$I_c = \text{cos}(2\Psi)$$

En las dos configuraciones I_0 es uno.

De aquí se observa que I_s e I_c son los parámetros que mide el elipsómetro y la señal detectada depende directamente de las propiedades ópticas de la muestra a través de los parámetros elipsométricos Ψ y Δ .

2.1.3 El modelo geométrico y el modelo físico de la elipsometría.

La segunda etapa de la descripción de la elipsometría se refiere a la teoría para relacionar los parámetros ópticos de la muestra con los valores medidos de Ψ y Δ . Para esto se usa un modelo geométrico y un modelo físico o de dispersión.

El modelo geométrico determina la forma en que la luz interactúa con el sistema completo: una interfase, una película sobre un substrato, un sistema de multicapas sobre un substrato. En cada interfase el haz se refleja y/o se refracta, de aquí que es importante considerar los índices de refracción complejos de todos los materiales involucrados, incluyendo el medio donde estén inmersos.

El espesor de la película delgada y sus constantes ópticas son conocidos a través de un análisis basado en un modelo que hace uso de los coeficientes de reflexión de Fresnel, la ley de Snell, etc.

Para una interfase sencilla (figura 2-4) los coeficientes de reflexión de Fresnel (r) se definen como: la relación entre la amplitud de la onda reflejada y la amplitud de la onda

incidente. Estos coeficientes son diferentes para la onda s y la onda p. Si los índices de reflexión complejos para el medio 1 y 2 de la interfase son: \tilde{N}_1 y \tilde{N}_2 y el ángulo de incidencia y de refracción del haz son: Φ_1 y Φ_2 (relacionados por la ley de Snell) (L4), entonces los coeficientes de reflexión de Fresnel están dados por:

$$r_{12}^p = \frac{\tilde{N}_2 \cos \phi_1 - \tilde{N}_1 \cos \phi_2}{\tilde{N}_2 \cos \phi_1 + \tilde{N}_1 \cos \phi_2} \quad \text{Ecuación 2-22.}$$

y

$$r_{12}^s = \frac{\tilde{N}_1 \cos \phi_1 - \tilde{N}_2 \cos \phi_2}{\tilde{N}_1 \cos \phi_1 + \tilde{N}_2 \cos \phi_2} \quad \text{Ecuación 2-23.}$$

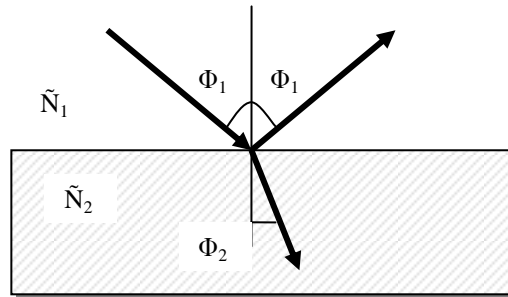


Figura 2-4. Un haz luminoso incidiendo en la interfase entre aire y un material con ángulo Φ_1 . El ángulo del haz refractado es Φ_2 . El índice de refracción complejo del material es \tilde{N}_2 .

Cuando el material 2 es una película delgada sobre un sustrato (material 3), al haz reflejado en la primera interfase se suma una serie infinita de haces reflejados en la segunda interfase y la relación de la amplitud de la onda resultante reflejada a la amplitud de la onda incidente es el *coeficiente de reflexión total* (R), análogo al coeficiente de reflexión de Fresnel para una fase.

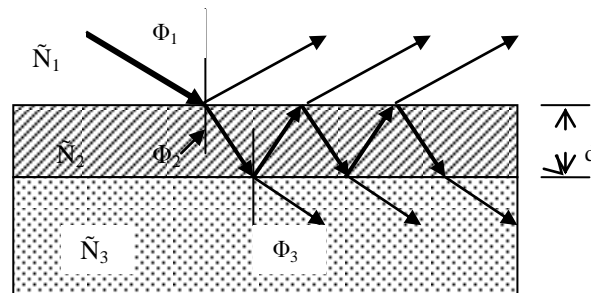


Figura 2-5. Haz reflejado y transmitido en dos interfaces. El haz reflejado es la suma del haz reflejado en la primera interfase mas la serie infinita de haces reflejados en la segunda interfase.

Para dos interfaces (una película sencilla) el coeficiente es:

$$R^p = \frac{r_{12}^p + r_{23}^p \exp(-i2\beta)}{1 + r_{12}^p r_{23}^p \exp(-i2\beta)} \quad \text{Ecuación 2-24.}$$

y

$$R^s = \frac{r_{12}^s + r_{23}^s \exp(-i2\beta)}{1 + r_{12}^s r_{23}^s \exp(-i2\beta)} \quad \text{Ecuación 2-25.}$$

donde:

$$\beta = 2\pi \left(\frac{d}{\lambda} \right) \tilde{N}_2 \cos \phi_2 \quad \text{Ecuación 2-26.}$$

En la figura 2-5 se puede observar cómo el haz incidente se refleja en la primera interfase suponiendo que ésta es plana y paralela a la segunda interfase. Los materiales reales tienen una rugosidad a nivel microscópico que producirá una cierta dispersión del haz dependiendo del grado de rugosidad de su superficie, por lo que es importante considerar esta rugosidad como una segunda capa donde se conjuga tanto la película como un espacio con aire. El software del elipsómetro corrige la dispersión por rugosidad.

Los coeficientes de reflexión total para la onda p y la onda s se usan para definir los parámetros elipsométricos Ψ y Δ .

$$\rho = \frac{R^p}{R^s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad \text{Ecuación 2-27.}$$

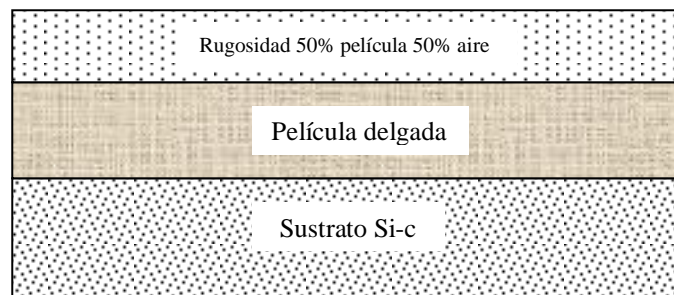


Figura 2-6. El modelo geométrico debe considerar que la película delgada va a tener una rugosidad microscópica que va a producir una dispersión adicional del haz incidente. El material del sustrato corresponde al de la película real.

Por otro lado **el modelo físico** describe la forma en que la materia responde al campo eléctrico de la radiación electromagnética incidente. Para la mayoría de los materiales y en las frecuencias de las señales ópticas, la principal interacción puede ser descrita en términos

del vector de campo eléctrico con los electrones del material, el cual puede inducir polarización o transiciones electrónicas. Ambos fenómenos afectan la propagación de la luz en el material generando cambios en el estado de polarización al ser reflejada. Hay varios modelos que describen la respuesta de los electrones del material provocada por el campo eléctrico.

El modelo clásico de Lorentz²⁸ considera a los electrones como osciladores armónicos forzados; los electrones internos (banda de valencia o ligados) serán además amortiguados, si fueran electrones libres (el caso de los metales) la parte del amortiguamiento sería cero.

Para un electrón forzado a oscilar por un campo eléctrico \vec{E} y ligado al núcleo, la ecuación del modelo de Lorentz describe su movimiento:

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} + m\Gamma \frac{d\vec{r}}{dt} + m\omega_0^2 \vec{r} = -e\vec{E} \quad \text{Ecuación 2-28.}$$

m y e son la masa y la carga electrónica. El primer término es la segunda ley de Newton. El tercer término, $m\omega_0^2 \vec{r}$ es la ley de Hooke para la fuerza restauradora (debido al enlace de los electrones al núcleo), donde ω_0 es la frecuencia natural de oscilación del sistema. El segundo término representa el amortiguamiento viscoso y contabiliza la pérdida de energía por varios mecanismos de dispersión para un sólido. El término a la derecha del signo de igualdad representa la fuerza que provoca la oscilación, es decir el campo eléctrico de la radiación incidente. (L4).

La solución a la ecuación diferencial anterior es:

$$\vec{r} = \frac{e\vec{E}/m}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad \text{Ecuación 2-29.}$$

Cuando el campo eléctrico de una onda electromagnética actúa sobre el átomo o molécula de un material, separa el centro de la carga negativa del centro de la carga positiva hasta una distancia \vec{r} formando un dipolo, esta separación depende de las propiedades del material. El momento dipolar \vec{p} está dado por:

$$\vec{p} = e\vec{r} \quad \text{Ecuación 2-30.}$$

donde e es la carga eléctrica. Si la separación de los centros de carga es suficientemente pequeña, existirá una relación lineal entre \vec{p} y el campo eléctrico tal que

$$\bar{p} = \tilde{\alpha}(\omega)\bar{E} \quad \text{Ecuación 2-31.}$$

donde $\tilde{\alpha}(\omega)$ se define como la polarizabilidad atómica y es una función de la frecuencia.

Cuando existen N osciladores (no confundir con el índice de refracción complejo \bar{N}) por unidad de volumen, la polarización macroscópica \bar{P} está dada por

$$\bar{P} = N\bar{p} = N\tilde{\alpha}(\omega)\bar{E} \quad \text{Ecuación 2-32.}$$

El campo microscópico a nivel de átomo o molécula se conoce como el campo de desplazamiento \bar{D} y está dado por

$$\bar{D} = \bar{E} + 4\pi\bar{P} \quad \text{Ecuación 2-33.}$$

El campo de desplazamiento está constituido por el campo eléctrico externo más la interacción de éste con el material de los alrededores.

Sustituyendo la ecuación 2-32 en la 2-33 y factorizando tenemos que

$$\bar{D} = (1 + 4\pi N\tilde{\alpha})\bar{E} \quad \text{Ecuación 2-34.}$$

Se define la cantidad entre paréntesis como la función dieléctrica $\bar{\epsilon}$ y se define como el grado al cual un material puede ser polarizado por un campo eléctrico externo, es decir:

$$\bar{D} = \bar{\epsilon}\bar{E} \quad \text{Ecuación 2-35.}$$

Igualando las ecuaciones 2-31 y 2-30 tenemos $\bar{E}\tilde{\alpha}(\omega) = e\bar{r}$ y sustituyendo \bar{r} de la ecuación 2-29 en la expresión anterior y despejando $\tilde{\alpha}$ tenemos

$$\tilde{\alpha}(\omega) = \frac{e^2}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad \text{Ecuación 2-36.}$$

Sustituyendo la ecuación 2-36 en la definición de $\bar{\epsilon}$ (paréntesis de la ecuación 2-34) queda definida por:

$$\bar{\epsilon} = 1 + \left(\frac{4\pi Ne^2}{m} \right) \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad \text{Ecuación 2-37.}$$

Si hay j osciladores y cada oscilador N_j (donde $\sum_j N_j = N$) tiene una frecuencia de resonancia ω_j , entonces:

$$\bar{\epsilon} = 1 + \frac{4\pi Ne^2}{m} \sum_j \frac{N_j}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i\Gamma_j\omega} \quad \text{Ecuación 2-38.}$$

como $\bar{\epsilon}$ es un número complejo que se puede expresar como: $\bar{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$, la ecuación 2-

38 para un oscilador simple puede separarse en su parte real como:

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2) - \Gamma^2 \omega^2} \quad \text{Ecuación 2-39.}$$

y en su parte imaginaria como:

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{\Gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2) - \Gamma^2 \omega^2} \quad \text{Ecuación 2-40.}$$

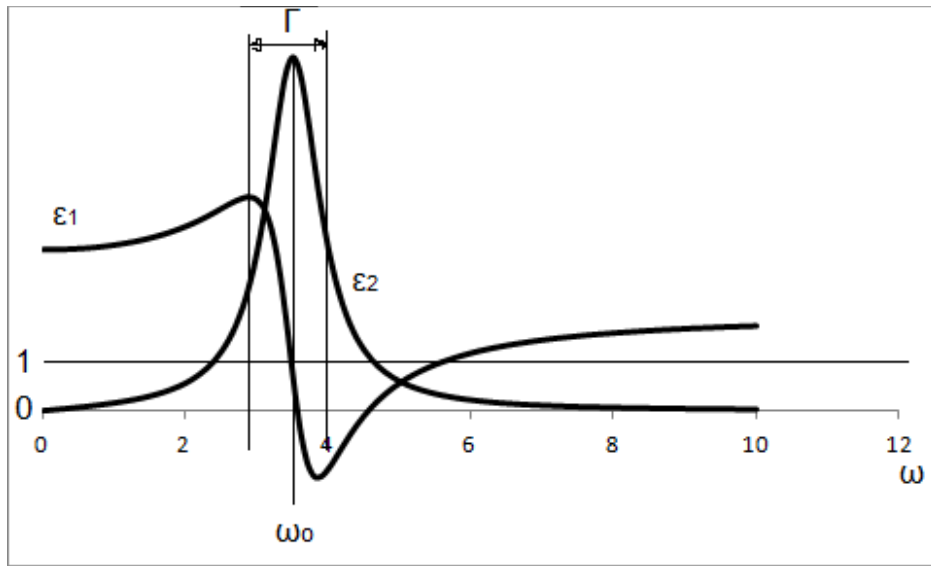


Figura 2-7. Dependencia de ϵ_1 y ϵ_2 con la frecuencia para el oscilador de Lorentz.

a partir de la ecuación 2-39 y del espectro de la figura 2-7 se ve que ϵ_1 aumenta al aumentar la frecuencia (ω) excepto para un intervalo cercano a ω_0 en donde ϵ_1 disminuye. La anchura de este intervalo es el valor del coeficiente de amortiguamiento viscoso Γ . De la figura 2-7 y de la ecuación 2-40 se ve que ϵ_2 siempre es positivo, que se aproxima a cero para frecuencias (ω) lejanas a ω_0 , pero ϵ_2 tiene un máximo cuando $\omega = \omega_0$.

Para materiales aislantes o dieléctricos ω_0 está en la región UV (~ 7 eV). Los semiconductores tienen valores de ω_0 en el visible (~ 3.4 eV).

En el caso de los metales, estos se modelan mediante el modelo de Drude que es una modificación del modelo de Lorentz. Los electrones en un metal no están ligados, por lo tanto, se considera que la fuerza de restauración es cero. Matemáticamente esto es equivalente a hacer $\omega_0 = 0$.

El término entre paréntesis de la ecuación 2-37 se expresa como:

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi N e^2}{m}$$

La raíz cuadrada de este término se conoce como la frecuencia del plasmón no apantallado (ω_p) y se define como la oscilación colectiva de los electrones libres, es calculada en el software del elipsómetro cuando se hacen los ajustes de los datos experimentales con los calculados.

En los espectros de la función dieléctrica del capítulo 4 se puede leer una frecuencia del plasmón que es la energía a la cual la función dieléctrica real es cero ($\epsilon_1=0$). Esta frecuencia no coincide con la de la ecuación debido a que la del espectro toma en cuenta que los electrones libres no pueden moverse cien por ciento libres debido a un efecto de dispersión de los electrones fijos. Por eso a la frecuencia leída de los espectros se le conoce como frecuencia del plasmón apantallado y se le denomina como ω_{ps} .

La función dieléctrica $\bar{\epsilon}$ está relacionada al índice complejo de refracción \tilde{N} mediante:

$$\bar{\epsilon} = \tilde{N}^2 \quad \text{Ecuación 2-41.}$$

a partir de esta relación podemos calcular a n y k en función de ϵ_1 y ϵ_2 . Las ecuaciones son:

$$n = \sqrt{\frac{1}{2}[(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} + \epsilon_1]} \quad \text{Ecuación 2-42.}$$

y

$$k = \sqrt{\frac{1}{2}[(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} - \epsilon_1]} \quad \text{Ecuación 2-43.}$$

La elipsometría no mide las constantes ópticas de las películas delgadas directamente lo que hace es suponer las propiedades ópticas y el espesor de la película delgada del material de interés y mediante el modelo geométrico y el modelo de dispersión elegido, estima los parámetros Ψ y Δ .

Los parámetros así calculados se comparan con los medidos y de acuerdo a un criterio matemático se decide si las propiedades ópticas estimadas corresponden a o no a los valores medidos de Ψ y Δ . El mejor ajuste de los datos experimentales está determinado por la minimización de la raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSE),

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N \left[(\Psi_i^{mod} - \Psi_i^{exp})^2 + (\Delta_i^{mod} - \Delta_i^{exp})^2 \right]}$$

Ecuación 2-44.

donde N es el número de parejas (Ψ , Δ) y los superíndices *mod* y *exp* son los valores del modelo y del experimento, respectivamente.

La figura 2-8 muestra el procedimiento usado en elipsometría para el cálculo de las constantes ópticas a partir de las medidas de Ψ y Δ .

Primero se usa el elipsómetro para medir Ψ y Δ , luego se construye un modelo geométrico acorde con el número de películas delgadas depositadas en el sustrato y se plantea un modelo físico para determinar cómo reacciona el material de la película con el campo eléctrico del haz incidente. Con los modelos se calcula el valor de las constantes ópticas del material tal como función dieléctrica o índice de refracción complejo. Con el valor de las constantes ópticas y el modelo geométrico se calculan los valores de Ψ y Δ y se comparan con los medidos por el elipsómetro. Se continúa el proceso hasta que haya buena concordancia entre los valores de Ψ y Δ calculados con Ψ y Δ medidos.

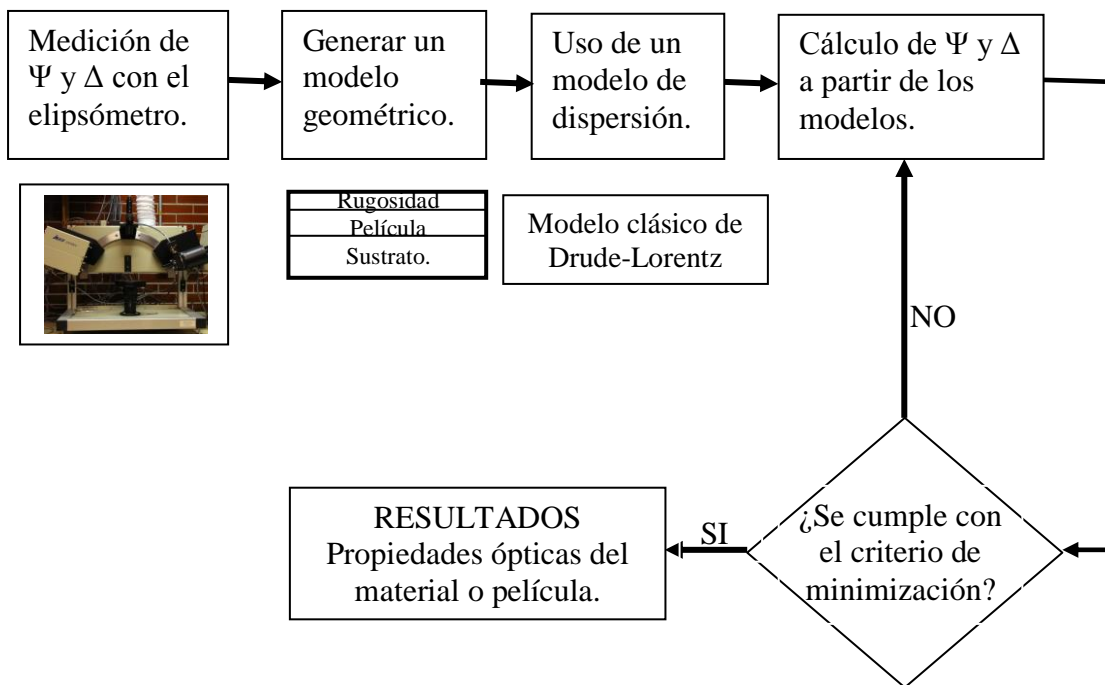


Figura 2-8. Esquema general para el análisis de datos elipsométricos

En elipsometría hay otros modelos de dispersión que están basados en los cálculos mecánico-cuánticos de la interacción radiación-materia y se encuentra que las ecuaciones que describen dicha interacción son básicamente iguales que las del modelo clásico, pero la interpretación es diferente; las frecuencias de vibración resonantes corresponden a las energías de las transiciones electrónicas (inter o intra banda), mientras que la amplitud de la

oscilación se relaciona con la probabilidad de la transición y la amortiguación con el tiempo de vida para dichas transiciones. A su vez hay otros modelos empíricos aplicados a materiales transparentes que describen los cambios del índice de refracción en función de la frecuencia, o bien hay modelos teóricos específicos para semiconductores cristalinos o semiconductores amorfos donde la brecha óptica queda explícitamente descrita.

En este trabajo de tesis utilizamos el modelo clásico de Drude-Lorentz por lo que es el único que se describe a detalle.

2.2 Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).

El microscopio de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés *Atomic Force Microscope*) es un instrumento mecano-óptico que detecta fuerzas a nivel atómico (del orden de los nano-Newton) a través de la medición del movimiento de una punta de cristal duro, de forma piramidal, de un par de micrones de largo y frecuentemente menos de 100 Å de diámetro. La punta es localizada en el extremo libre de un “cantilever” o “brazo” de 100 a 200 μm de largo. Las fuerzas entre la punta y la superficie de la muestra hacen que el “brazo” se doble. Un sistema detector mide la deflexión conforme la punta barre la muestra o la muestra es barrida sobre la punta. La medición de las deflexiones del “brazo” permite a una computadora generar un mapa topográfico de la superficie. El AFM puede usarse para estudiar superficies aislantes, semiconductoras o conductoras.

Típicamente varias fuerzas contribuyen a la deflexión de un “brazo” de AFM. La fuerza más comúnmente asociada a las fuerzas atómicas microscópicas, es una fuerza interatómica llamada fuerza de Van der Waals. La dependencia de la fuerza de Van der Waals con la distancia entre la punta y la muestra se representa en la figura 2-9.

Dos regímenes de distancia están etiquetados en la figura 2-9: **1) el régimen de contacto**, en donde la punta del “brazo” es sostenido apenas unos pocos Angstroms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre la muestra y el “brazo” es repulsiva.; y **2) el régimen de no contacto**, aquí la punta del “brazo” es mantenido en el orden de decenas a cientos de Angstroms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre la punta y la muestra es atractiva (principalmente como resultado del amplio intervalo de interacciones de Van der Waals).

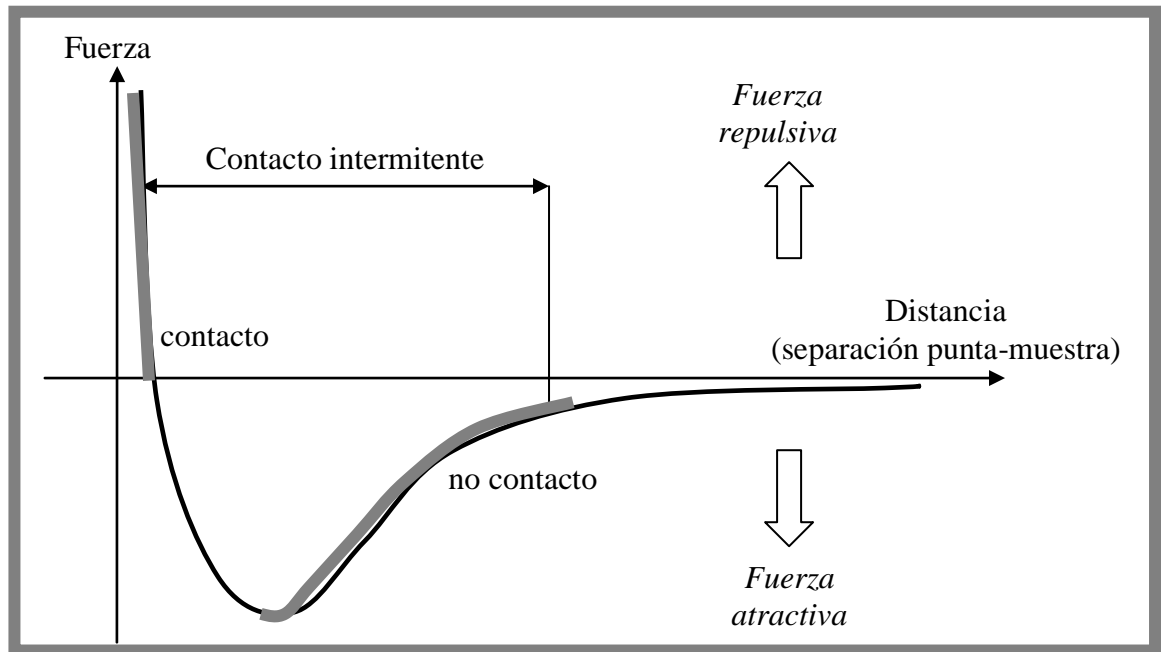


Figura 2-9. La figura muestra la dependencia de las fuerzas de Van der Waals con la distancia de la punta y la muestra. A distancias cortas la superficie repele a la punta mientras que a distancias medias, la punta y la superficie se atraen. Se muestra también las distancias en que trabajan los diferentes modos del AFM.

Muchos de los microscopios de fuerza atómica en el mercado detectan la posición del “brazo” mediante técnicas ópticas (ver la figura 2-10). En la forma más común el haz de un láser rebota de la parte trasera del “brazo” sobre un fotodetector (PSPD). La posición del haz sobre el fotodetector cambia conforme el “brazo” se dobla. El PSPD puede medir desplazamientos de luz del orden de 10 \AA . La relación de la longitud que separa el “brazo” y el detector respecto de la longitud misma del “brazo” producen una amplificación mecánica. Como resultado, el sistema puede detectar movimientos verticales de la punta menores a Angstroms.

Otro método para detectar la deflexión del “brazo” se basa en la interferencia óptica o en el escaneo por tunelaje de la punta del microscopio. Una técnica particularmente elegante es fabricar el “brazo” de un material piezoresistivo de tal manera que su deflexión pueda ser detectada eléctricamente. (En materiales piezoresistivos el esfuerzo mecánico de deformación ocasiona un cambio en la resistividad del material.) En la detección por efecto piezoresistivo ni el láser ni el PSPD son necesarios.

Una vez que AFM detecta la deflexión del “brazo”, puede generar el conjunto de datos topográficos de dos modos, en *altura-constante* o en *fuerza-constante*.

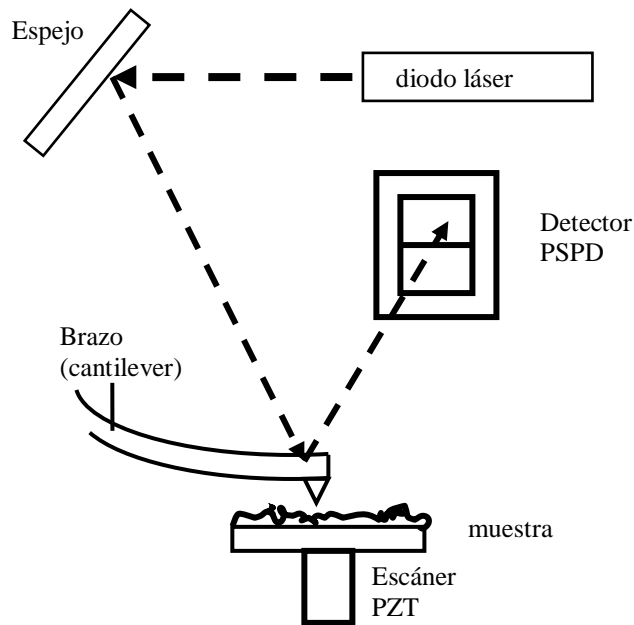


Figura 2-10. Sistema óptico para detectar las variaciones de la distancia entre el brazo del AFM y la muestra. Las diferentes flexiones del brazo hacen incidir el haz del láser en diferentes lugares del detector PSPD.

El modo de fuerza-constante es generalmente preferido para la mayoría de las aplicaciones. El modo de altura-constante se usa para tomar imágenes de superficies planas a escala de átomo, en donde las deflexiones del brazo y, por lo tanto, las variaciones de la fuerza aplicada son pequeñas. El modo de altura-constante también es esencial para grabar imágenes en tiempo real de superficies cambiantes en donde la velocidad de barrido es importante.

2.2.1 Contacto intermitente (“Tapping Mode”):

En algunas muestras el arrastre continuo de la punta sobre su superficie puede provocar deterioro. Para solventar este problema se utiliza una variante de la técnica AFM conocida popularmente como “Tapping Mode” o modo de contacto intermitente. En esta aplicación, la punta está en contacto intermitente con la superficie a la vez que la barre. La variación de la amplitud de oscilación de la punta, debida a la amortiguación sobre la superficie, es lo que se utiliza como señal de control.

En el microscopio de fuerza atómica de contacto-intermitente (IC-AFM) la punta vibrante del brazo está más cerca de la muestra de tal manera que al fondo de su viaje apenas si toca o “golpea” la muestra.

En IC-AFM la amplitud de oscilación del brazo cambia como respuesta a la separación punta-muestra. La imagen representando la topografía de superficie se obtiene monitoreando estos cambios.

En el modo IC-AFM es menos probable que se dañe la muestra que en el modo de contacto porque elimina las fuerzas laterales (de fricción y arrastre) entre la punta y la muestra. En general se ha visto que IC-AFM es más efectivo que el modo de no contacto para obtener imágenes de grandes dimensiones de barrido que puedan incluir grandes variaciones en la topografía de la muestra. El modo IC-AFM se ha convertido en una importante técnica porque no tiene las limitaciones tanto de los modos de contacto como de no-contacto.

2.2.2 Análisis de los datos topográficos.

Una vez obtenidos los datos del perfil topográfico de la muestra, el AFM cuenta con un software que interpreta los resultados y considerando la forma de la punta y las posibles formas de la topografía, corrige la salida para generar una imagen de la superficie analizada. El software proporciona además de una imagen, un análisis de las diferentes alturas del área analizada y lo hace cruzando una línea sobre una cierta área de trabajo, o bien eligiendo un **área** específica para el análisis.

Para esto, el programa proporciona una imagen de la superficie en donde aparece una línea (o cuadro si es por área) que puede ser movida a voluntad del operador para realizar el análisis en el lugar elegido.

En otro lugar de la pantalla aparece el perfil de alturas que la superficie tiene sobre la línea en el lugar elegido. A esta representación se le llama gráfica de línea. En el eje vertical se representan las alturas (z) y el horizontal el área.

A continuación definimos las variables que se obtienen en la medida.

La altura z en un punto arbitrario de coordenada (x, y) sobre el área de análisis en la gráfica se define como:

$$z = f(x, y) \qquad \text{Ecuación 2-45.}$$

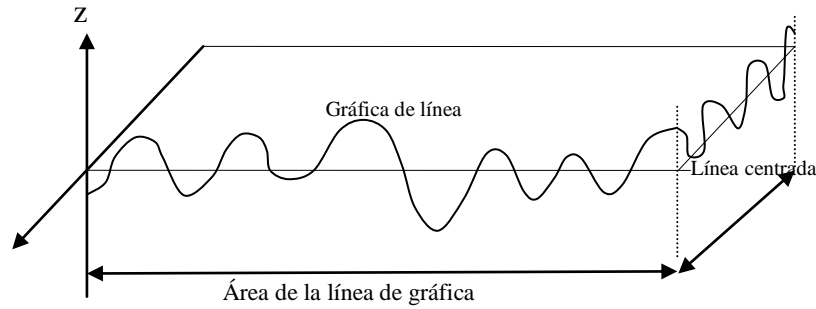


Figura 2-11. La altura z se define como la altura en un punto arbitrario $f(x, y)$ respecto de la línea centrada Z_0 .

El valor promedio Z_0 de la altura z de la línea centrada del plano de análisis se define como:

$$Z_0 = \frac{1}{S_0} \int_0^{x_{\max}} \int_0^{y_{\max}} f(x, y) dx dy \quad \text{Ecuación 2-46.}$$

esta línea centrada está a una altura promedio lineal entre los picos y los valles de la topografía de la superficie analizada.

El área S_0 de la ecuación 2-47 se basa en la suposición de que el plano de análisis es liso (ideal) y se define como:

$$S_0 = x_{\max} \times y_{\max} \quad \text{Ecuación 2-47.}$$

En la figura 2-12 se observa la relación entre S_0 , x_{\max} , y_{\max} y el plano de análisis:

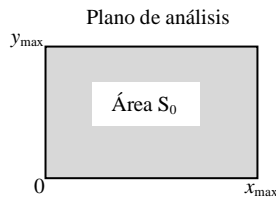


Figura 2-12. Definición de plano de análisis y su relación entre S_0 , x_{\max} y y_{\max} .

Con estas definiciones y referencias proporciona el programa los siguientes datos que son también definidos:

La rugosidad promedio Ra se calcula por medio de una ecuación expandida para aplicarla al plano tridimensional. Se define como el promedio aritmético del valor absoluto de la desviación de la altura promedio Z_0 del plano de análisis:

$$Ra = \frac{1}{S_0} \int_0^{\max} \int_0^{\max} |f(x, y) - Z_0| dx dy \quad \text{Ecuación 2-48.}$$

Esta rugosidad promedio considera los valles como picos y promedia las alturas referidas a la línea centrada.

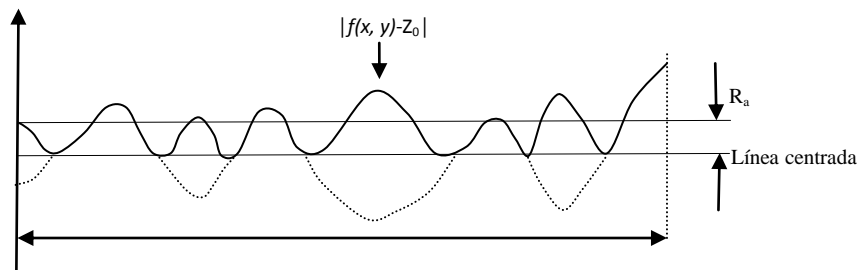


Figura 2-13. Definición de rugosidad media Ra.

La raíz cuadrática media de la rugosidad, RMS o Rq. Se define como la raíz cuadrática media de la desviación respecto de la altura promedio Z_0 . La ecuación que la define es:

$$Rq = RMS = \sqrt{\frac{1}{S_0} \int_0^{\max} \int_0^{\max} (f(x, y) - Z_0)^2 dx dy} \quad \text{Ecuación 2-49.}$$

La rugosidad promedio de 10 puntos Rz. Se define como la suma de los valores promedio de los valores absolutos de la desviación de la altura promedio Z_0 en el plano de análisis entre la desviación más grande y la quinta desviación, y los valores promedio de los valores absolutos de la desviación entre la desviación más pequeña y la quinta desviación. La ecuación que la define es:

$$Rz = \frac{|Z_{p1} + Z_{p2} + Z_{p3} + Z_{p4} + Z_{p5}| + |Z_{r1} + Z_{r2} + Z_{r3} + Z_{r4} + Z_{r5}|}{5} \quad \text{Ecuación 2-50.}$$

En donde:

$Z_{p1} + Z_{p2} + Z_{p3} + Z_{p4} + Z_{p5}$: Valores de desviación entre la desviación más grande y la quinta desviación en el plano de análisis.

$Z_{r1} + Z_{r2} + Z_{r3} + Z_{r4} + Z_{r5}$: Valores de desviación entre la desviación más pequeña y la quinta desviación en el plano de análisis.

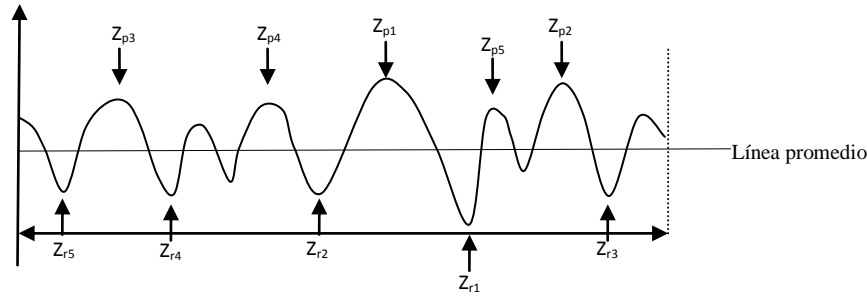


Figura 2-14. Definición de rugosidad media de 10 puntos.

Máxima diferencia entre el valor más alto y el más bajo: P-V. Definido como la diferencia entre el máximo valor de altura Z_{max} y el mínimo valor de altura Z_{min} de la altura z en la pantalla de análisis. La ecuación que lo define es:

$$P-V = Z_{max} - Z_{min} \quad \text{Ecuación 2-51.}$$

Superficie de área: S. la superficie de área neta del plano de análisis se calcula como la suma del producto vectorial de una superficie finamente dividida.

Relación de la superficie de área: relación S. Es la relación entre la superficie de área neta y la superficie del área S_0 esta última se basa en la suposición de que el plano de análisis es plano (ideal), se calcula:

$$S_{ratio} = \frac{S}{S_0} \quad \text{Ecuación 2-52.}$$

3 CONDICIONES EXPERIMENTALES

3.1 INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se describe el depósito de las películas de los cinco nitruros metálicos de transición (NMT) estudiados en este trabajo, estos depósitos se realizaron previamente para la tesis del Dr. Olaya,³² la cual tenía como objetivo estudiar la influencia de la configuración del campo magnético de un sistema de espurreo con magnetrón, sobre los parámetros del plasma y por lo tanto sobre las propiedades de los recubrimientos de los NMT. La configuración del campo magnético se modificaba, antes de hacer los depósitos, cambiando la distancia vertical entre los imanes y el blanco. La configuración más desbalanceada se logra cuando se aumenta esta distancia. Este sistema permite modificar la densidad de corriente iónica y la energía de los iones que llegan al sustrato.

El efecto más importante de la configuración del campo magnético se observa en la microestructura de las películas, particularmente en la orientación preferencial. Cuando se usó la configuración balanceada, se observó una orientación preferencial [200] en todas las películas. Pero cuando se usó la configuración desbalanceada las películas de ZrN y TiN conservan la orientación preferencial [200], la película de CrN presenta una orientación mixta [200] y [111] mientras que las películas de TaN y NbN cambiaron su orientación a [111].

Además se describe de manera general el equipo, las condiciones de depósito y las propiedades estudiadas de las películas de NMT. De igual manera se dan los datos del elipsómetro y las condiciones experimentales de adquisición de los espectros elipsométricos, así como del modelo geométrico y físico con el que se modelaron los espectros para determinar las propiedades ópticas. Del modelo geométrico se justifica por qué se consideró una capa de rugosidad mediante un ejemplo de imagen de película de NMT obtenido mediante el microscopio de fuerza atómica (AFM).

3.2 DEPÓSITO DE LAS PELÍCULAS DE NMT.

El espurreo es una técnica que mediante un bombardeo con iones sobre la superficie de un blanco propicia una transferencia de momento sobre sus átomos produciendo un arranque mecánico de estos lo que genera una fase de vapor. El proceso se lleva a cabo en una cámara a la que se le ha disminuido la presión a valores de 0.75 a 7.5×10^{-4} mtorr con el

fin de extraerle el aire, luego se le adiciona un gas inerte como argón hasta alcanzar una presión de trabajo de entre 10^{-4} a 10^{-3} mtorr y una diferencia de voltaje de 300 a 5000 V entre el blanco y el sustrato, esto produce una descarga eléctrica debida a la emisión de electrones desde el blanco, que actúa como cátodo, ionizando el gas. Los iones positivos formados se proyectan hacia el blanco, de carga negativa, erosionando los átomos del material que luego serán depositados en el sustrato.

Si detrás del blanco se instala un imán, permanente circular, con el norte en las orillas y el polo sur al centro, en el interior de la cámara habrá un campo magnético que posibilitará el confinamiento de electrones secundarios aumentando las colisiones ionizantes y por lo tanto la pulverización del blanco, lo que aumenta la cantidad de material depositado en el sustrato. A este procedimiento se le llama espurreo con magnetrón balaceado.

Si se consigue que el polo sur del imán sea más intenso que el polo norte, sólo algunas líneas de campo se cerrarán y otras escaparán en dirección del sustrato lo que ocasiona que aumente la densidad de corriente iónica hacia el sustrato incrementando el bombardeo iónico sobre éste. Este mayor bombardeo iónico ha demostrado ser eficiente para modificar la microestructura de las películas y en particular para formar depósitos con mayor densidad y menor rugosidad, a este sistema se le conoce como espurreo con magnetrón desbalanceado o UBM por sus siglas en inglés.³²

3.2.1 Configuración del campo magnético.

Las películas de los cinco NMT fueron depositadas por una técnica de depósito físico en fase de vapor (PVD) conocida como espurreo con magnetrón desbalanceado (UBM) el cual podía cambiar la configuración del campo magnético, cambiando la separación vertical entre los imanes y el blanco (ver ilustración 3-1), lo cual se consigue girando un cierto número de vueltas (N_v) una manivela.

Cuando la manivela está en su posición original (sin ningún giro, 0V) se tiene la configuración del campo magnético balanceado (los imanes están lo más cerca del blanco), cuando la manivela se gira los imanes se separan del blanco y se consigue una configuración más desbalanceada del campo magnético.

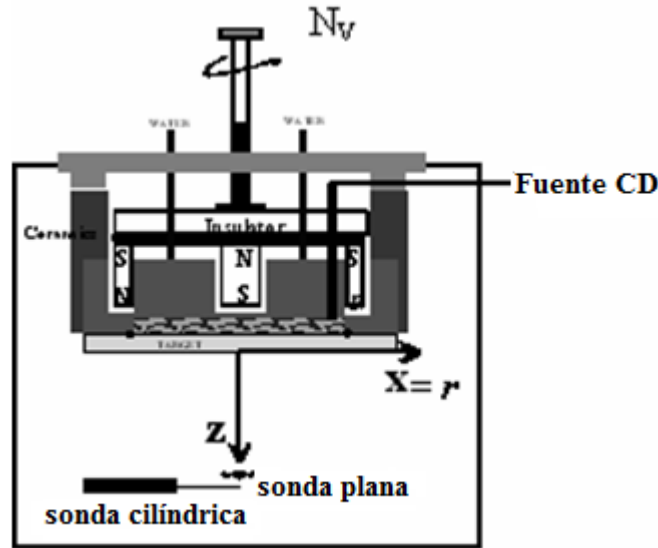


Ilustración 3.1. Magnetron desbalanceado (UBM), se aprecia la manivela (N_V) que permite mover los imanes del interior del magnetron y alejarlos del blanco.

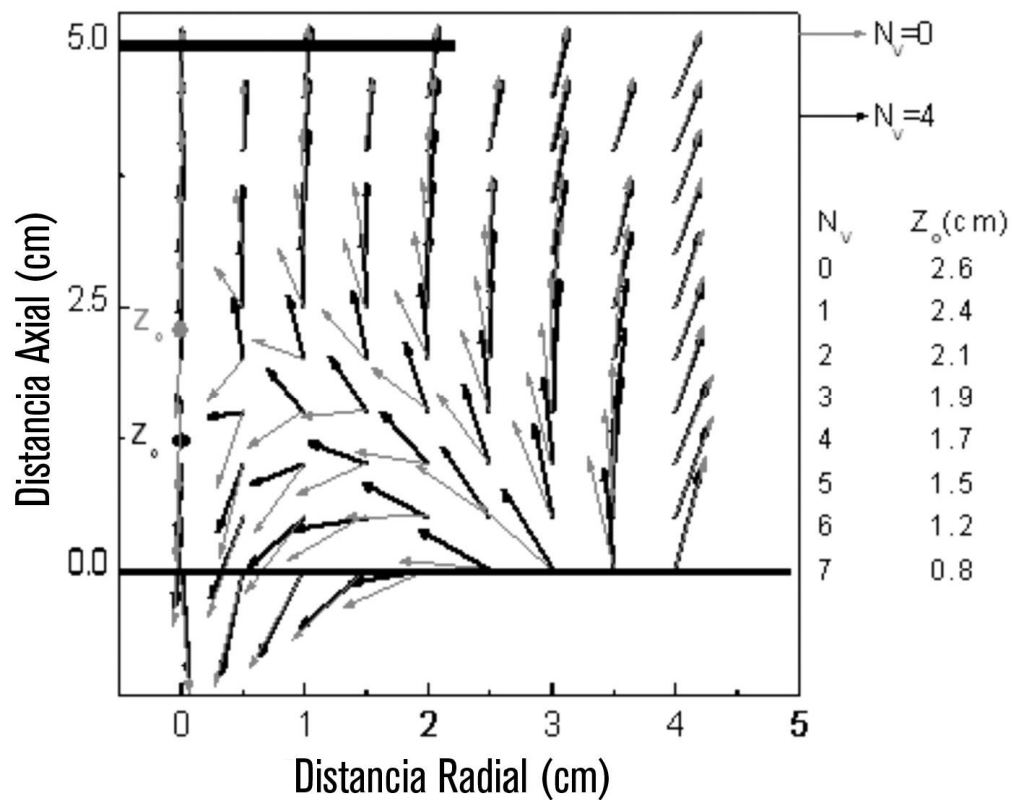


Ilustración 3.2. Distribución del campo magnético dentro del UBM. La distancia radial 0 es para el centro del blanco mientras la distancia axial 5 es donde se encuentra el sustrato. Las flechas gris claro es para $N_V=0$ y las negras para $N_V=04$. Del lado derecho se muestra el valor de campo magnético nulo respecto del número de vueltas, se aprecia como al aumentar N_V , Z_0 se acerca al blanco.

Al aumentar la distancia entre los imanes y el blanco (mayor número de vueltas de la manivela, Nv) se cambia la distribución del campo magnético en todo el espacio comprendido entre el blanco y el sustrato (separados ambos a 5 cm), lo que a su vez disminuye la distancia a la cual el campo magnético cambia de dirección, es decir, el punto de campo cero se acerca al blanco, esto es lo que constituye una configuración más desbalanceada. Variar el campo magnético tiene la finalidad de estudiar la influencia que tiene sobre los parámetros del plasma lo que a su vez incide sobre las propiedades de las películas delgadas de NMT.

El grado de desbalanceo se cuantifica mediante el parámetro K_G el cual se define como:

$$K_G = \frac{B_{z=0}}{2R}$$

Donde R es el radio promedio de la zona erosionada del blanco y $B_{z=0}$ es la distancia del punto de campo cero del magnetrón. Entre menor es el valor de K_G mayor es el desbalanceo del sistema y mayor es la energía y el flujo de iones. El bombardeo iónico se representa por el parámetro de energía E_p que es el producto de la energía de los iones por la razón de iones-átomos depositados, al aumentar el desbalanceo aumenta el bombardeo iónico lo que a su vez hace aumentar los esfuerzos residuales en las películas.

Para este estudio se utilizaron dos configuraciones extremas: 0V y 4V, por lo tanto se obtuvieron 2 depósitos de cada NMT con los que se realizó esta investigación: TaN 0V, TaN 4V, ZrN 0V, ZrN 4V, TiN 0V, TiN 4V, CrN 0V, CrN 4V, NbN 0V y NbN 4V.

La tabla 3-1 resume las condiciones de depósito utilizadas, así como los resultados de la caracterización del plasma realizados, que permiten entender el efecto de la configuración del campo magnético en las propiedades de las películas. En general se observó que al pasar de una configuración balanceada a una desbalanceada (al disminuir K_G) aumenta la energía de los iones incidentes (E_i), la razón de iones/átomos neutros incidentes (J_i/J_a) y por lo tanto la energía total (E_p) depositada en el sustrato. El intervalo de variación de cada parámetro depende de cada tipo de blanco y de la relación de flujo de los gases.

En cuanto a las propiedades de las películas, se observó que al aumentar el desbalanceo y ,por lo tanto, la energía durante el crecimiento, aumenta la dureza (las más altas se obtuvieron en ZrN, NbN y TaN), el módulo elástico y la resistencia al desgaste (el NbN tiene el mejor valor), mientras que la resistencia a la corrosión disminuye (la película de ZrN presenta el valor más alto). Por otro lado, también se observaron cambios estructurales,

Muestra	K_G	N_2/Ar	P (mtorr)	W (Watts)	R ($\mu m/min$)	E_i (eV)	J_i/J_a	E_p (eV/at)
TiN-0V	1.3	1.8	7	265	0.0186	8.3	5.3	44.1
TiN-4V	0.85	1.8	7	265	0.0189	11.3	7.2	81
TaN-0V	1.3	0.14	9	130	0.0435	5.3	1.1	5.8
TaN-4V	0.85	0.14	9	130	0.0447	12.3	1.8	22.1
CrN-0V	1.3	1	4	170	0.0515	9.2	1.1	10.4
CrN-4V	0.85	1	4	170	0.0517	9.5	1.6	15.1
ZrN-0V	1.3	0.14	7	130	0.0212	9	2.6	24
ZrN-4V	0.85	0.14	7	130	0.0211	10.1	5.3	53.5
NbN-0V	1.3	0.14	7	200	0.05	10.4	1.67	17.5
NbN-4V	0.85	0.14	7	200	0.0523	11.1	2.4	26.5

Tabla 3-1. Resumen de las condiciones de depósito de las películas de NMT. K_G es el grado de desbalance del magnetron, N_2/Ar es la razón de flujos, P es la presión de depósito, W es la potencia de descarga, R es la tasa de depósito, E_i es la energía de los iones, J_i/J_a es la razón de iones a átomos y E_p es el parámetro de energía.

particularmente de la orientación cristalina preferencial inducidas por los cambios en los parámetros del plasma. Para un valor de $K_G = 1.3$ (configuración balanceada, todos los depósitos con 0V) se observó una orientación preferencial [200] en todas las películas mientras que en la configuración de $K_G = 0.85$ (mayor desbalanceo, todos los depósitos con 4V) las películas de TiN y ZrN conservan la orientación preferencial [200], pero las películas de NbN y TaN cambiaron a la orientación [111] mientras que para el CrN la orientación fue mixta, [200] y [111]. Dada las propiedades anisotrópicas de estos nitruros (energía de deformación, módulo elástico, difusión superficial y potencial químico)³², los cambios en las propiedades mecánicas son parcialmente explicados por los cambios en las orientaciones preferenciales como puede verse en la tabla 3-2 donde se observa que las películas más duras tienen la orientación [111], más no, sin embargo, los resultados de resistencia a la corrosión.

Con el fin de estudiar las propiedades ópticas de las películas, los NMT, se depositaron con espesores mucho menores (< 200 nm) a los utilizados para los estudios previos, con esto se buscaba que dicho espesor no excediera 5-6 veces la longitud de penetración de la luz en el material. Un cálculo previo aproximado basado en los datos reportados en la literatura (ver

tablas 5-1 a 5-12), nos indicaban que el camino de penetración (D_p) a 1.5 eV es del orden de 15-30 nm para los nitruros estudiados. La finalidad es que la luz pueda viajar a través de la película sin ser totalmente absorbida.

Muestra	Estructura			Propiedades Mecánicas	
	fase	Tamaño de grano (nm)	Orientación preferencial	Dureza (Kg/mm^2)	Desgaste (mm^3/Nm)
TiN-0V	FCC	27.1	[200]	1625	7.01×10^{-6}
TiN-4V	FCC	17.0	[200]	1860	5.51×10^{-6}
TaN-0V	FCC	13.6	[200]	2115	3.18×10^{-6}
TaN-4V	FCC	29.0	[111]	2523	4.51×10^{-6}
CrN-0V	FCC	36.1	[200]	1564	9.25×10^{-6}
CrN-4V	FCC	42.0	[200],[111]	2002	8.80×10^{-6}
ZrN-0V	FCC	23.0	[200]	2093	6.21×10^{-6}
ZrN-4V	FCC	17.4	[200]	2394	5.56×10^{-6}
NbN-0V	FCC	24.7	[200]	1812	3.85×10^{-6}
NbN-4V	FCC	34.8	[111]	2386	2.77×10^{-6}

Tabla 3-2. Algunos de los parámetros reportados en el trabajo del Dr. Olaya en donde se puede ver la orientación preferencial de las versiones 0 y 4 de cada NMT.

3.3 PARÁMETROS EXPERIMENTALES DE LAS MEDIDAS ELIPSOMÉTRICAS.

Las 10 películas de NMT fueron medidas utilizando un elipsómetro espectroscópico de modulación foto-elástica de ángulo variable marca Jobin Yvon Horiba bajo las siguientes condiciones:

- Las medidas se hicieron para ángulos de incidencia de 60^0 y 70^0 (ver figura 2.2 ángulo θ_i).
- Tiempo de adquisición de cada medida 500 ms.
- Se hizo un barrido de energía del fotón de la luz polarizada en el intervalo del espectro que va de 1.5 a 5.5 eV.

- Se usó la configuración II que corresponde a un alineamiento del analizador de 0° y del modulador de 45° del elipsómetro espectroscópico.

3.4 EL MODELO GEOMÉTRICO

Una vez realizada la medición elipsométrica y con el objetivo de obtener información de las propiedades ópticas del material es necesario plantear un modelo geométrico en el que se describen las capas involucradas. El modelo geométrico utilizado para todos los recubrimientos consiste de:

- a) Una capa de sustrato de silicio cristalino,
- b) una película delgada del NMT y
- c) una capa de rugosidad, la cual se modela como 50 % del NMT y 50 % de aire utilizando un modelo de medio efectivo de Bruggeman ³⁴.

En la figura 3-1 se observa un diagrama del modelo geométrico propuesto, consta de un sustrato de silicio cristalino, una capa delgada de nitruro metálico de transición NMT y una capa de rugosidad compuesta por 50% de NMT y 50% de vacío.

La figura 3-2 es una imagen muestra, tomada con el microscopio de fuerza atómica (AFM), de la superficie de una de las películas en donde se puede observar que en efecto es importante considerar la capa de rugosidad, del análisis de la superficie en la imagen se puede ver que la aproximación de la capa de rugosidad como incrustaciones semiesféricas de 50% de vacío en semiesferas de 50% del NMT es bastante adecuada. Los detalles sobre la correlación entre las dos mediciones se discutirá más adelante.

Las propiedades ópticas para el silicio cristalino (el sustrato) se toman del banco de datos incluido en el software del elipsómetro y éstas a su vez fueron tomadas del manual: “Handbook of optical constants of solids” de E.D. Palik.

En el caso del modelo de Bruggeman EMA, la fórmula que utiliza el software del elipsómetro para calcular la constante dieléctrica equivalente de la rugosidad es:

$$\epsilon_e = \frac{1}{4} \left(\gamma + \sqrt{\gamma^2 + 8\epsilon_1\epsilon_2} \right)$$

Donde: $\gamma = (3f_1 - 1)\epsilon_1 + (3f_2 - 1)\epsilon_2$, f_1 y f_2 son la fracción en volumen de cada componente (en el modelo usado aquí, 50% de NMT y 50% de vacío) y ϵ_1 y ϵ_2 la constante dieléctrica del NMT y del vacío respectivamente.

L ₂	Rugosidad: 50% de NMT	50% de vacío.
L ₁	Película delgada de nitruro metálico de transición (NMT)	
	Sustrato de silicio cristalino	

Figura 3-1. Esquema del modelo geométrico de capas usado para el modelado de las películas delgadas de los nitruros metálicos. El modelo consta de un sustrato (capa inferior) de silicio cristalino, una capa delgada del nitruro metálico de transición NMT (capa intermedia) y una capa de rugosidad compuesta por 50 % del nitruro metálico y 50 % de vacío (capa superior). L₁ representa el grosor de la película delgada y L₂ el grosor de la rugosidad.

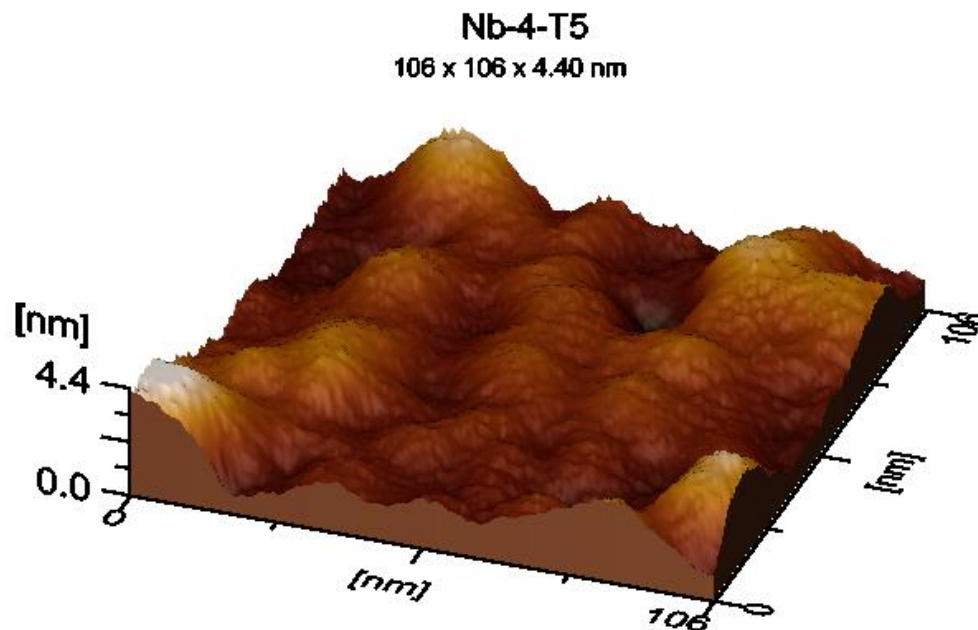


Figura 3-2. Imagen muestra de AFM de la superficie del NbN-4 que justifica por qué se toma la rugosidad en el modelo geométrico como 50% de NMT y 50% de vacío.

3.5 PARAMETRIZACIÓN DE LAS FUNCIONES ÓPTICAS

En el programa del elipsómetro se puede escoger entre varias funciones matemáticas que permiten parametrizar las funciones opto-electrónicas de los materiales haciendo un ajuste de ciertos parámetros de la función, así como de los espesores de las capas asociadas, hasta simular los resultados experimentales del elipsómetro: I_s e I_c . El ajuste del modelo se

realiza a través de un algoritmo de minimización Levenberg-Marquadt, realizando hasta 200 iteraciones o bien hasta que se obtiene un mínimo en el parámetro de mérito, χ^2 ,

$$\text{definido como: } \chi^2 = \min \sum_{i=1}^n \left[\frac{(\Psi_{cal} - \Psi_{esp})_i^2}{\Gamma_{\Psi,i}} + \frac{(\Delta_{cal} - \Delta_{esp})_i^2}{\Gamma_{\Delta,i}} \right]$$

donde el subíndice cal se refiere a la variable calculada teóricamente y el subíndice exp a la variable medida experimentalmente.

En éste caso la función de dispersión utilizada para modelar las propiedades ópticas de los nitruros metálicos de transición es una combinación Drude-Lorentz, o bien un modelo clásico de dispersión. Este modelo contempla la existencia de electrones libres y electrones ligados en el material, por lo que puede simular de manera adecuada las propiedades de los nitruros metálicos, los cuales se distinguen por contener proporciones variadas de enlaces metálicos y covalentes.

Los electrones de los enlaces metálicos darán lugar a una nube electrónica cuya interacción con la radiación electromagnética puede simularse de manera aproximada con el modelo de Drude, mientras que la respuesta dieléctrica de los electrones involucrados en enlaces covalentes, es decir, electrones fuertemente ligados, se simula a través de osciladores armónicos. La frecuencia de oscilación de dichos osciladores corresponde en este caso a transiciones inter e intra banda, las cuales para algunos nitruros han sido estimadas en estudios teóricos, reportándose de dos a tres transiciones, según los autores C. Stamfl et al⁶ y Papaconstantopoulos²⁵.

La función matemática que representa al modelo de Drude-Lorentz contiene cuatro términos:

$$\epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\omega})\omega_k^2}{\omega_t^2 - \omega^2 + i\Gamma_0 \omega} + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma_D \omega} + \sum_{j=1}^2 \frac{f_j \omega_{oj}^2}{\omega_{oj}^2 - \omega^2 + i\gamma_j \omega}$$

El 1^{er} término ϵ_{∞} es para tomar en cuenta a los posibles osciladores de altas frecuencias y dado que en la literatura se reportan transiciones a energías mayores a las modeladas en este trabajo, se dejó como un parámetro libre.

El 2^{do} término $\frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\omega})\omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2 + i\Gamma_0 \omega}$ es de un oscilador amortiguado simple para una

transición inter/intra-banda de frecuencia ω_t y ancho Γ_0 .

El 3^{er} término $\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma_D \omega}$ es para electrones libres, de acuerdo al modelo de Drude.

Y el 4^{to} término $\sum_{j=1}^2 \frac{f_j \omega_{oj}^2}{\omega_{oj}^2 - \omega^2 + i\gamma_j \omega}$ considera dos osciladores, es decir, dos

transiciones inter/intra-banda, cada uno con frecuencia natural de oscilación propia y cuyo coeficiente de amortiguamiento γ_j determina el ancho del pico de absorción.

Como una de las dificultades que se tienen en elipsometría es encontrar los parámetros adecuados con los cuales modelar las películas, se hicieron varias pruebas de modelado con varias combinaciones (dos o tres osciladores). Con base en los resultados se optó por usar el término que usa tres transiciones interbanda (incluido el electrón libre), es decir, los cuatro términos del modelo porque:

- a) es el que da resultados más parecidos a los reportados en la literatura especializada
- b) además de obtenerse resultados más uniformes entre las versiones 0 y 4 de cada película (ver la tabla 4-1) y
- c) porque el parámetro de espesor de la rugosidad de las películas obtenidas mediante AFM con el espesor de la rugosidad obtenido por elipsometría muestra una buena concordancia (ver la tabla 5-13).

De esta forma puede observarse que los parámetros libres de este modelo son 14 términos entre los que se incluyen: ϵ_∞ , ϵ_s , ω_t , Γ_0 , ω_p , Γ_d , $\omega_j(j=1,2)$, $\gamma_j(j=1,2)$, $f_j(j=1,2)$ el grosor de la película y de la capa de rugosidad. Sin embargo, dado que las variables experimentales son I_s e I_c para cada longitud de onda y ángulo, hay suficiente información experimental para lograr una solución única al sistema. Los supuestos que se han hecho para este modelo, es que la interfase película-sustrato es paralela y uniforme, esto porque el silicio utilizado como sustrato tiene rugosidades menores a 2 nm. Mientras que la superficie de la película presenta una rugosidad mayor, la cual afecta la reflectancia y por lo tanto es importante considerar dicha capa.

3.6 IMÁGENES DEL MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA (AFM) DE LAS PELÍCULAS DE NMT.

Un complemento del estudio de las propiedades ópticas mediante medidas elipsométricas de las películas delgadas de NMT fueron las imágenes que se tomaron de las mismas mediante el microscopio de fuerza atómica (AFM), este estudio permitió comparar las rugosidades obtenidas mediante elipsometría con las obtenidas mediante AFM. En este caso se usó el AFM marca Jeol modelo JSPM-4210.

El microscopio fue operado en su modo de tapping también conocido como contacto intermitente.

Las puntas de contacto intermitente usadas fueron del modelo NSC12 marca μ masch. El equipo permite elegir el tamaño del área barrida por la punta, además adecua de manera automática el voltaje que se usará y sólo si se analizaran conductores es que éste voltaje se variaría manualmente. Una vez que el AFM ha tomado los datos de la muestra, la imagen se procesa mediante un programa incluido en el equipo conocido como WinSPM system.

Previo al barrido de cada película de NMT se hicieron pruebas para comparar resultados y analizar la constancia y confiabilidad de los resultados. En este caso se escaneó para una misma película de CrN-0 áreas iguales de $1.97 \mu\text{m} \times 1.97 \mu\text{m}$ en cuatro lugares distintos de la superficie de la película.

Finalmente para cada una de las películas de NMT, en sus dos versiones (0 y 4), áreas de $1.97 \mu\text{m} \times 1.97 \mu\text{m}$ y tomar los datos de rugosidad proporcionados por el análisis para compararlos con los obtenidos por elipsometría elipsométrica.

4 RESULTADOS

4.1 INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se presentan y describen los resultados de la caracterización elipsométrica realizada sobre las películas de nitruros de metales de transición (NMT), cada una de las cinco películas de NMT (TiN, ZrN, NbN, TaN y CrN) se depositaron bajo dos condiciones diferente que denominaremos NMT-0 y NMT-4

4.2 LOS AJUSTES DE ESPECTROS ELIPSOMÉTRICOS.

Los siguientes espectros elipsométricos muestran las medidas experimentales y los ajustes respectivos de las diez películas de NMT utilizando el modelo geométrico esbozado en la figura 3-1. Los espectros se presentan en términos de I_s e I_c , ya que estos parámetros son los que mide el elipsómetro y ajusta el software del mismo. En estos espectros los cuadros representan los valores de I_s (eje vertical izquierdo) y los triángulos los valores de I_c (eje vertical derecho), los símbolos huecos corresponden a ángulos de incidencia de 70° y los rellenos a 60° y el resultado del ajuste son las líneas continuas que unen los símbolos.

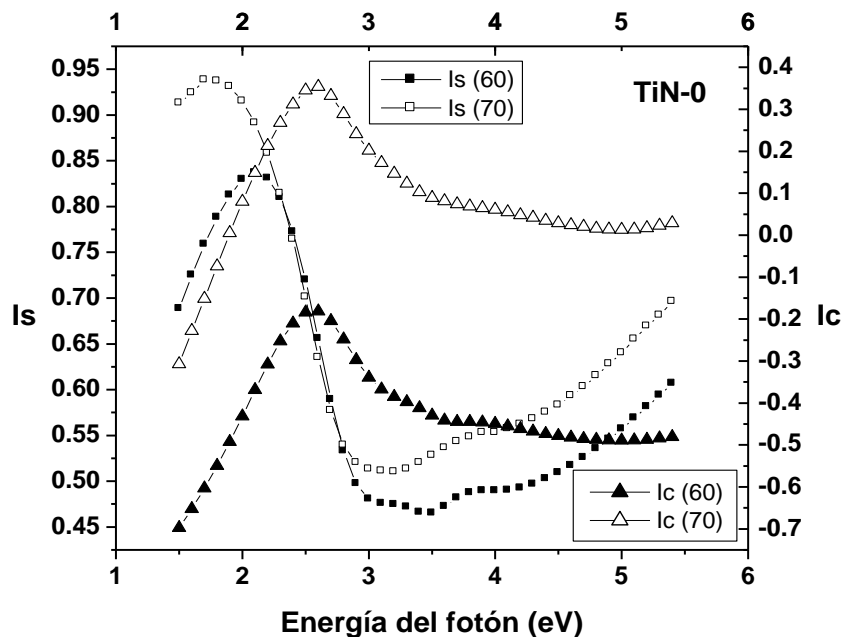


Figura 4-1. Valores de I_s (cuadros) e I_c (triángulos) para el Nitruro de Titanio cero. Existen dos espectros de cada parámetro una para la medida de 60° y otra para 70° . Para esta película el valor de χ^2 cuadrada es: $\chi^2 = 0.16$.

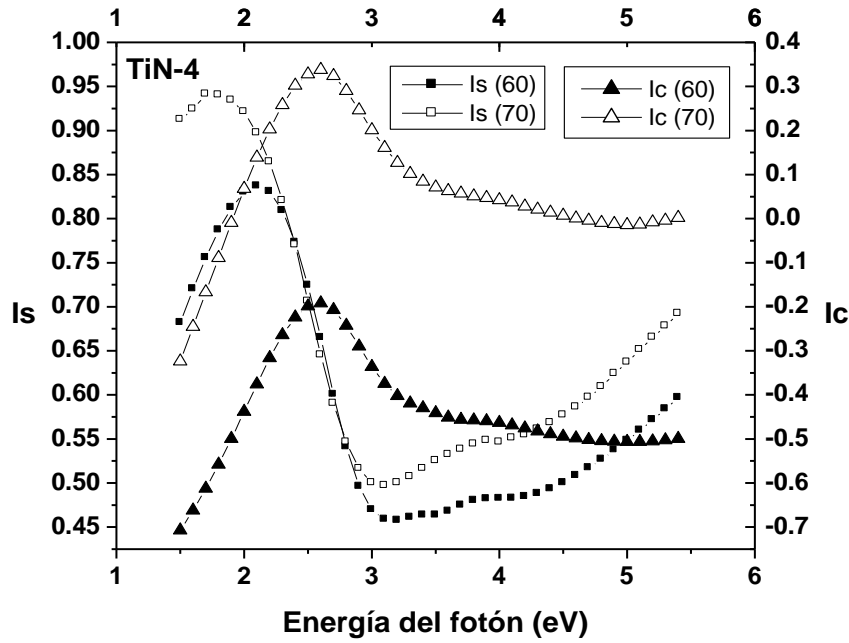
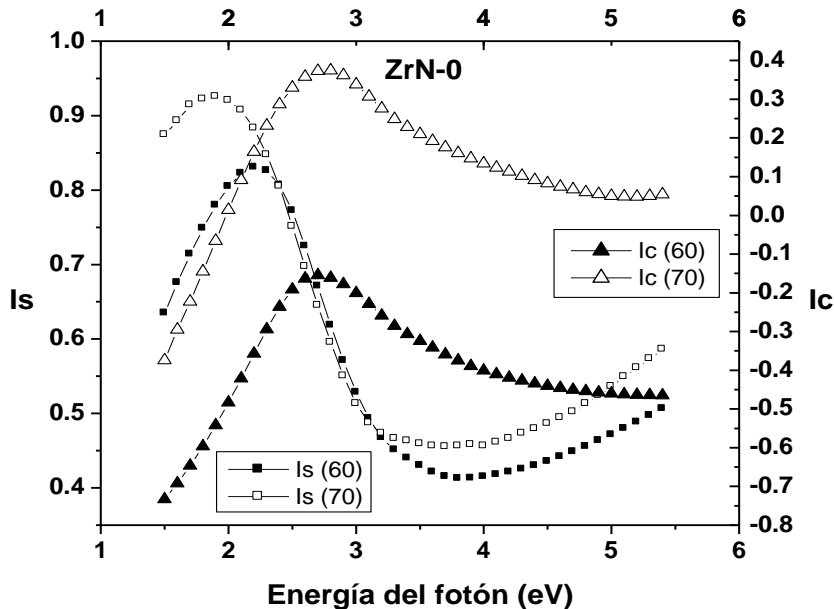


Figura 4-2. Valores de I_s (cuadros) e I_c (triángulos) para el Nitruro de Titanio cuatro. Existen dos espectros de cada parámetro una para la medida de 60° y otra para 70° . Para esta película el valor de χ^2 cuadrada es: $\chi^2 = 0.11$.

Las figuras 4-1 y 4-2 corresponden a películas de nitruro de titanio en las dos condiciones de depósito, TiN-0 y TiN-4, respectivamente. Ambas señales, I_s e I_c presentan un máximo entre los 2 y 3 eV. Puede observarse que existe semejanza en forma y en valores entre las variables I_s e I_c de ambas películas, lo cual puede tomarse como una indicación de que no hay muchas diferencias en las propiedades ópticas y los espesores correspondientes.

Figura 4-3. Valores de I_s (cuadros) e I_c (triángulos) para el Nitruro de Zirconio cero. Existen dos espectros de cada parámetro una para la medida de 60° y otra para 70° . Para esta película el valor de χ^2 cuadrada es: $\chi^2 = 0.14$.



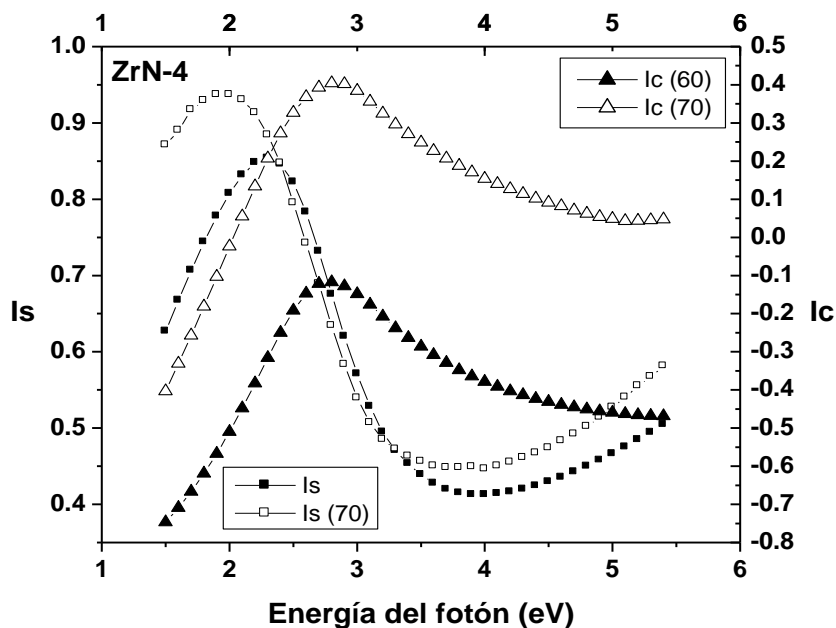


Figura 4-4. Valores de I_s (cuadrados) e I_c (triángulos) para el Nitruro de Zirconio cuatro. Existen dos espectros de cada parámetro una para la medida de 60° y otra para 70°. Para esta película el valor de χ^2 es: $\chi^2 = 0.11$.

Las figuras 4-3 y 4-4 corresponden al ZrN 0 y ZrN 4, respectivamente. También puede observarse de las figuras que existe semejanza en forma y valores en las variables I_s e I_c de las películas delgadas de NbN-0 y NbN-4 y a su vez son similares a las de TiN.

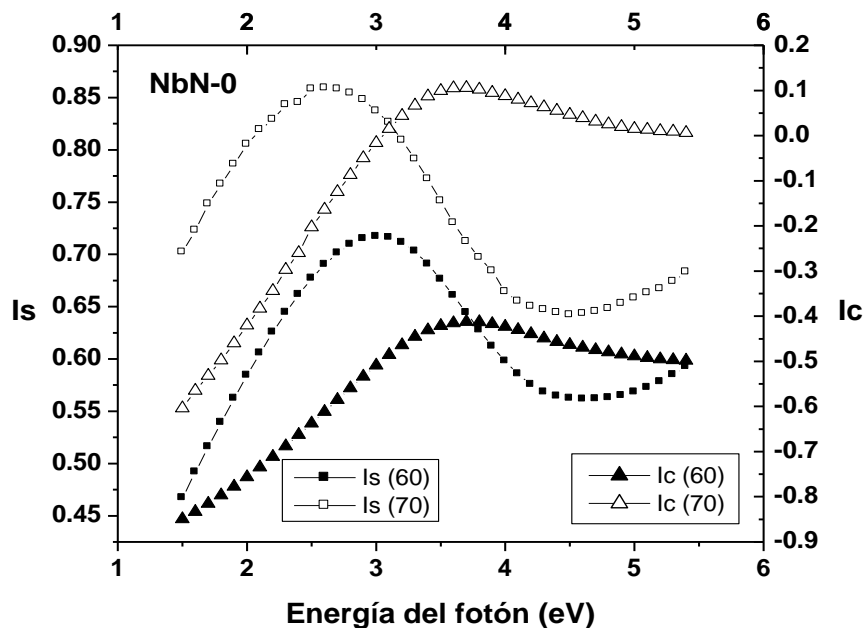


Figura 4-5. Valores de I_s (cuadrados) e I_c (triángulos) para el Nitruro de Niobio cero. Existen dos espectros de cada parámetro una para la medida de 60° y otra para 70°. Para esta película el valor de χ^2 es: $\chi^2 = 0.18$.

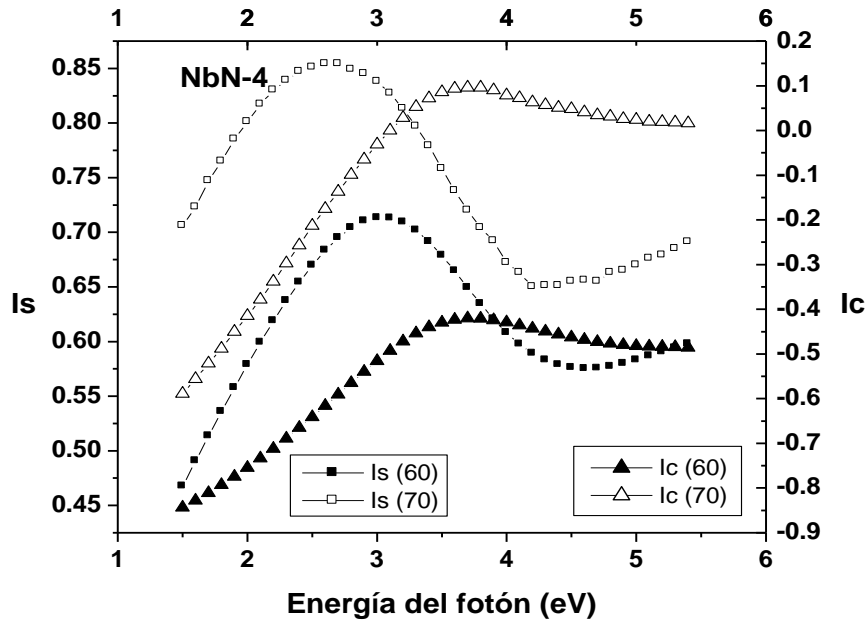


Figura 4-6. Valores de I_s (cuadrados) e I_c (triángulos) para el Nitruro de Niobio cuatro. Existen dos espectros de cada parámetro una para la medida de 60° y otra para 70° . Para esta película el valor de ji cuadrada es: $\chi^2 = 0.26$.

Las figuras 4-5 y 4-6 muestran los resultados del ajuste de las películas NbN-0 y NbN-4, respectivamente. Nuevamente puede observarse semejanzas entre ambas condiciones de depósito, pero al compararse con el TiN y el ZrN se observa que el máximo en ambas señales ha sido desplazado hacia mayores valores de energía y de hecho para I_c es apenas perceptible.

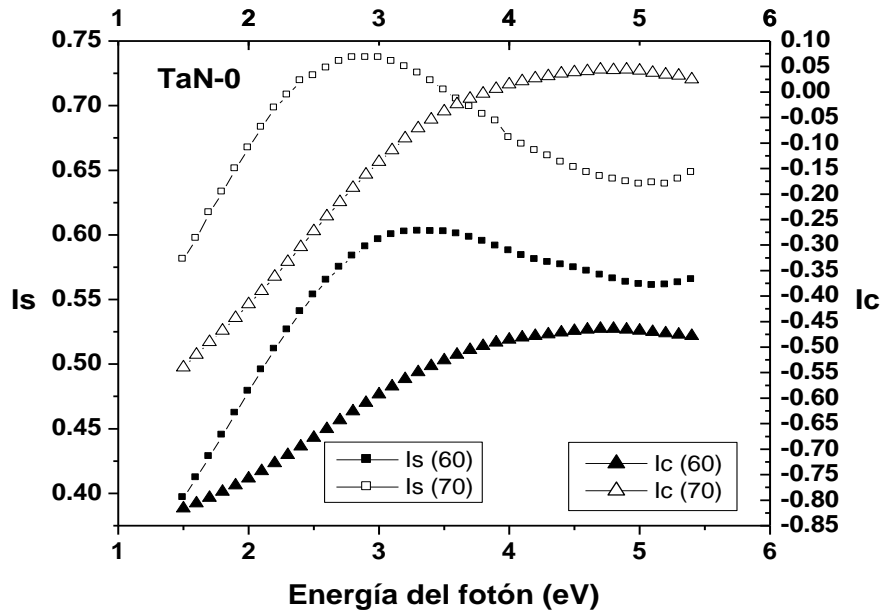


Figura 4-7. Valores de I_s (cuadrados) e I_c (triángulos) para el Nitruro de Tantalio cero. Existen dos espectros de cada parámetro una para la medida de 60° y otra para 70° . Para esta película el valor de ji cuadrada es: $\chi^2 = 0.09$.

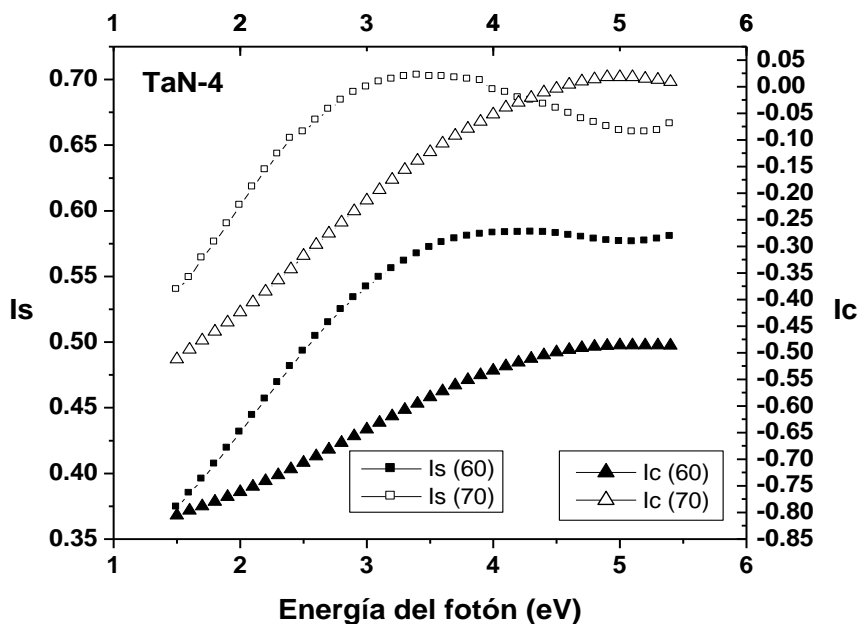


Figura 4-8. Valores de I_s (cuadros) e I_c (triángulos) para el Nitruro de Tantalio cuatro. Existen dos espectros de cada parámetro una para la medida de 60° y otra para 70° . Para esta película el valor de ji cuadrada es: $\chi^2 = 0.09$.

Las figuras 4-7 y 4-8 representan a las películas de TaN-0 y TaN-4, cuyos máximos aparecen aún a mayores energías y no se distingue claramente un máximo para la señal de I_c .

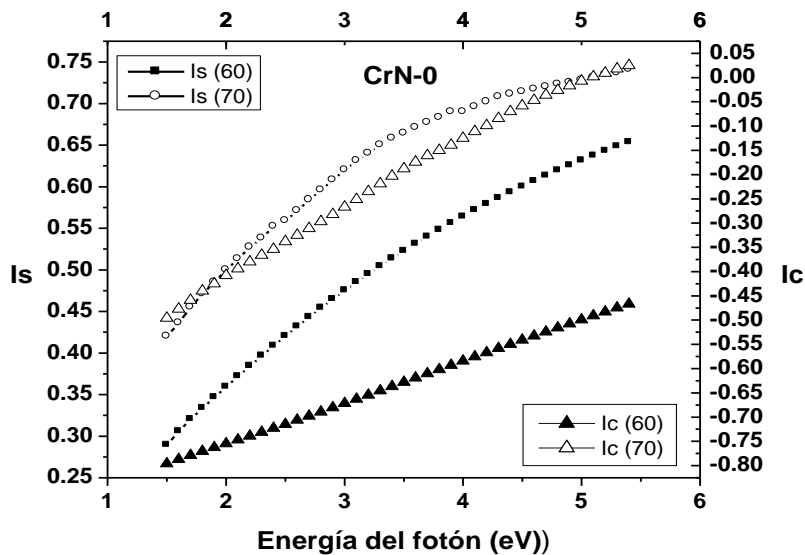


Figura 4-9. Valores de I_s (cuadros) e I_c (triángulos) para el Nitruro de Cromo cero. Existen dos espectros de cada parámetro una para la medida de 60° y otra para 70° . Para esta película el valor de ji cuadrada es: $\chi^2 = 0.11$.

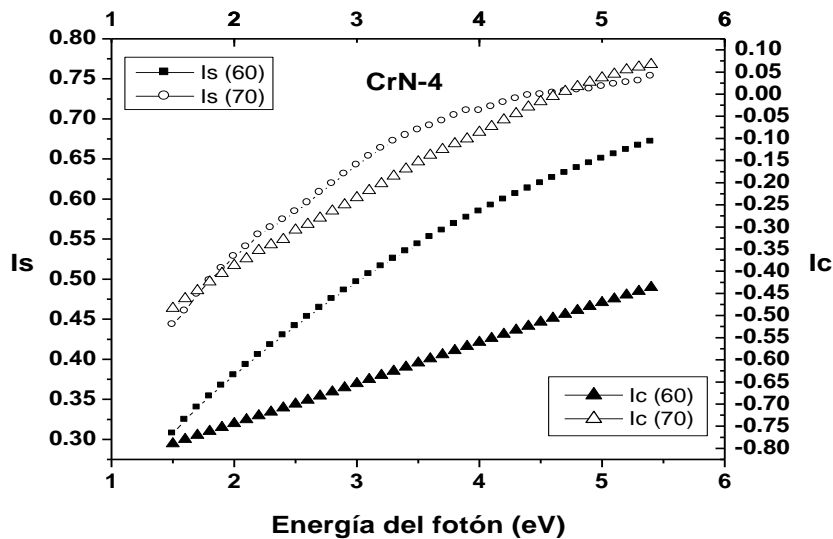


Figura 4-10. Valores de I_s (cuadros) e I_c (triángulos) para el Nitruro de Cromo cuatro. Existen dos espectros de cada parámetro una para la medida de 60° y otra para 70° . Para esta película el valor de $\chi^2 = 0.17$

Finalmente, las figuras 4-9 y 4-10 presentan los resultados de las películas de CrN-0 y CrN-4. Los espectros son muy semejantes entre sí, pero son las menos parecidas a las de los otros NMT.

Es importante observar en los espectros de I_s e I_c que los datos experimentales (los puntos) coinciden muy bien con el ajuste que realiza el programa (la línea continua) y esto lo corroboran los valores generalmente pequeños del parámetro de mérito, χ^2 anotados en el texto al pie de los espectros y resumidos en la tabla 4-1. Sin tratar de dar ninguna explicación en este momento, puede observarse una correlación entre la forma de la línea de los espectros y la posición en la tabla periódica de los metales que componen al nitruro. Por ejemplo, para TiN y ZrN que presentan espectros casi idénticos sus metales asociados están en la familia 4b, a su vez, el Nb y Ta están en la siguiente familia (5b) y los espectros de NbN y TaN son muy similares, mientras que para el Cr que se encuentra en la familia 6b, el espectro obtenido de CrN es muy diferente a los anteriores.

4.3 LOS PARÁMETROS ÓPTICOS Y ELÉCTRICOS.

Una vez adquiridos los datos elipsométricos I_s e I_c y obteniéndose un buen ajuste (χ^2 pequeñas) de las mediciones, a partir del modelo geométrico (figura 3-1), el siguiente paso es el análisis de las propiedades ópticas de los NMT obtenidas a partir del modelado con la función de dispersión Drude-Lorentz.

La tabla 4-1 muestra un resumen de los parámetros obtenidos, se puede observar que para la gran mayoría de los parámetros, los límites de confianza tienen valores pequeños comparados con los valores del parámetro. En la última fila se puede observar que χ^2 (el valor de la bondad de ajuste) es pequeña y que hay cierta concordancia en los valores, observándose valores muy similares para las muestras depositadas en ambas condiciones donde gráficamente habíamos observado que las diferencias en los espectros de I_s e I_c eran mínimas.

Otro resultado importante para análisis, es el de la frecuencia del plasmón apantallado (ω_{ps}), un valor diferente de cero implica la presencia de electrones libres en el NMT, lo que a su vez significa un comportamiento metálico del nitruro, una frecuencia del plasma igual a cero nos indica la ausencia de electrones libres, es decir, un comportamiento dieléctrico del nitruro. En los espectros de la función dieléctrica (ϵ), la frecuencia de plasmón apantallado corresponde al valor en que ϵ real cruza por cero.

Nitruro Metálico:→		TiN 0	TiN 4	ZrN 0	ZrN 4	NbN 0	NbN 4	TaN 0	TaN 4	CrN 0	CrN 4
1	L1 grosor [Å]	1104.7± 12.9	1760.1± 44.1	2015.6± 76.1	2178.7± 119.1	611.1± 20.3	1157.5± 539.4	588.2± 18.5	922.6± 83.5	763.2± 38.0	739.1± 46.1
2	L2 grosor [Å]	67.7±4. 2	96.1± 3.7	55.9± 4.7	40.6± 4.0	20.9± 4.4	121.0± 9.1	64.6± 6.4	85.1± 10.2	57.6± 8.6	52.5± 10.3
3	ε^∞	2.31± 0.07	3.42± 0.17	2.69± 0.13	2.55± 0.10	1.93± 0.19	0.52± 0.41	2.82± 0.32	3.71± 0.36	1.70± 0.24	1.32± 0.26
4	ε_s	8.40± 0.16	9.65± 0.14	7.96± 0.12	7.39± 0.10	7.38± 0.17	9.89± 0.89	7.79± 0.46	7.35± 0.72	6.31± 0.74	4.15± 0.47
5	ω_t	6.09± 0.04	6.00± 0.03	6.81± 0.12	6.60± 0.09	6.53± 0.11	7.91± 0.46	7.11± 0.17	6.72± 0.13	7.16± 0.24	7.30± 0.34
6	ω_p	7.58± 0.07	8.37± 0.08	4.83± 0.39	5.29± 0.31	8.39± 0.42	11.52± 0.90	3.37± 0.22	10.03± 0.88	-	-
7	Γ_o	3.620± 0.09	2.43± 0.14	4.34± 0.13	4.22± 0.10	4.96± 0.27	3.81± 0.70	3.58± 0.32	1.69± 0.22	6.03± 0.95	4.89± 1.01
8	Γ_d	0.52± 0.01	0.47± 0.01	0.01± 0.15	0.02± 0.12	0.99± 0.14	1.44± 0.25	0.00± 0.13	4.37± 0.81	-	-
9	f_1	0.16± 0.06	0.09± 0.02	31.25± 6.39	23.01± 4.61	11.67± 2.79	16.69± 4.45	16.09± 2.00	1.18± 0.31	6.71± 1.02	6.04± 1.29
10	ω_{o1}	3.78± 0.05	2.30± 0.02	0.99± 0.05	1.05± 0.04	1.54± 0.09	1.79± 0.03	1.87± 0.04	2.33± 0.06	1.58± 0.05	1.58± 0.06
11	γ_1	0.67± 0.13	0.51± 0.09	0.91± 0.03	0.90± 0.02	1.87± 0.18	1.79± 0.13	2.36± 0.12	1.46± 0.19	1.29± 0.10	1.26± 0.12
12	f_2	0.06± 0.03	0.56± 0.05	0.06± 0.02	0.04± 0.02	0.49± 0.31	2.22± 0.68	28.70± 4.41	16.32± 1.87	14.37± 1.23	16.41± 1.42
13	ω_{o2}	3.46± 0.02	3.67± 0.01	3.64± 0.04	3.64± 0.04	2.13± 0.24	5.62± 0.17	1.98± 0.16	3.60± 0.18	3.56± 0.13	3.69± 0.17
14	γ_2	0.33± 0.09	1.15± 0.06	0.81± 0.18	0.85± 0.20	1.48± 0.41	1.48± 0.34	5.55± 0.72	7.30± 0.87	5.21± 0.42	6.22± 0.56
15	X^2	0.16	0.11	0.14	0.11	0.18	0.26	0.09	0.09	0.11	0.17

Tabla 4-1. Muestra los resultados agrupados del ajuste de las variables de los NMT, grosor de la película (L1), grosor de la rugosidad (L2), frecuencia del plasmón no apantallado (ω_p), coeficiente de amortiguamiento (Γ_o), osciladores de alta frecuencia, y bondad de ajuste (X^2).

El modelo simula valores de la función dieléctrica compleja (ϵ_r y ϵ_i) que más se ajusta a los datos experimentales y a partir de estos datos pueden calcularse otras propiedades como el índice de refracción complejo (n y k) y el programa puede dar los resultados de las dos formas de acuerdo a las necesidades de la investigación.

4.3.1 Espectros de función dieléctrica compleja vs energía del fotón.

A continuación se presentan en forma de espectro elipsométricos los resultados de la función dieléctrica tanto real (ϵ_r , eje vertical izquierdo) como imaginaria (ϵ_i , eje vertical derecho) graficados contra la energía del fotón (eje horizontal) en el intervalo de 1.5 eV (medida inicial) a 5.5 eV (medida final). Los cuadrados corresponden a ϵ_r y los triángulos a ϵ_i , las figuras huecas (cuadros y triángulos) son de la versión 0 y las rellenas la versión 4. Para facilitar la presentación de los datos se simboliza la parte real de la constante dieléctrica para la versión 0 del NMT por ϵ_{r0} , y la parte imaginaria por ϵ_{i0} . Para la versión 4 los símbolos respectivos son ϵ_{r4} y ϵ_{i4} . La energía del fotón se expresa en eV. El símbolo ω_p representa la frecuencia del plasmón sin apantallamiento, mientras que en el espectro se observa el ω_{ps} apantallado como el valor de energía del fotón en eV para el cual ϵ_r es igual a cero.

Los espectros se presentan por familias de la tabla periódica, es decir, primero TiN y ZrN, luego NbN y TaN y por último CrN.

Para las dos películas de TiN (figura 4-11) la ϵ_r empieza con valores negativos ($\epsilon_{r0} = -13.6$ y $\epsilon_{r4} = -17.4$) aumentando constantemente hasta alcanzar un máximo ($\epsilon_{r0} = 6$ a 4.5 eV y $\epsilon_{r4} = 9.4$ a 4.9eV), al final del intervalo desciende ligeramente ($\epsilon_{r0} = 3.7$ y $\epsilon_{r4} = 6.7$ a 5.5 eV). Los valores de ϵ_r son muy semejantes para las dos películas entre 1.5 eV y 3.4 eV a partir de este valor y hasta el final del intervalo, los valores se separan. Entre 3.5 eV y 4.5 eV el espectro sufre una deformación disminuyendo la pendiente para luego recobrarla.

Hasta 2.4 eV $\epsilon_{r0} > \epsilon_{r4}$, después de 2.4 eV los valores se invierten $\epsilon_{r0} < \epsilon_{r4}$.

La ϵ_i para las dos películas también tiene valores parecidos sobre todo en el intervalo de 1.5 eV a 4.5 eV, a partir de 4.5 eV y hasta 5.5 eV los valores se separan aunque los espectros conservan una forma semejante. El espectro empieza en valores medios ($\epsilon_{i0} = 8.8$ y $\epsilon_{i4} = 9.6$) descendiendo hasta un mínimo ($\epsilon_{i0} = 3.8$ y $\epsilon_{i4} = 3.9$ a 2.7 eV para las dos películas) que está muy cerca del inicio del intervalo, a partir de este punto los valores aumentan hasta alcanzar valores más altos que los iniciales al final del intervalo ($\epsilon_{i0} = 10.4$ y $\epsilon_{i4} = 14.5$ en

5.5 eV). Entre 3.2 eV y 4 eV el espectro tiene cambios en su pendiente para luego recobrar la forma.

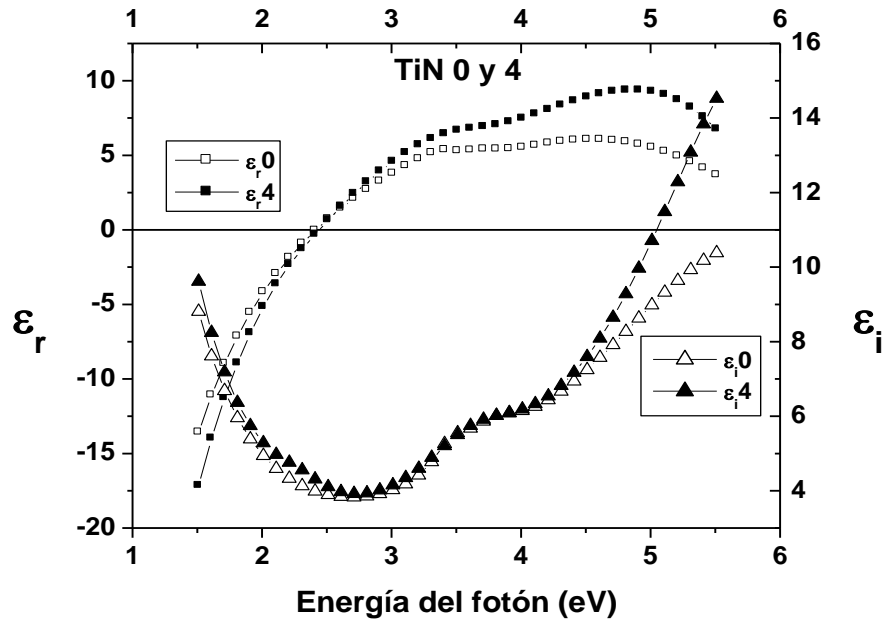


Figura 4-11. Nitruro de Titanio TiN. El espectro muestra los valores de la constante dieléctrica real para TiN0 (cuadro hueco) y para TiN4 (cuadro lleno) así como los valores de la constante dieléctrica imaginaria para TiN0 (triángulo hueco) y para TiN4 (triángulo lleno). El intervalo del espectro va de 1.5 eV a 5.5 eV para la energía del fotón. El valor gráfico de $\omega_{ps} = 2.4$ para las dos películas

En todo el intervalo (1.5 eV a 5.5 eV) $\epsilon_{i0} \leq \epsilon_{i4}$.

El valor de ω_{ps} en ambos casos es 2.4 eV, este valor indica un comportamiento metálico para las dos películas de TiN.

Las dos películas de ZrN son aun más parecidas en forma y valores (figura 4-12). También son más uniformes, no tienen variaciones y presentan las mismas tendencias que las de TiN (figura 4-11), es decir, ϵ_r empieza con valores negativos ($\epsilon_{r0} = -14.1$ y $\epsilon_{r4} = -14.0$) aumentando constantemente hasta alcanzar un máximo ($\epsilon_{r0} = 6.1$ a 5.4 eV y $\epsilon_{r4} = 4.9$ a 4.8 eV), al final del intervalo desciende ligeramente ($\epsilon_{r0} = 5.6$ y $\epsilon_{r4} = 4.6$ a 5.5 eV). Los valores de ϵ_{r0} son mayores que los de ϵ_{r4} en todo el intervalo de medición.

La ϵ_i para las dos películas (figura 4-12) también tiene valores y forma muy semejante. Una diferencia con los espectros de TiN (figura 4-11) es que los valores iniciales son mayores que los finales. El espectro empieza con valores altos ($\epsilon_{i0} = 12.5$ y $\epsilon_{i4} = 11.6$) descendiendo hasta un mínimo ($\epsilon_{i0} = 3.3$ y $\epsilon_{i4} = 3.0$ a 3.0 eV para las dos películas) que está más a la

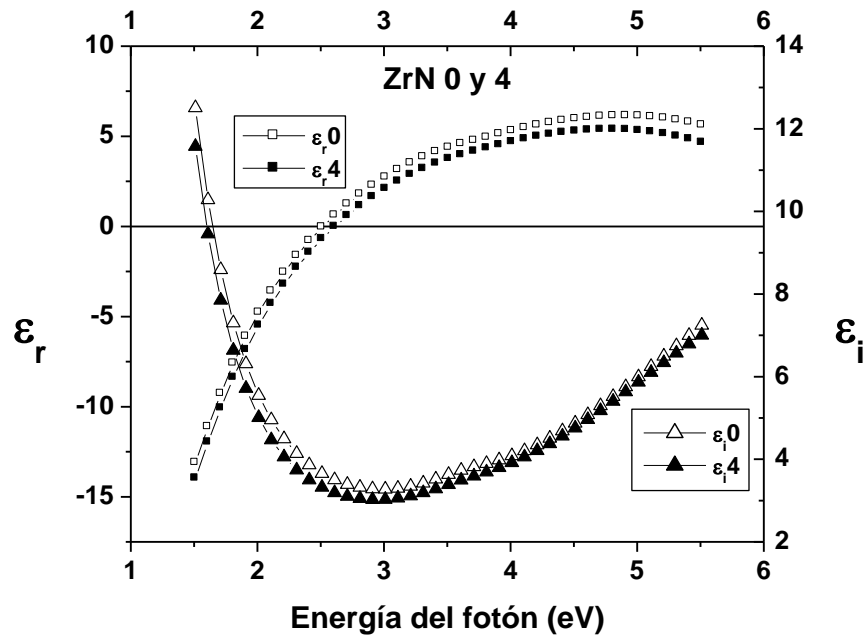


Figura 4-12. Nitruro de Zirconio ZrN. El espectro muestra los valores de la constante dieléctrica real para ZrN0 (cuadro hueco) y para ZrN4 (cuadro lleno) así como los valores de la constante dieléctrica imaginaria para ZrN0 (triángulo hueco) y para ZrN4 (triángulo lleno). El intervalo del espectro va de 1.5 eV a 5.5 eV para la energía del fotón.

mitad del intervalo de medición, después los valores se incrementan sin llegar a alcanzar los valores iniciales ($\epsilon_{i0} = 7.2$ y $\epsilon_{i4} = 7.0$ en 5.5 eV). En todo el intervalo (1.5 eV a 5.5 eV) $\epsilon_{i0} \geq \epsilon_{i4}$.

El valor de ω_{ps0} es 2.5 eV y el de ω_{ps4} es 2.6 eV (los dos valores son muy semejantes al ω_{ps} de 2.4 eV de las dos películas del TiN) los dos valores indican un comportamiento metálico para las dos películas del ZrN.

Para el Nitruro de Niobio NbN (figura 4-13) existe también una muy buena semejanza de valores y formas para las dos películas, incluso los espectros son semejantes a las de ZrN (figura 4-12), es decir, los espectros son uniformes, no presentan deformaciones como las de TiN (figura 4-11), aunque los espectros de estos tres NMT tienen las mismas tendencias. ϵ_r también empieza con valores negativos ($\epsilon_{r0} = -13.3$ y $\epsilon_{r4} = -11.8$), en este punto es donde más se diferencian los valores (ver los cuadros en la figura 4-13), a partir de 2.0 eV los valores se acercan ($\epsilon_{r0} = -9.1$ y $\epsilon_{r4} = -9.2$) y así aumentan hasta alcanzar un máximo ($\epsilon_{r0} = 2.6$ a 4.7 eV y $\epsilon_{r4} = 2.7$ a 4.8eV), al final del intervalo descienden ligeramente (ϵ_{r0} y $\epsilon_{r4} = 1.9$).

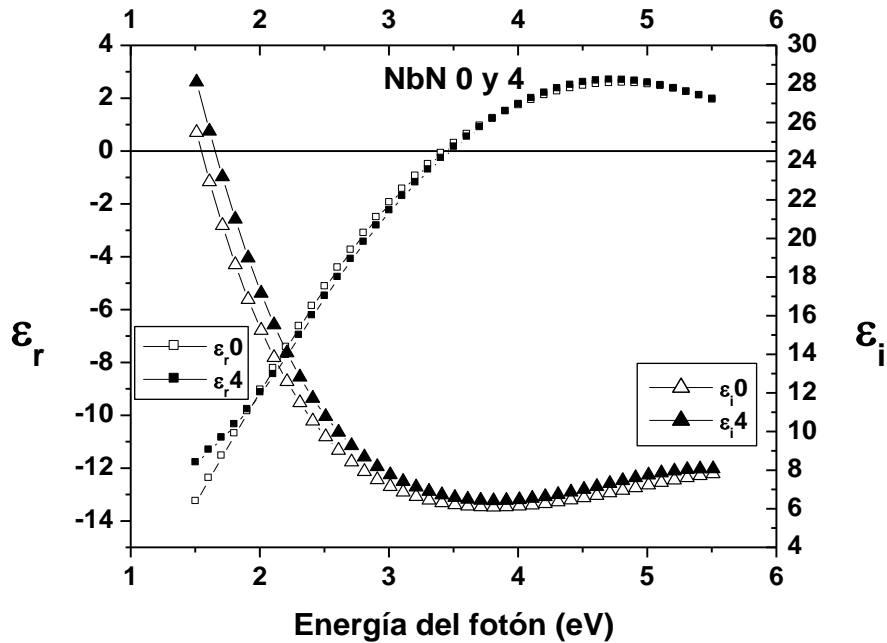


Figura 4-13. Nitruro de Niobio NbN. El espectro muestra los valores de la constante dieléctrica real para NbN0 (cuadro hueco) y para NbN4 (cuadro lleno) así como los valores de la constante dieléctrica imaginaria para NbN0 (triángulo hueco) y para NbN4 (triángulo lleno). El intervalo del espectro va de 1.5 eV a 5.5 eV para la energía del fotón.

La ϵ_i para las dos películas (los triángulos en la figura 4-13) también tiene valores y forma semejante. Una diferencia con los espectros de ZrN (figura 4-12) es que los valores finales de NbN aumentan menos después de alcanzar el mínimo. El espectro empieza con valores altos ($\epsilon_{i0} = 25.5$ y $\epsilon_{i4} = 28.1$) a partir de 3.0 eV la diferencia se cierra ($\epsilon_{i0} = 7.2$ y $\epsilon_{i4} = 7.8$) descendiendo así hasta un mínimo ($\epsilon_{i0} = 6.1$ y $\epsilon_{i4} = 6.4$ a 3.8 eV para las dos películas) para terminar con un incremento leve ($\epsilon_{i0} = 7.8$ y $\epsilon_{i4} = 8.1$). En todo el intervalo (1.5 eV a 5.5 eV) $\epsilon_{i0} \leq \epsilon_{i4}$.

El valor de ω_{ps} es 3.5 eV para las dos películas (valor superior en una unidad a los valores de los NMT anteriores). El valor indica un comportamiento metálico para las dos películas del NbN.

En el Nitruro de Tantalio TaN (figura 4-14) existen diferencias con los 3 NMT anteriores. Primero, las formas y los valores en el espectro difieren entre TaN 0 y TaN 4, después los valores de ϵ_r de las dos películas en lugar de aumentar con la energía del fotón, disminuyen

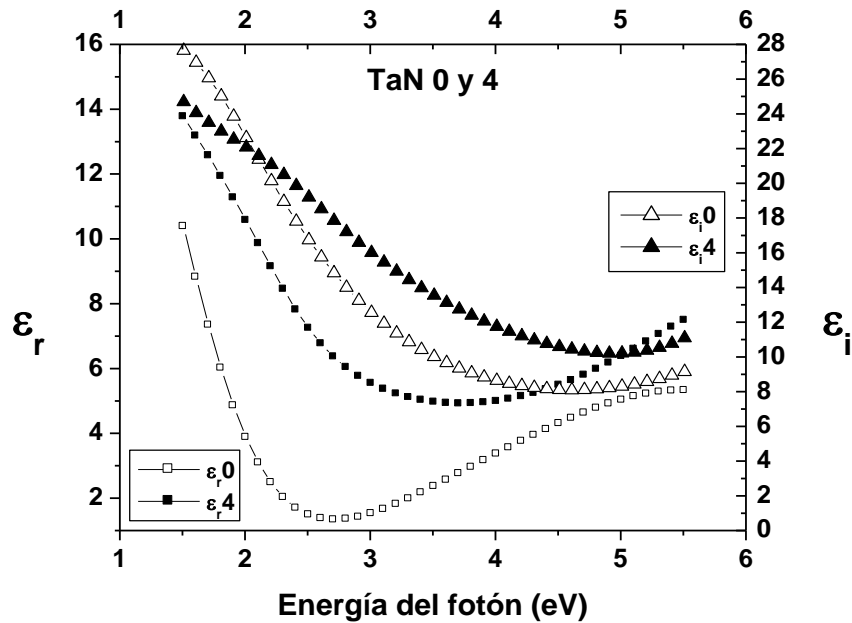


Figura 4-14. Nitruro de Tantalio TaN. El espectro muestra los valores de la constante dieléctrica real para TaN0 (cuadro hueco) y para TaN4 (cuadro lleno) así como los valores de la constante dieléctrica imaginaria para TaN0 (triángulo hueco) y para TaN4 (triángulo lleno). El intervalo del espectro va de 1.5 eV a 5.5 eV para la energía del fotón.

hasta alcanzar un mínimo y terminar en un ligero repunte, es decir, el comportamiento es más parecido a ϵ_i , otra diferencia notable es que para el intervalo de las mediciones (1.5 eV a 5.5 eV) todos los valores de ϵ_r son positivos, por lo tanto, no hay un valor para ω_{ps} apantallada y por lo tanto el comportamiento metálico no es del todo evidente.

Los valores iniciales son: $\epsilon_r0 = 10.4$ y $\epsilon_r4 = 13.8$. El valor mínimo es $\epsilon_r0 = 1.3$ a 2.7 eV y $\epsilon_r4 = 4.9$ en 3.7 eV, cerrando con $\epsilon_r0 = 5.3$ y $\epsilon_r4 = 7.5$ en 5.5 eV.

En todo el intervalo de medición $\epsilon_r0 \leq \epsilon_r4$.

Para ϵ_i el comportamiento es más parecido a los NMT anteriores con la diferencia que el mínimo se alcanza casi al final del intervalo y el repunte es más corto que en los espectros ya vistas.

Los valores iniciales son: $\epsilon_i0 = 27.7$ y $\epsilon_i4 = 24.7$, siendo $\epsilon_i0 \geq \epsilon_i4$, en 2.1 eV hay un cruce de valores ($\epsilon_i0 = 21.6$ y $\epsilon_i4 = 21.4$), a partir de esta energía $\epsilon_i0 \leq \epsilon_i4$. El descenso se hace más rápido para ϵ_i0 que ϵ_i4 , en el mínimo los valores son: $\epsilon_i0 = 8.1$ a 4.6 eV y $\epsilon_i4 = 10.2$ a 4.9 eV, los valores finales son: $\epsilon_i0 = 9.2$ y $\epsilon_i4 = 11.1$.

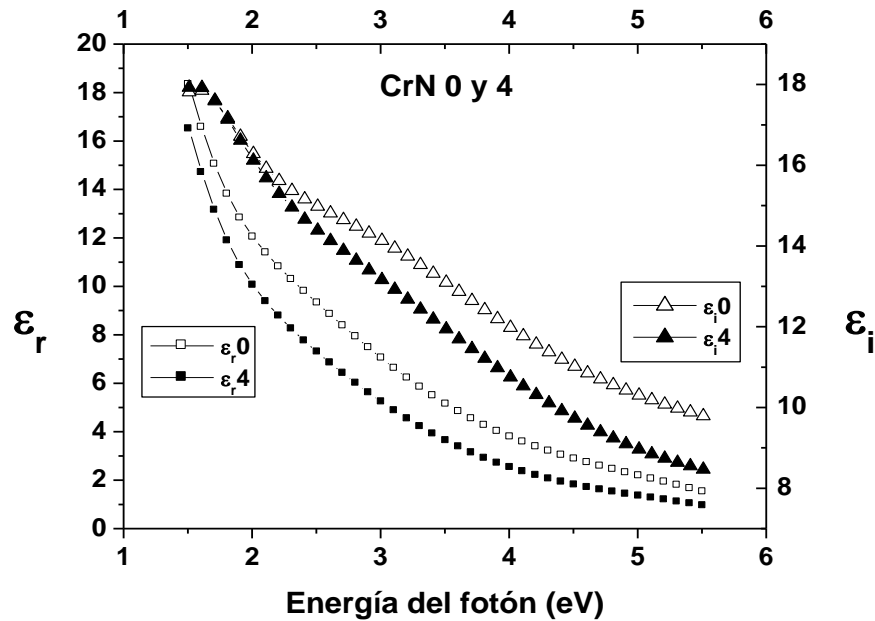


Figura 4-15. Nitruro de Cromo CrN. El espectro muestra los valores de la constante dieléctrica real para CrN0 (cuadro hueco) y para CrN4 (cuadro lleno) así como los valores de la constante dieléctrica imaginaria para CrN0 (triángulo hueco) y para CrN4 (triángulo lleno). El intervalo del espectro va de 1.5 eV a 5.5 eV para la energía del fotón.

El espectro de Nitruro de Cromo CrN (figura 4-15) tiene semejanza con el de TaN en que los valores de las dos películas son diferentes, ϵ_r no presenta valores negativos, por lo tanto no hay valores para ω_{ps} y en que ϵ_r también disminuye. Una diferencia es que no presenta mínimos en ϵ_r ni en ϵ_i , otra es que las formas de las líneas de los espectros de las dos películas son más parecidas que en el TaN (figura 4-14).

Para todo el intervalo $\epsilon_{r0} \geq \epsilon_{r4}$ comenzando con los valores de $\epsilon_{r0} = 18.3$ y $\epsilon_{r4} = 16.5$ y finalizando con $\epsilon_{r0} = 1.5$ y $\epsilon_{r4} = 0.9$.

Los valores de ϵ_i son: $\epsilon_{i0} = 17.8$ y $\epsilon_{i4} = 17.9$, hasta 2 eV los valores son semejantes, después se separan haciéndose $\epsilon_{i0} \geq \epsilon_{i4}$, los valores finales son: $\epsilon_{i0} = 9.8$ y $\epsilon_{i4} = 8.5$.

Si bien los espectros se presentan agrupados de acuerdo a la familia de la tabla periódica en que se encuentra el metal de transición, de acuerdo a los resultados se pueden agrupar los nitruros en dos grupos, a saber, los nitruro donde la constante dieléctrica real se hace cero a cierta energía del fotón, esta energía corresponde a la frecuencia del plasmón apantallado de los electrones libres lo cual significa a su vez un comportamiento metálico del NMT. En

este caso están los nitruros de Titanio, Zirconio y Niobio. El segundo grupo de nitruros es el que, dentro del intervalo de medición presentan sólo valores positivos para la constante dieléctrica real, esto implica comportamiento de semiconductor del NMT. En este caso están los nitruros de Tantalio y de Cromo.

Una característica adicional de estos resultados es que para el primer grupo los valores en los espectros para el NMT 0 y 4 coinciden con bastante cercanía, mientras que para el segundo grupo los valores para cero y cuatro son diferentes en los espectros.

4.3.2 Espectros de índice de refracción y coeficiente de extinción vs. energía del fotón.

Con los valores de la constante dieléctrica el programa calcula tanto el índice de refracción como el coeficiente de extinción, es decir, el índice de refracción complejo usando las siguientes relaciones²⁸:

$$n = \sqrt{\frac{1}{2}[(\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2)^{1/2} + \epsilon_r]}$$

y

$$k = \sqrt{\frac{1}{2}[(\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2)^{1/2} - \epsilon_r]}$$

A partir de los espectros de índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) se puede evaluar el intervalo del espectro en que la película es transparente. En el apéndice se presentan estos espectros para los NMT 0 y 4 ordenadas nuevamente por familia de la tabla periódica del metal de transición correspondiente. El espectro del nitruro de zirconio (figura 6-2) se usará en el respectivo análisis comparativo en el capítulo 5

4.4 Imágenes en Microscopio de fuerza atómica (AFM) de las películas de NMT.

Con el objetivo de contar con otros parámetros que nos permitieran comparar los resultados de espectroscopia elipsométrica, las 10 películas de NMT fueron sometidas a observación mediante el microscopio de fuerza atómica usualmente conocido por sus siglas en inglés AFM con el fin de determinar la rugosidad superficial.

Debido a que las áreas analizadas con el elipsómetro (mm) son muy diferentes a las áreas de análisis con el AFM (nm) se tomaron, con AFM, imágenes de diferentes tamaños, en

diferentes lugares y en diferentes películas para elegir el tamaño de área que conlleve los mejores resultados para comparar con los de elipsometría espectroscópica.

A continuación se presentan las imágenes y los resultados que da el software del AFM en el análisis de las rugosidades para el mismo valor de área de diferente lugar de una misma película de CrN-0, se muestran primero las imágenes para compararlas y después los valores de rugosidad.

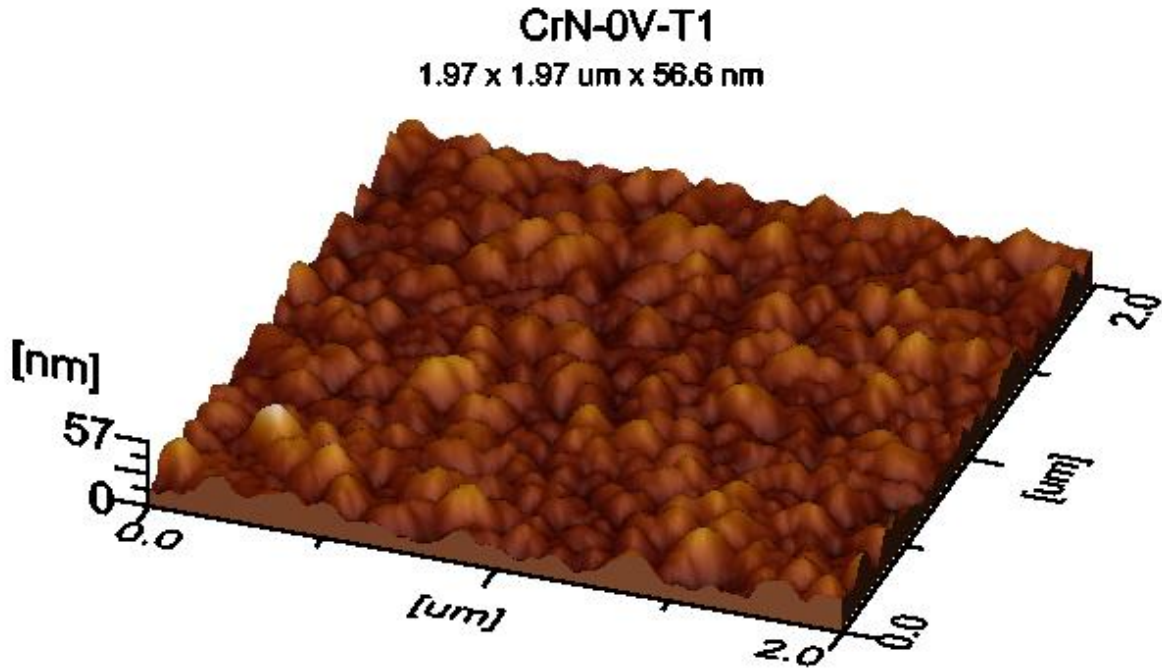


Ilustración 4.1. Imagen de AFM del CrN-0, el área barrida es de 1.97 x 1.97 μm , la altura mayor es de 56.6 nm.

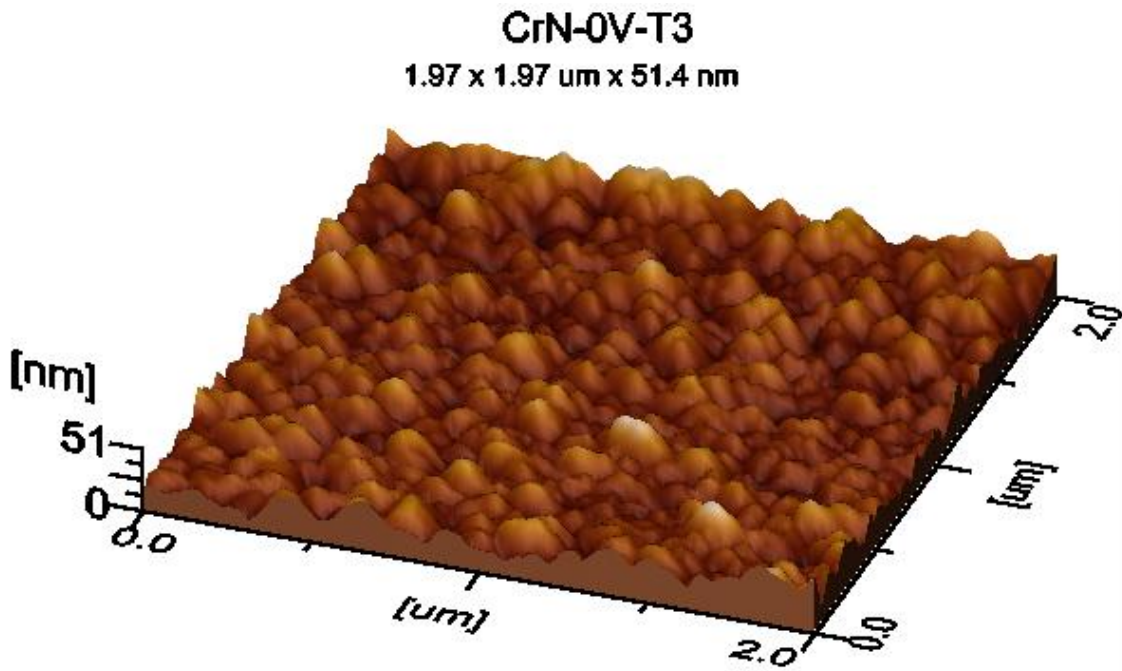


Ilustración 4.2. Imagen de AFM del CrN-0, el área barrida es de 1.97 x 1.97 μm , la altura mayor es de 51.4 nm.

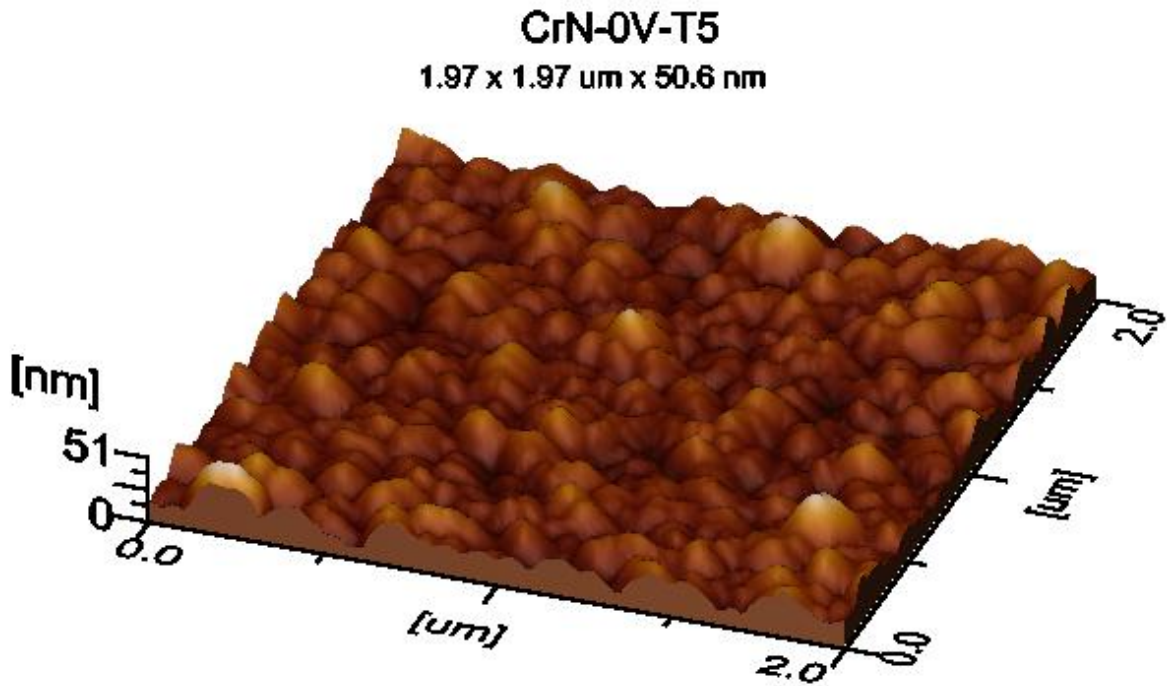


Ilustración 4.3. Imagen de AFM del CrN-0, el área barrida es de 1.97 x 1.97 μm , la altura mayor es de 50.1 nm.

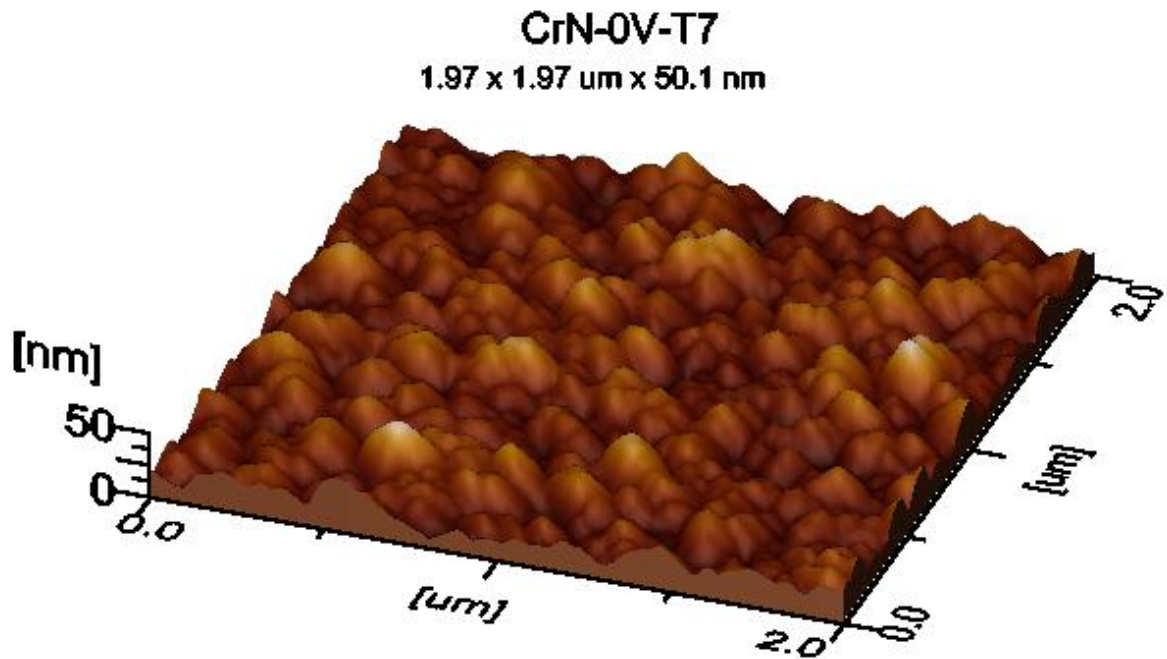


Ilustración 4.4. Imagen de AFM del CrN-0, el área barrida es de 1.97 x 1.97 μm , la altura mayor es de 50.1 nm.

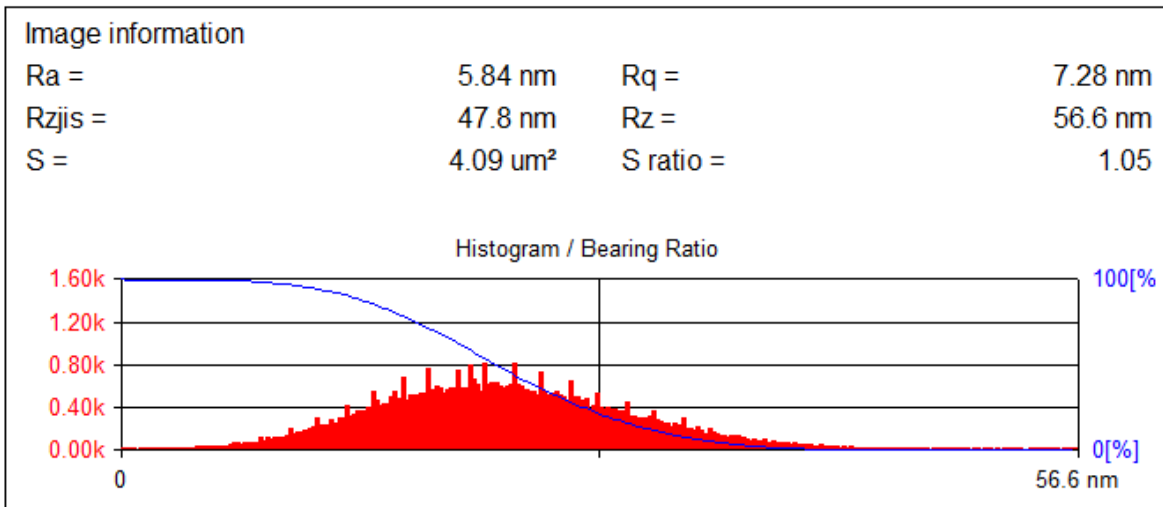


Figura 4-16. Datos de las diferentes rugosidades para la película de CrN-0-T1.

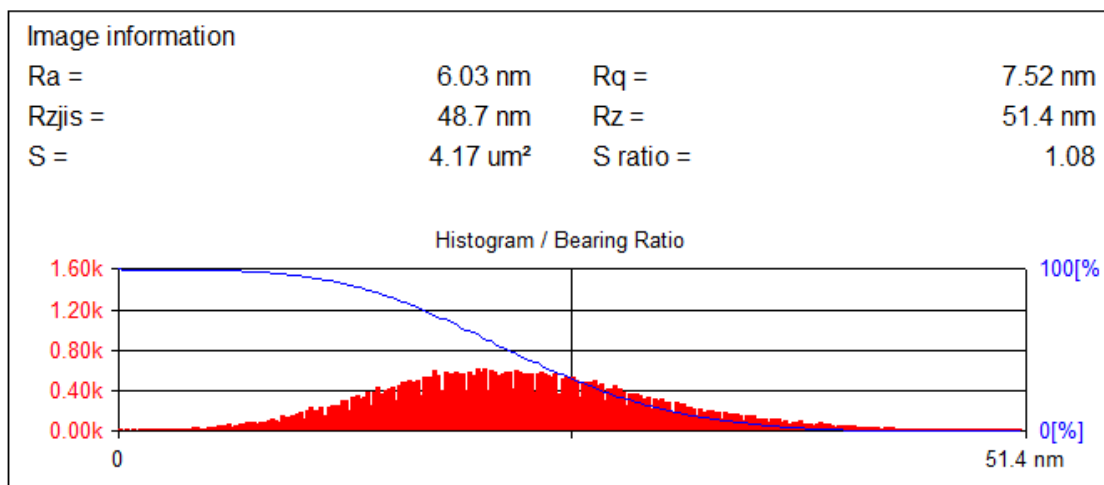


Figura 4-17. Datos de las diferentes rugosidades para la película de CrN-0-T3.

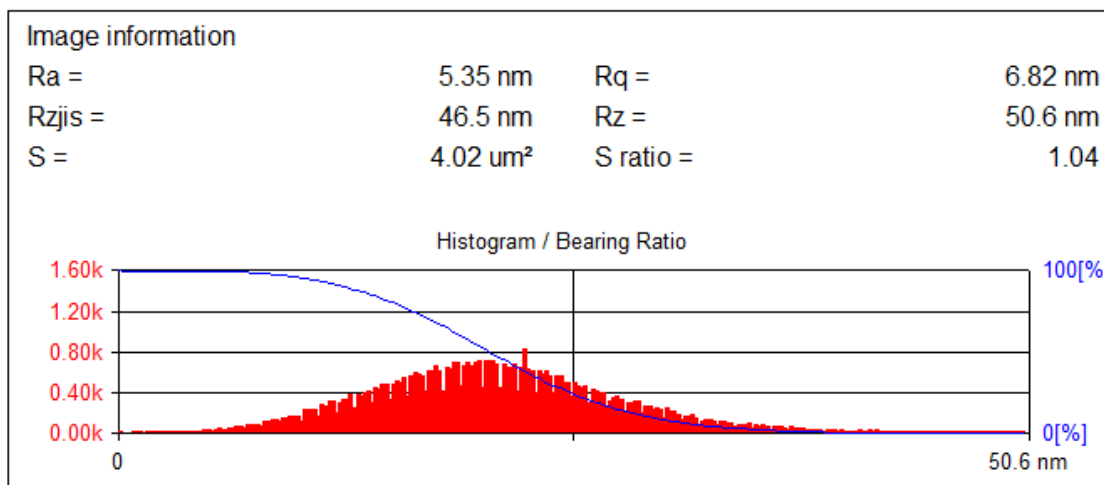


Figura 4-18. Datos de las diferentes rugosidades para la película de CrN-0-T5.

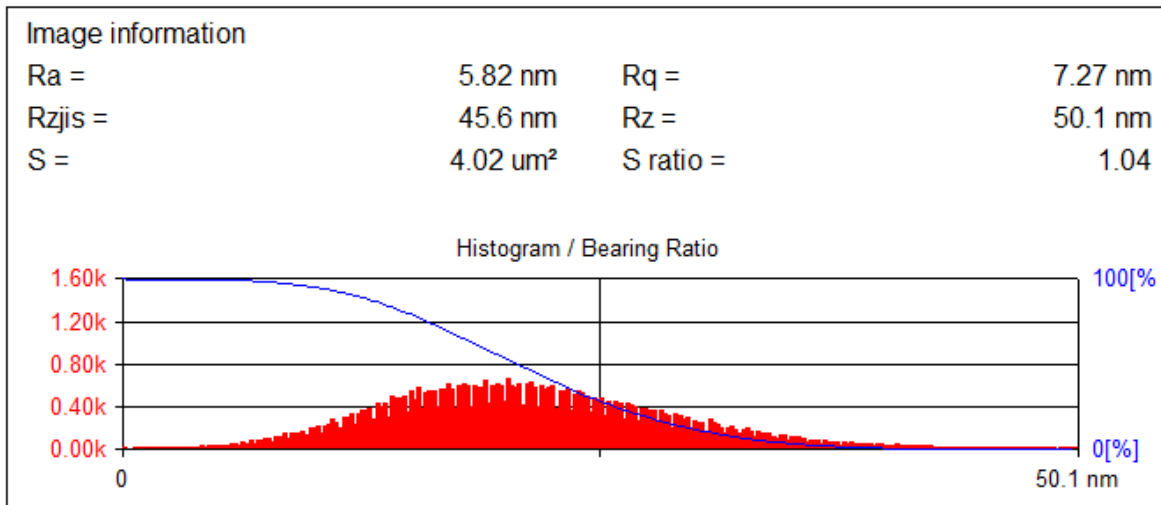


Figura 4-19. Datos de las diferentes rugosidades para la película de CrN-0-T7.

En las figuras 4-21 a 4-24 se puede observar que para la película de CrN-0 las imágenes de AFM dan valores de rugosidad media (R_a) que van de 5.35 nm a 6.03 nm, mientras que los valores de R_q van de 6.82 nm a 7.52 nm y los valores de la altura máxima (R_z) van de 50.6 nm a 50.0 nm. Lo anterior nos da idea de que para una película depositada uniformemente y analizada con AFM en diferentes zonas, los valores de rugosidad pueden variar y sin embargo el intervalo de variación no es muy grande indicando que la muestra es homogénea.

Basados en estos resultados se tomó la decisión de trabajar en el AFM con el área de un cuadrado de $1.97 \mu\text{m} \times 1.97 \mu\text{m}$ de lado con el resto de las películas y usar estos resultados para compararlos con los resultados de rugosidad obtenidos mediante elipsometría espectroscópica.

Se presentan a continuación las imágenes de AFM e inmediatamente el análisis de rugosidad de las películas de NMT para un área de barrido de $1.97 \mu\text{m} \times 1.97 \mu\text{m}$.

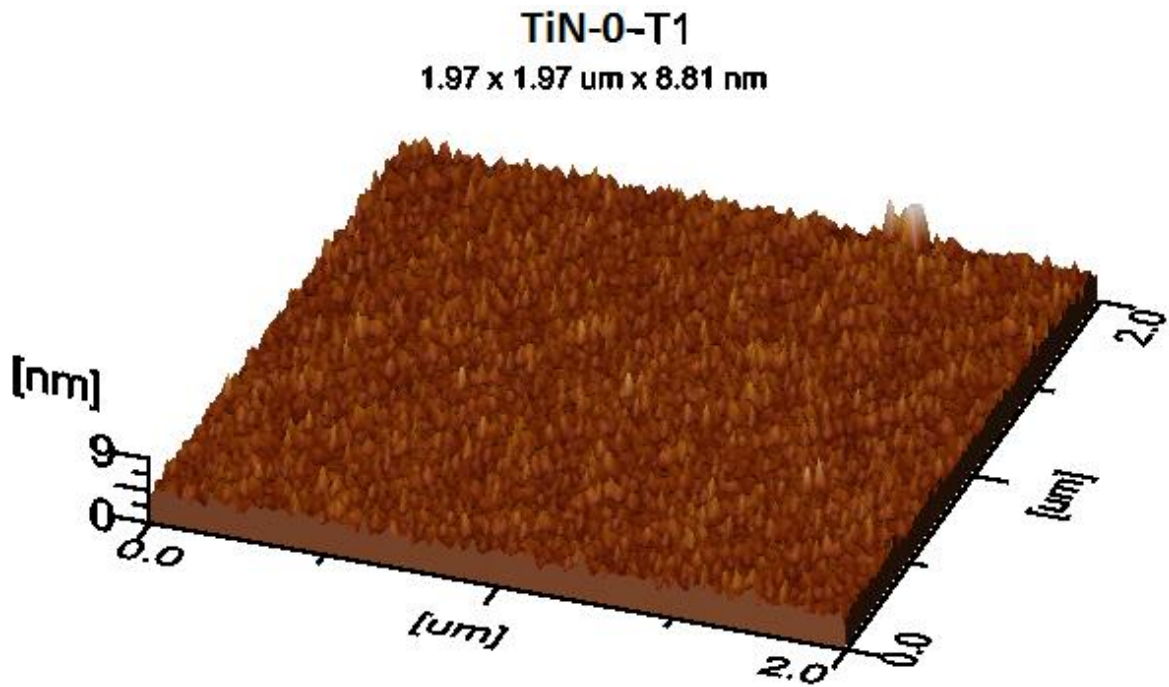


Ilustración 4.5. Imagen de AFM del TiN-0, el área barrida es de 1.97 x 1.97 μm , la altura mayor es de 8.81 nm.

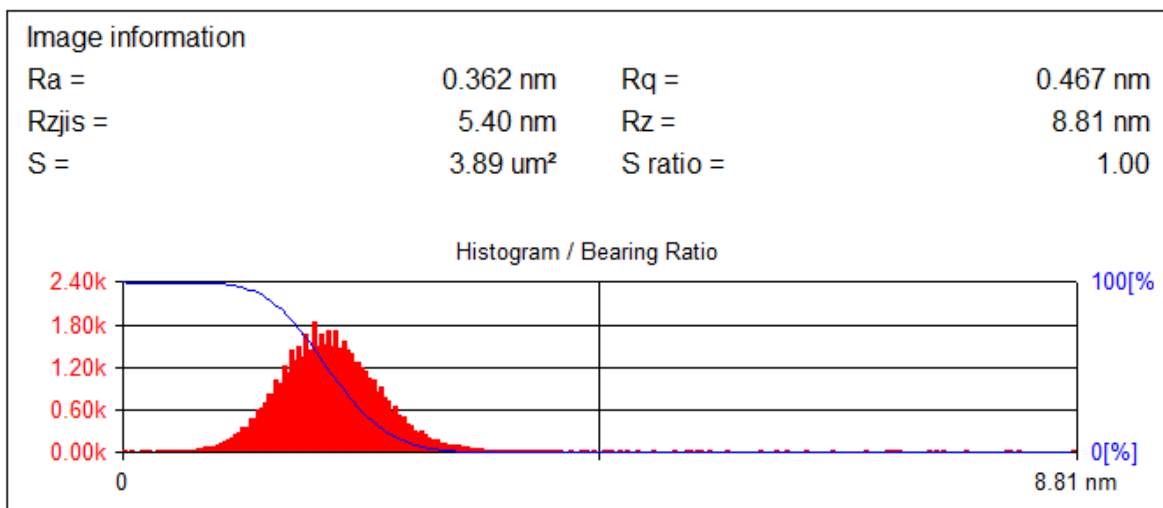


Figura 4-20. Datos de las diferentes rugosidades para la película de TiN-0.

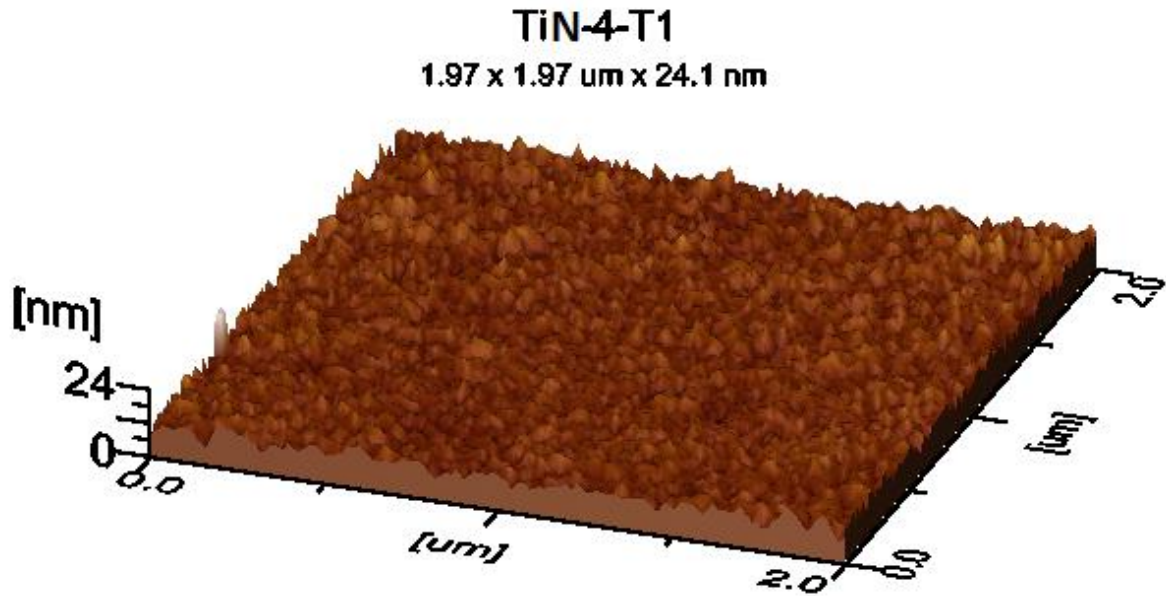


Ilustración 4.6. Imagen de AFM del TiN-4, el área barrida es de 1.97 x 1.97 μm , la altura mayor es de 24.1 nm.

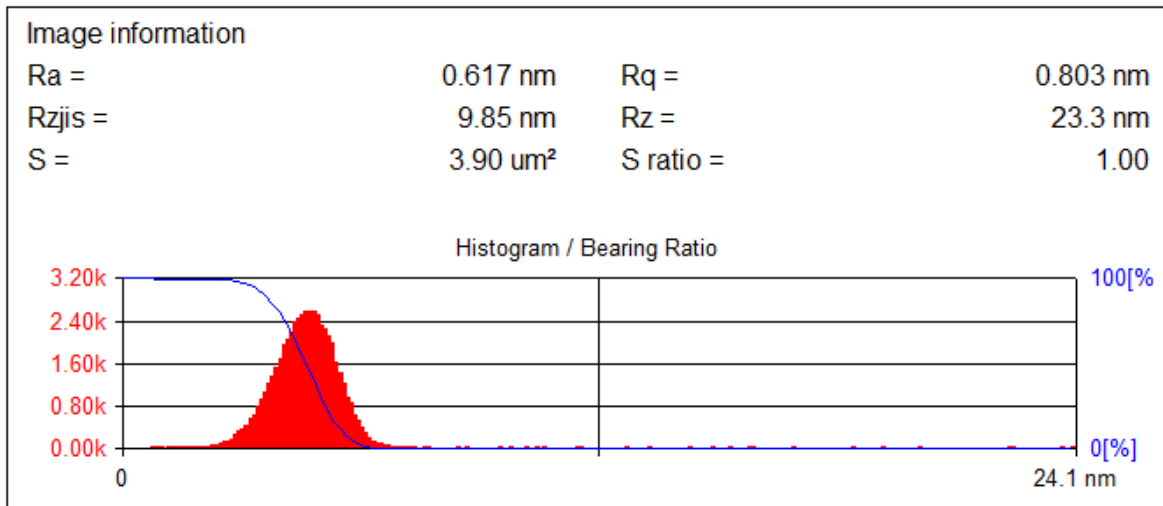


Figura 4-21. Datos de las diferentes rugosidades para la película de TiN-4.

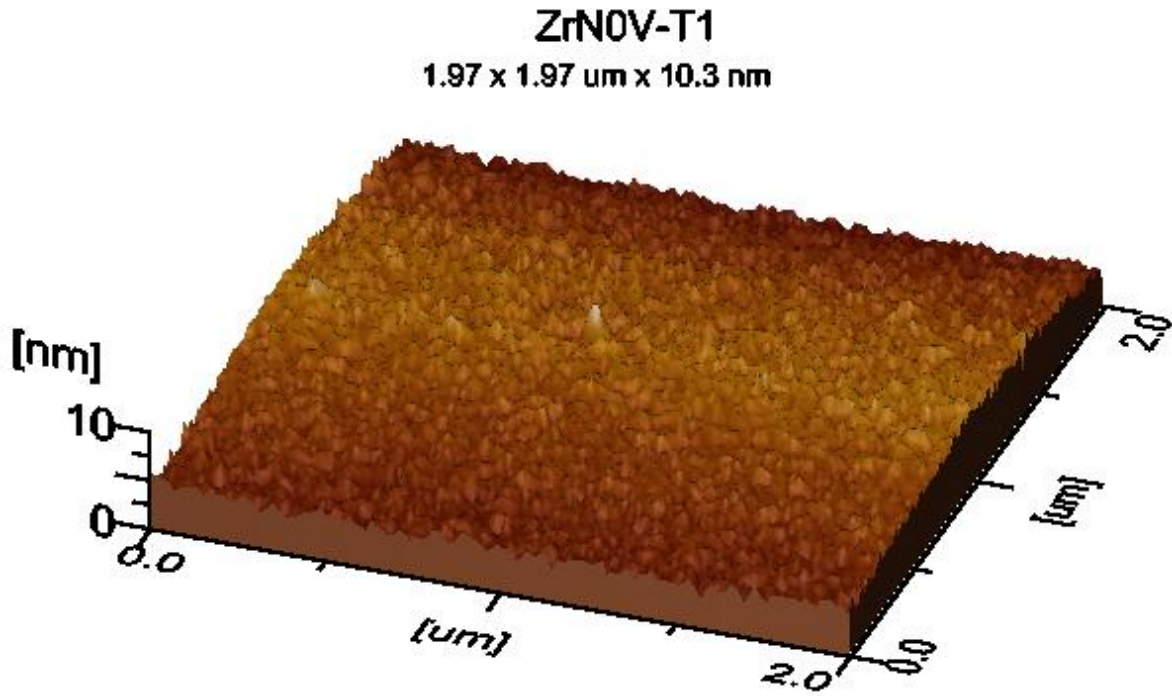


Ilustración 4.7. Imagen de AFM del ZrN-0, el área barrida es de 1.97 x 1.97 μm , la altura mayor es de 10.3 nm.

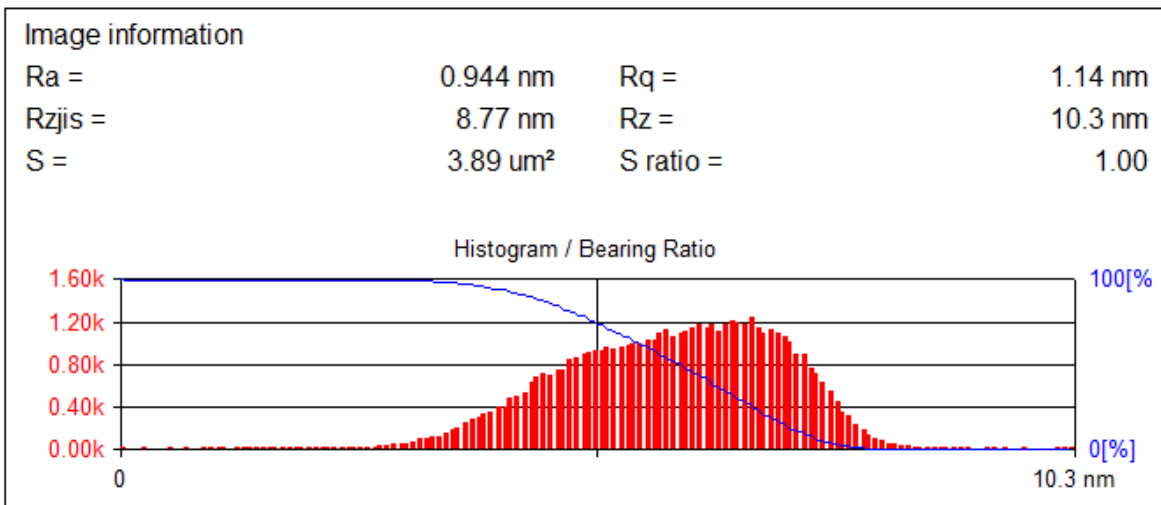


Figura 4-22. Datos de las diferentes rugosidades para la película de ZrN-0.

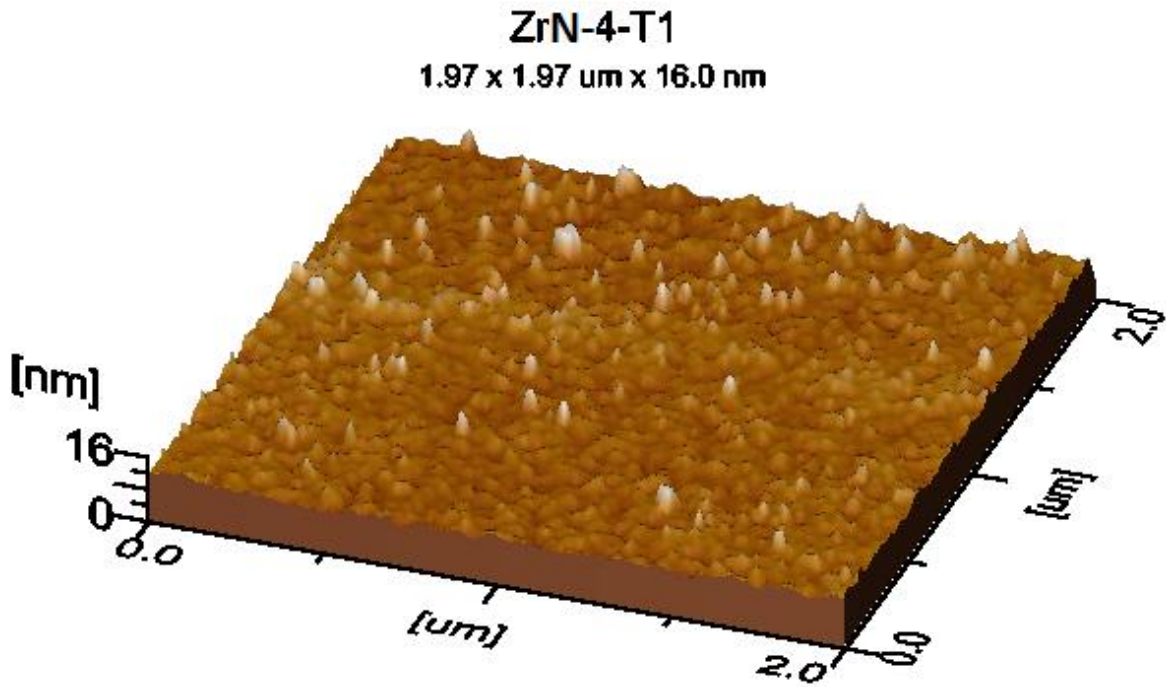


Ilustración 4.8. Imagen de AFM del ZrN-4, el área barrida es de 1.97 x 1.97 μm , la altura mayor es de 16.0 nm.

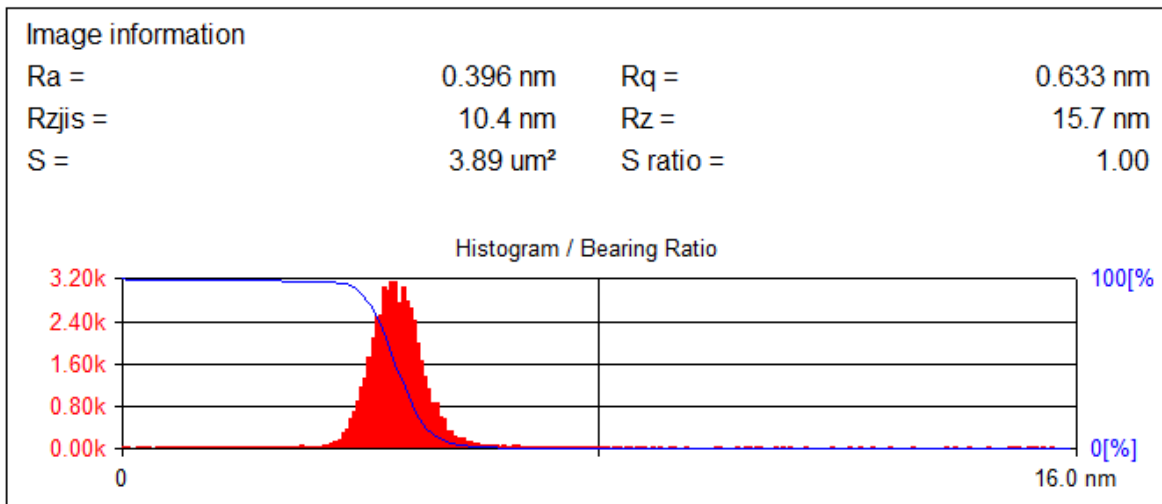


Figura 4-23. Datos de las diferentes rugosidades para la película de ZrN-4.

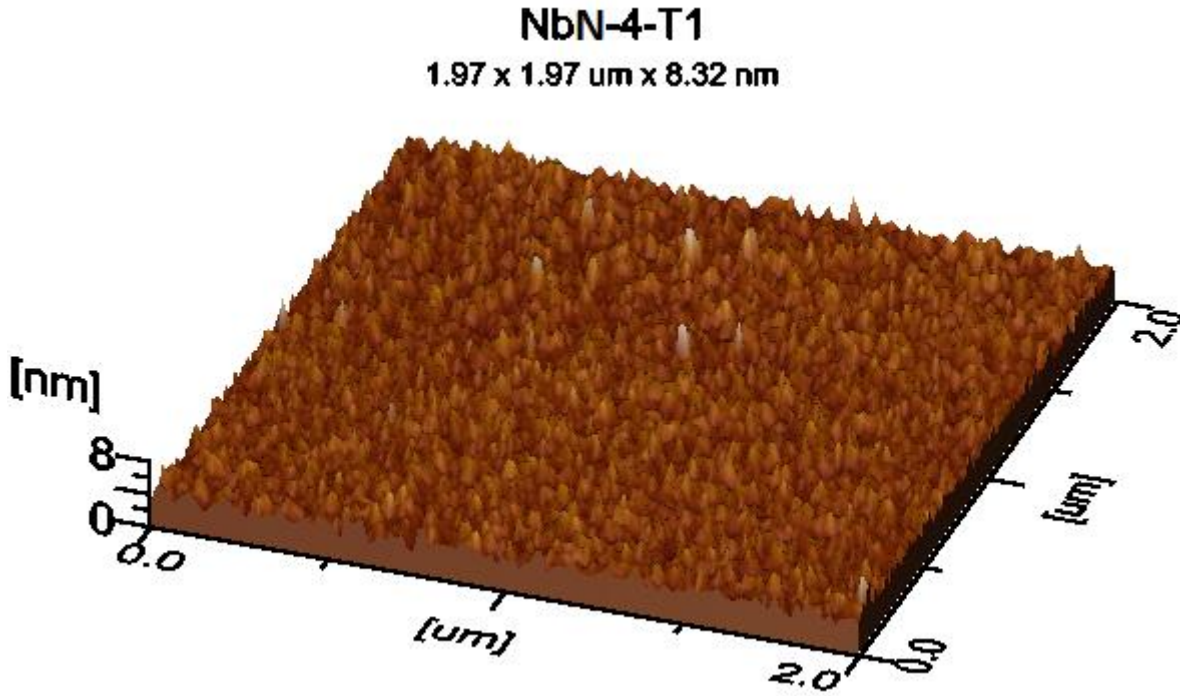


Ilustración 4.9. Imagen de AFM del NbN-4, el área barrida es de 1.97 x 1.97 μm , la altura mayor es de 8.32 nm.

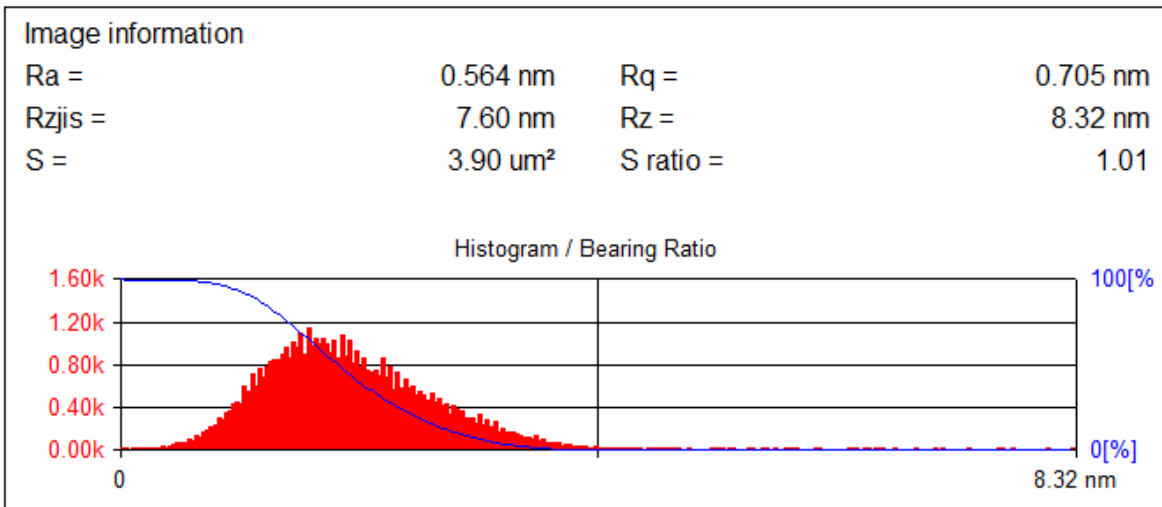


Figura 4-24. Datos de las diferentes rugosidades para la película de NbN-4.

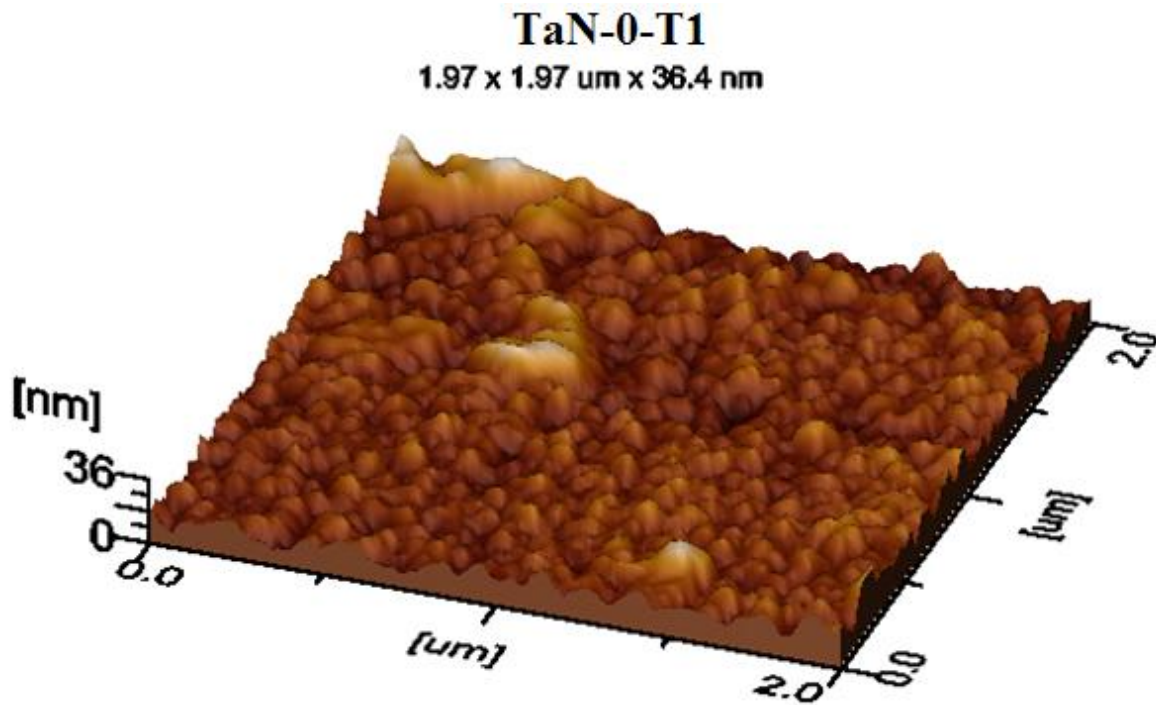


Ilustración 4.10. Imagen de AFM del TaN-0, el área barrida es de 1.97 x 1.97 μm , la altura mayor es de 36.4 nm.

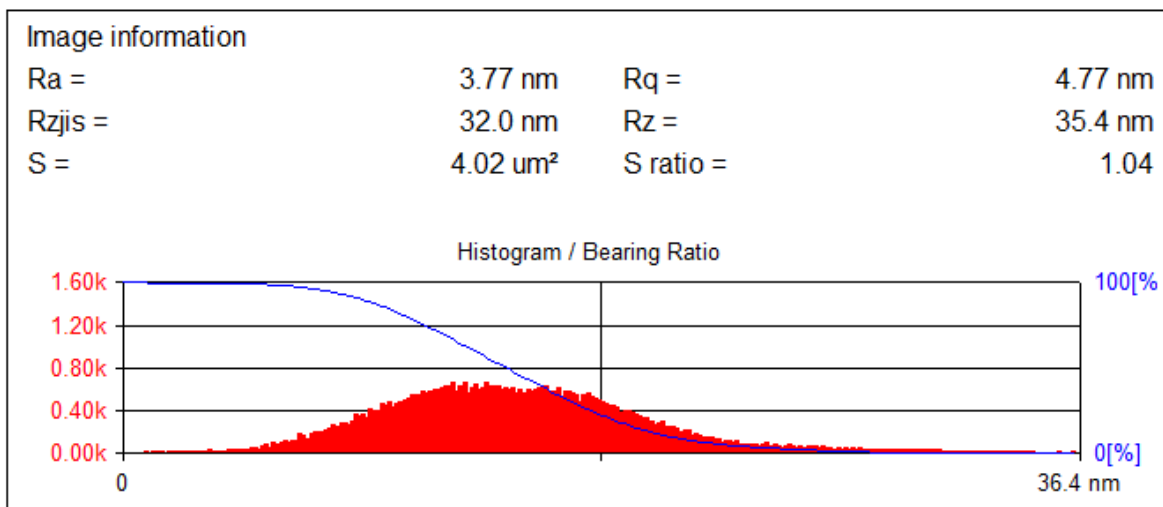


Figura 4-25. Datos de las diferentes rugosidades para la película de TaN-0.

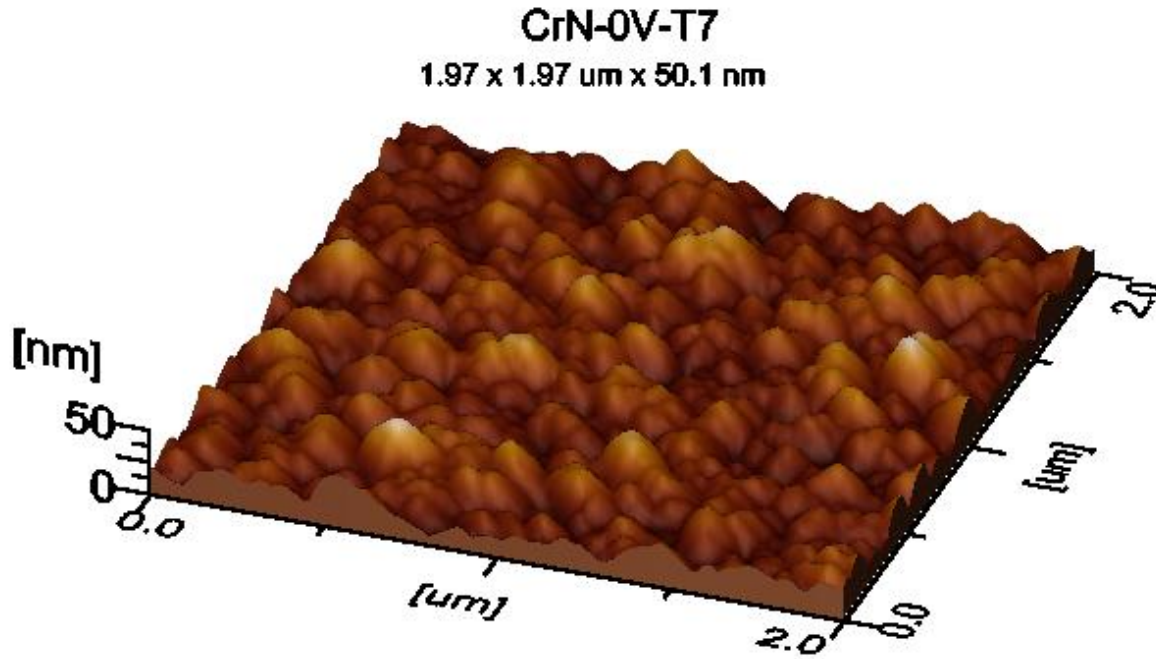


Ilustración 4.11. Imagen de AFM del CrN-0, el área barrida es de 1.97 x 1.97 μm , la altura mayor es de 50.1 nm.

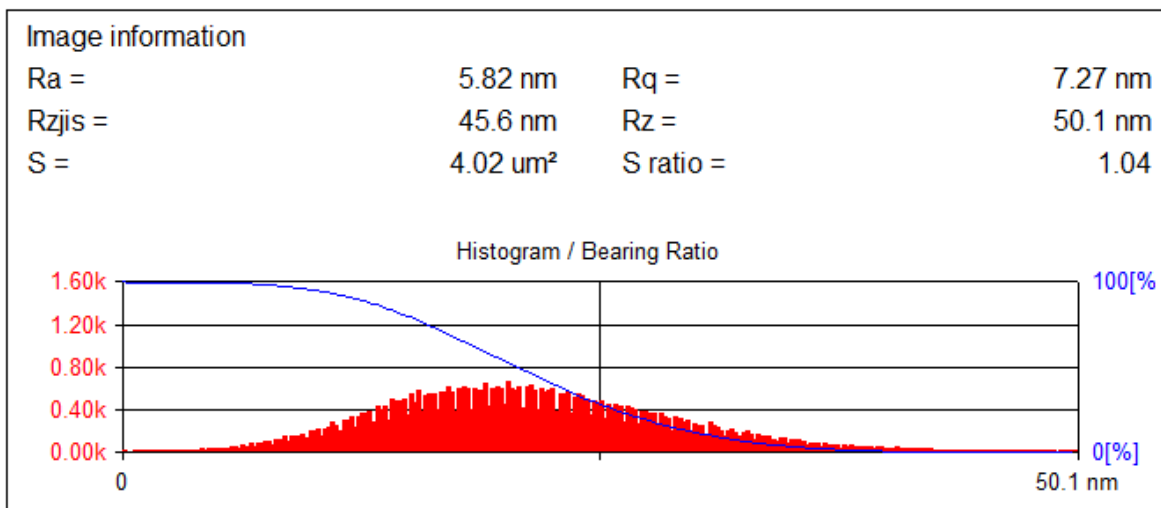


Figura 4-26. Datos de las diferentes rugosidades para la película de CrN-0.

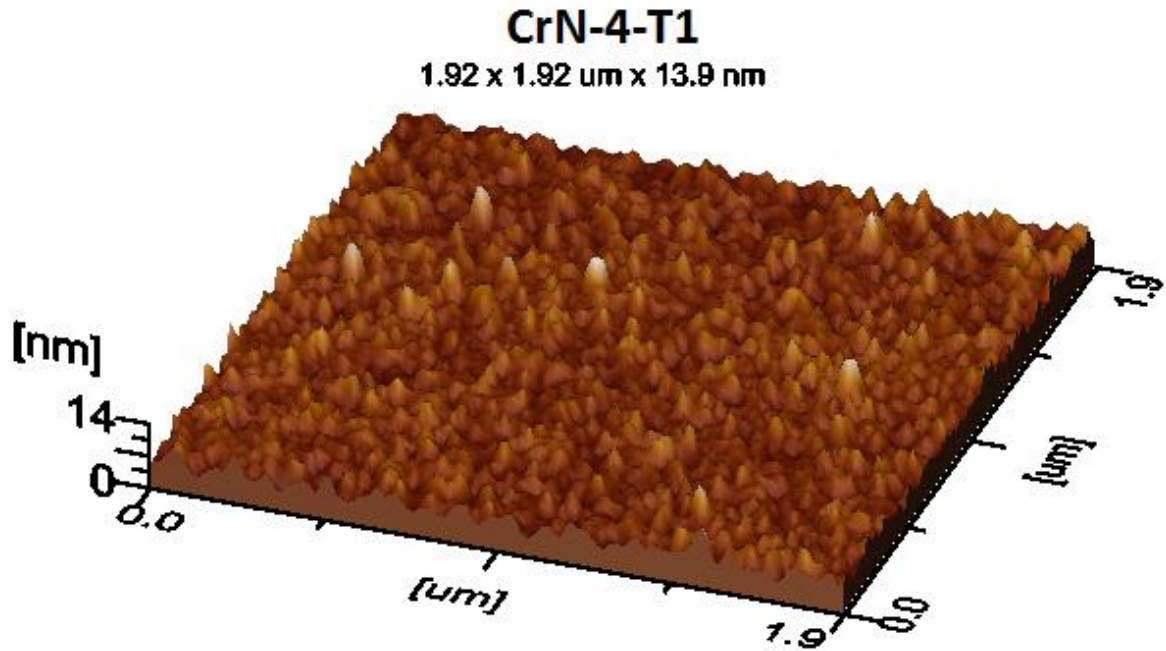


Ilustración 4.12. Imagen de AFM del CrN-4, el área barrida es de 1.97 x 1.97 μm , la altura mayor es de 13.9 nm.

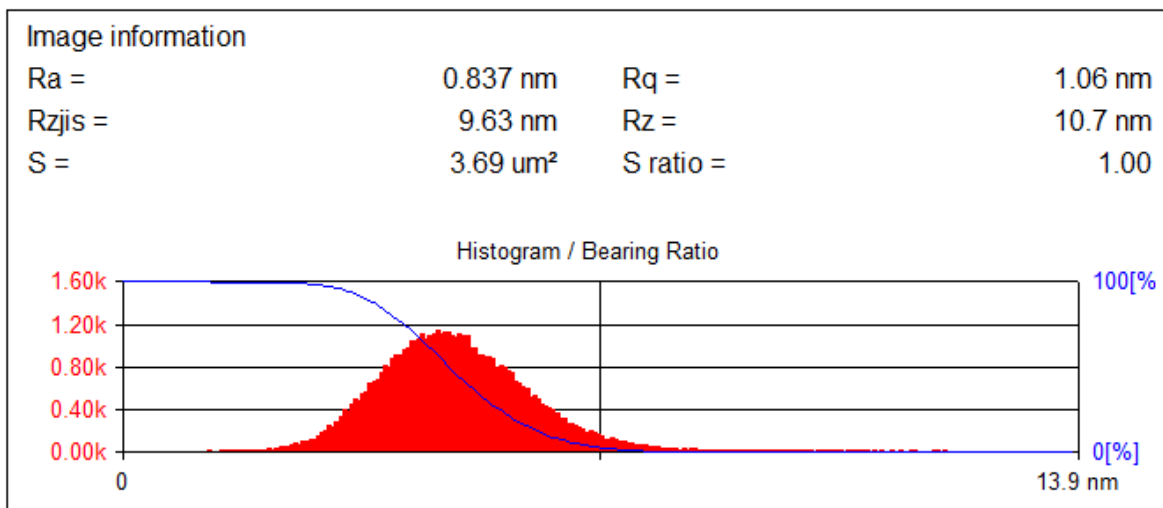


Figura 4-27. Datos de las diferentes rugosidades para la película de CrN-4.

Donde R_a es la rugosidad promedio, R_{z10} es la rugosidad promedio de 10 puntos y es la suma del promedio de los 5 picos más grandes con el promedio de los 5 valles más profundos, R_q es la rugosidad de la raíz cuadrada media y R_z es la altura del pico más alto se pueden ver las definiciones respectivas en el capítulo 2, Fundamentos Teóricos.

5 ANÁLISIS DE RESULTADOS.

5.1 INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se analizarán los resultados obtenidos en esta investigación a la luz de lo que se ha reportado por otros investigadores con la finalidad de validar el procedimiento usado, haremos un análisis de las comparaciones y se obtendrán conclusiones.

5.2 COMPARACIÓN CON LO REPORTADO EN LA LITERATURA.

El objetivo de esta sección es responder las siguientes preguntas: ¿Los resultados de este trabajo son comparables con los reportados por otros investigadores?, ¿cómo se pueden interpretar? Para contestar a estas preguntas se analizaran los resultados reportados en la literatura especializada y se compararan con los aquí obtenidos, lo anterior es con la finalidad de validar el procedimiento usado.

Los artículos consultados expresan la parte real de la constante o función dieléctrica mediante la letra épsilon y el subíndice 1 (ϵ_1). Además se distingue la constante dieléctrica para la versión cero del nitruro respectivo por ϵ_{r0} y para la versión cuatro por ϵ_{r4} .

Lo mismo en el caso de la parte imaginaria de la constante dieléctrica en los artículos se expresa mediante la letra épsilon y el subíndice 2 (ϵ_2), en este trabajo se usa ϵ_{i0} y ϵ_{i4} para la versión cero y cuatro del nitruro metálico respectivo.

En el análisis realizado se comparan la forma de la línea de los espectros reportados por investigadores con las de este trabajo y donde existen mínimos o máximos o cambios de pendiente se comparan los valores.

Por último la frecuencia del plasmón apantallado es representada por ω_{ps} .

5.2.1 Nitruro de Titanio (TiN):

P. Huber et al.³ en su artículo *“Optical characterization of TiN produced by metal-plasma immersion ion implantation”* estudiaron la dependencia de las propiedades ópticas con el voltaje pulsado y la composición del gas, para esto depositan películas de TiN [100] manejando diferentes corrientes de arco (I_{arc}) al igual que diferentes voltajes (V_p) y diferentes flujos de nitrógeno (F_{N_2}), el espectro de sus resultados se muestra en la figura 5-1 en donde se grafica la función dieléctrica en función de la energía del fotón para valores que van de 1.5 eV a 5.0 eV. Un resultado importante de este estudio es que influye más, en las propiedades ópticas del material, el flujo de nitrógeno y por lo tanto la estequiometría

que el voltaje pulsado (el espectro 10 kV y 25 sccm es muy diferente en forma y valores a los espectros 0, 3, 5 y 10 kV todos ellos a 50 sccm cuyas formas y valores son muy parecidos). Igual conclusión obtienen estos investigadores al comparar los espectros de I_{arc} y F_{N_2} , es decir, otra vez vuelve a ser más relevante el flujo de nitrógenos que la corriente de arco.

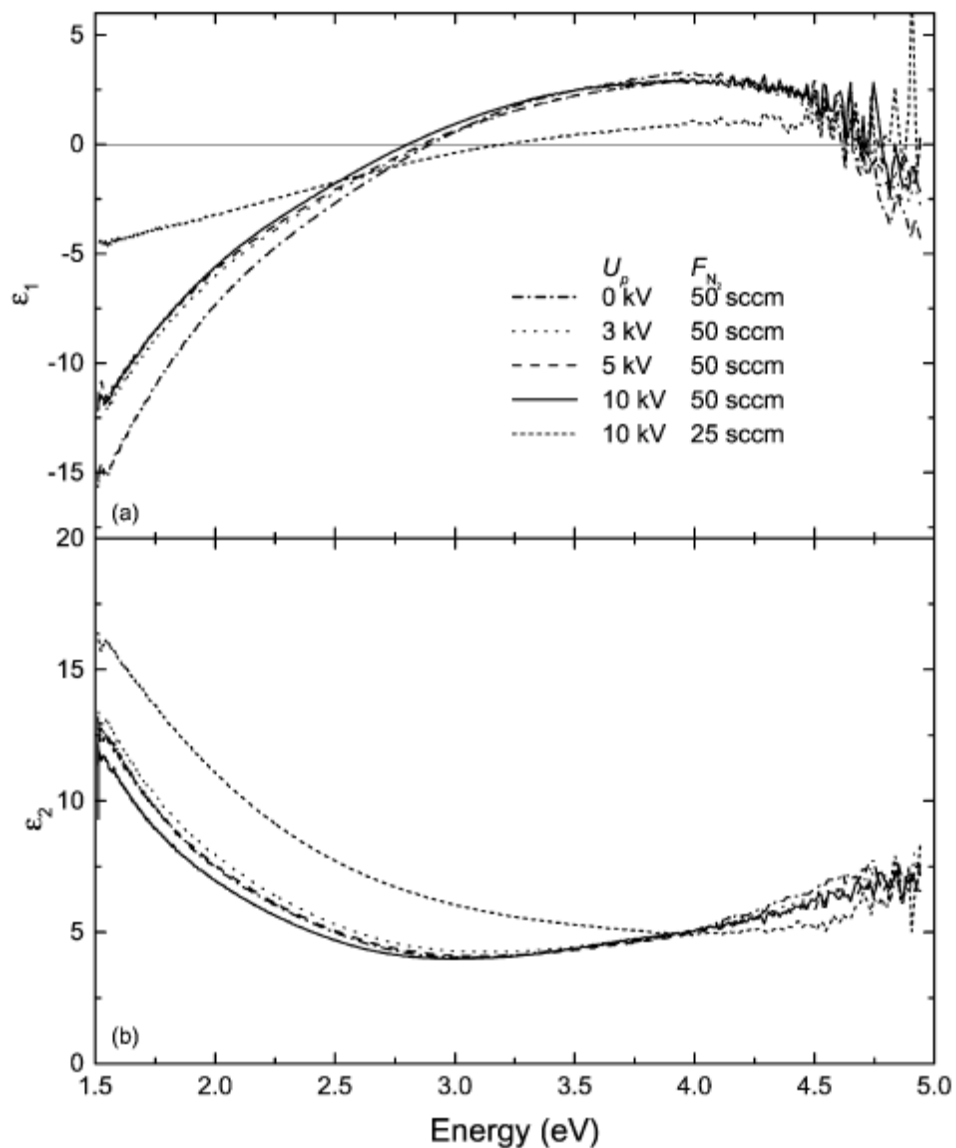


Figura 5-1. Parte real e imaginaria de la función dieléctrica para muestras de TiN depositadas variando el voltaje pulsado manteniendo constante la corriente de arco a 100 A.

El valor de flujo de nitrógeno elegido en el espectro 5-1 para comparar los valores de este trabajo es el de 50 sccm ya que según los autores del artículo es el flujo de nitrógeno que

más se acerca al valor estequiométrico ($x=1$), valor que coincide con el de este trabajado aquí.

Para empezar en el cuerpo del artículo los autores reportan un valor para ω_{ps} de 2.6 mientras que el valor obtenido aquí para este NMT es de 2.4.

En cuanto a los espectros son bastante parecidos a los de este trabajo en forma tanto para ϵ_1 como para ϵ_2 por lo menos hasta antes de 4 eV. Después los espectros del artículo tienen mucho “ruido”.

Comparando valores de ϵ_1 del artículo para 0 kV empiezan en -15 (para 1.5 eV) y para 3, 5 y 10 kV el valor de inicio es aproximadamente -12, la tabla 5-1 muestra que los valores iniciales de este trabajo son semejantes. En ambos casos inicia un aumento de ϵ_1 que en el artículo alcanza un máximo de 3.1 aproximadamente a 3.95 eV. Como se puede ver en la tabla 5-1, los valores aquí reportados de ϵ_1 son mayores a los reportados por Hubert et al, ya se mencionó arriba que al final de las mediciones estos autores presentan mucho “ruido” en sus resultados pero además alcanzan valores negativos (entre -2 y -5), mientras que en este trabajo son positivos, la diferencia entre los valores obtenidos en este trabajo y los de Huber et al se hace mayor.

Puntos de comparación						
		ϵ_1 (1.5 eV)	ω_{ps} (eV)	máximo		ϵ_1 (5.0 eV)
				E(eV)	ϵ_1	
Huber et al.	0kV	-15	2.6	3.95	3.1	-5
	3, 5, 10 kV	-12	2.6	3.95	3.1	-2
Este trabajo	ϵ_{r0}	-13.6	2.4	4.5	6	10.4
	ϵ_{r4}	-17.4	(2.4)	4.9	9.4	14.5

Tabla 5-1. Comparativo de resultados de constante dieléctrica real para TiN de P. Huber et al (ϵ_1) y ϵ_{r0} y ϵ_{r4} de los puntos donde los espectros coinciden en forma.

Para la parte imaginaria de la función dieléctrica (ϵ_2) los valores son más uniformes para las películas con diferentes voltajes pulsados, así en 1.5 eV los valores están entre 11.8 y 12.9, en la tabla 5-2 se puede ver que hay sólo valores cercanos. En ambos casos existe un descenso del espectro hasta alcanzar un mínimo, el valor es de 4.1 en 3.0 eV los valores son

más parecidos. Al final el espectro del artículo presenta “ruido” como en la parte real pero un valor medio para 5 eV sería aproximadamente de 7.5. Nuevamente los valores son cercanos haciendo que la parte imaginaria de los espectros sean los que más se parecen.

Puntos de comparación.					
		ϵ_2 (1.5 eV)	Mínimo		ϵ_2 (5 eV)
			E(eV)	ϵ_2	
Huber et al.	0kV	12.9	3.0	4.1	7.5
	3, 5, 10 kV	11.8	3.0	4.1	7.5
Este trabajo	ϵ_r0	8.8	2.7	3.8	9
	ϵ_r4	9.6	2.7	3.9	10.8

Tabla 5-2. Comparativo de resultados de constante dieléctrica imaginaria para TiN de P. Huber et al (ϵ_2) y ϵ_r0 y ϵ_r4 de los puntos donde los espectros coinciden en forma.

En el artículo de Varvara Karagkiozaki et al.¹⁶ titulado: “*Atomic force microscopy probing platelet activation behavior on titanium nitride nanocoatings for biomedical applications*” se reporta las cualidades del nitruro de titanio para reforzar la biocompatibilidad de prótesis cardiovasculares y dentales e implantes ortopédicos, señalan que la clave en biocompatibilidad la da la activación de plaquetas sobre la superficie de los biomateriales. En el artículo las propiedades de TiN_x fueron correlacionadas con la trombogenicidad involucrando la adhesión de plaquetas, mecanismo de “closterización” de proteínas y activación. Se observa que las películas estequiométricas y lisas de TiN promueven la adhesión de plaquetas y la activación. Las películas se depositaron usando voltajes de -40 y -120 V para controlar la estequiometría del TiN. Se usó elipsometría espectroscópica in situ en el intervalo de 1.5 a 5.5 eV para obtener la pseudo-función dieléctrica debido a que la penetración de la luz es mayor al grosor de las películas. Una de las conclusiones del artículo es que la ω_{ps} es una forma de saber la estequiometría del TiN_x ya que a mayor x menor ω_{ps} .

La forma del espectro de la parte real de la constante dieléctrica obtenida por estos investigadores es muy parecida a la obtenida en nuestro trabajo (ver la figura 4-11), sobre

todo la correspondiente a la versión 0, empieza en valores negativos, se incrementa hasta un máximo para luego sufrir un achatamiento de la curvatura para mantener casi constantes los valores y finalmente descender.

Puntos de comparación.										
		ϵ_1 (1.5 eV)	ω_{ps} (eV)	1 ^{er} máximo		plano		2 ^o máximo		ϵ_1 (5.5 eV)
				E(eV)	ϵ_1	E(eV)	ϵ_1	E(eV)	ϵ_1	
Varvara et al		-12.8	2.6	3.4	4.3	3.5	4	4.6	4	2.2
Este trabajo.	ϵ_{r0}	13.6	2.4	4.5	6	3.3	5	4.5	5	3
	ϵ_{r4}	-17.5	2.4	4.4	9.4	3.3	7.4	5	8	7

Tabla 5-3. Comparativo de resultados de constante dieléctrica real para TiN de Varvara et al (ϵ_1) y ϵ_{r0} y ϵ_{r4} de los puntos donde los espectros coinciden en forma.

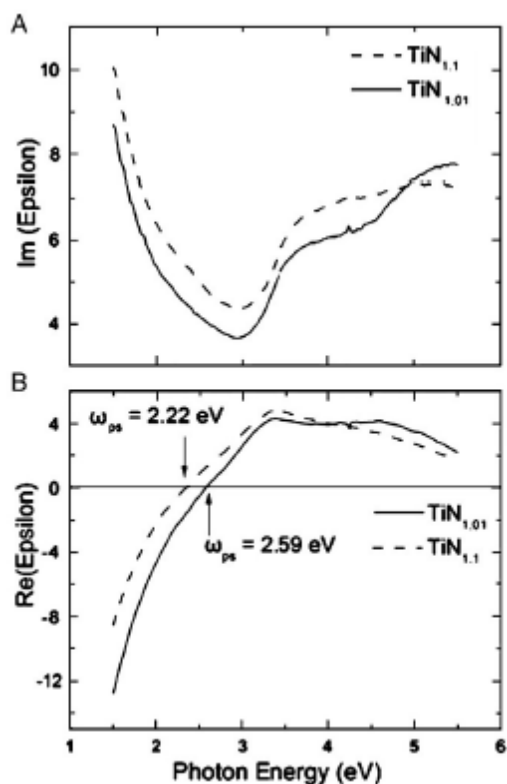


Figura 5-2. Parte imaginaria y real de la constante dieléctrica para dos películas de TiN con diferente estequiometría. El espectro que se compara con los datos de este trabajo es la de la línea continua.

De igual manera la parte imaginaria de la constante dieléctrica es muy semejante en forma en los dos trabajos, igual que antes se parece más a la versión 0 que a la 4.

Los valores de ϵ_1 de la figura 5-2 que vamos a comparar son los que corresponden a la línea continua que corresponde a la versión estequiométrica y son: en 1.5 eV de -12.8; en 2.6 eV de 0 y por lo tanto este es el valor de ω_{ps} , luego los valores se incrementan hasta un máximo de 4.3 en 3.4 eV para después disminuir ligeramente y permanecer en un valor aproximadamente constante de 4 en el intervalo de 3.5 a 4.6 eV, posteriormente decrecen los valores hasta que en 5.5 eV alcanza un valor de 2.2. En la tabla 5-3 se comparan los valores de estos investigadores con los de este trabajo, entre paréntesis se da la energía del fotón en eV.

Para la parte imaginaria, en 1.5 eV ϵ_2 empieza en 8.7, hay una disminución constante hasta un mínimo en aproximadamente 3 eV de 3.6. Entre 3 eV y 3.5 eV hay un incremento rápido de 3.6 hasta 5.5 para después disminuir la pendiente alcanzando un valor final de 7.8 en 5.5 eV (al final se tienen valores casi constantes). En la tabla 5.4 se comparan los valores de este trabajo con los de Varvara et al, para la constante dieléctrica imaginaria.

Puntos de comparación.							
		ϵ_2 (1.5 eV)	mínimo		Cambio pendiente		ϵ_2 (5.5 eV)
			E(eV)	ϵ_2	E(eV)	ϵ_2	
Varvara et al		8.7	3	3.6	3.4	5.5	7.8
Este trabajo	ϵ_{i0}	8.8	2.7	3.8	4.5	6	10.4
	ϵ_{i4}	9.6	2.7	3.9	9.4	9.4	14.5

Tabla 5-4. Comparativo de resultados de constante dieléctrica imaginaria para TiN de Varvara et al (ϵ_2) y ϵ_{i0} y ϵ_{i4} de los puntos donde los espectros coinciden en forma.

Como puede observarse de las tablas 5-3 y 5-4, los valores y las formas de las líneas de los espectros coinciden muy cercanamente (sobre todo la versión cero) con la de Varvara et al.

5.2.2 Nitruro de Zirconio (ZrN):

D. Pilloud et al⁷ en su artículo titulado: *“Reactively sputtered Zirconium nitride coatings: structural, mechanical, optical and electrical characteristics”* presentan los resultados de la influencia del voltaje del sustrato sobre las propiedades estructurales, morfológicas, dureza, estrés interno, constantes ópticas y resistividad eléctrica, de películas de nitruro de zirconio.

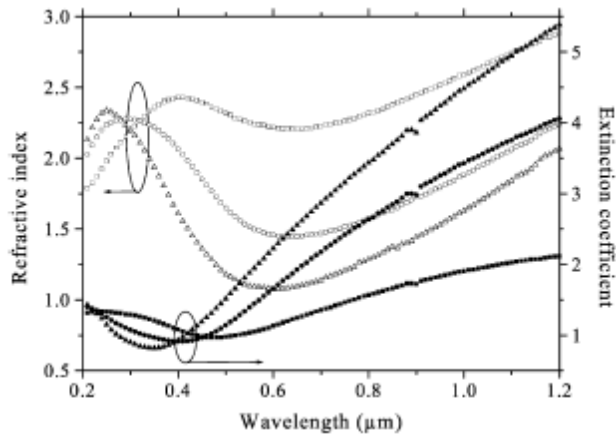


Figura 5-3. Variación del índice de refracción (símbolos vacíos) y el coeficiente de extinción (símbolos llenos) de películas depositadas con $V_b = 0$ (cuadrados), -110 (triángulos) y -140 V (círculos) vs la longitud de onda para ZrN.

Para el estudio de las propiedades ópticas usaron elipsometría espectroscópica que reportan mediante un espectro usando el índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k) como función de la longitud de onda para tres voltajes del sustrato, a saber, 0, -110 y -140 V. En la figura 5-3 se presentan los resultados de estos investigadores para comparación con los de este trabajo (ver figura 6-2).

A diferencia del artículo anterior y de los siguientes donde se obtuvieron datos de la constante dieléctrica, en este artículo se reporta el índice de refracción complejo, es decir, n y k en función de la longitud de onda mientras en este trabajo el espectro equivalente de n y k se usa la energía del fotón como eje vertical. Como la energía del fotón y la longitud de onda guardan una relación inversa dada por la ecuación: E (eV) = $\hbar \omega = 1.23985/\lambda$ (μm), entonces los espectros de este trabajo están inversos a los reportados por estos investigadores y los intervalos entre ellos corresponden para $0.2 \mu\text{m}$ a 6.2 eV y para $1.2 \mu\text{m}$ la correspondencia es 1 eV, además los índices de refracción y la constante de extinción del artículo las denominaremos simplemente n y k mientras que las de este trabajo las

distinguiremos por n0, n4, k0 y k4 para las versiones 0 y 4 de las películas de este trabajo. Tomando en cuenta lo anterior podemos empezar la comparación.

Como los datos graficados de este trabajo van de 1.5 eV (0.83 μm) a 5.5 eV (0.23 μm) este será el intervalo de comparación.

El espectro que se compara es la de -110 V (círculos en el espectro 5-3). Para energías del fotón de 1.5 eV (0.83 μm) el valor de Pilloud et al que se lee es de 1.6 mientras que n0 = 1.58 y n4 = 1.44 (ver espectro 6-2), luego los valores en ambos casos descienden hasta un mínimo que en el artículo es de 1.44 aproximadamente, esto a 1.9 eV (0.65 μm).

Puntos de comparación.							
		n (1.5 eV)	mínimo		máximo		n (5.5 eV)
			E(eV)	n	E(eV)	n	
D. Pilloud et al		1.6	1.9	1.44	4.1	2.25	2.15
Este trabajo	n0	1.58	2.1	1.12	5.2	2.73	2.72
	n4	1.44	2.1	0.98	5.3	2.58	2.55

Tabla 5-5. Comparativo de resultados de índice de refracción para ZrN de D. Pilloud et al (n) y n0 y n4, de los puntos donde los espectros coinciden en forma.

Después el artículo presenta un incremento constante hasta alcanzar un máximo de 2.25 en 4.1 eV (0.3 μm) para descender ligeramente hasta un valor de 2.15 en 5.5 eV (0.23 μm) los valores de este trabajo en esta parte son ligeramente superiores a los reportados en el artículo, sólo en el caso de n4 existe un ligero descenso mientras n0 se mantiene más constante hasta el final del intervalo (5.5 eV) (ver tabla 5-5).

Para el coeficiente de extinción (k) a 1.5 eV (0.83 μm) el valor de la película de ZrN con V = -110V es de 2.8 aproximadamente mientras que k0 = 3.95 y k4 = 4.01. Después los valores de k descienden en los dos espectros (el del artículo y el de este trabajo) hasta un mínimo de 0.83 en 3.0 eV (0.4 μm) para el caso de estos investigadores mientras que k0 = 0.81 y k4 = 0.81 en 3.4 eV. Al final hay un repunte de 1.3 para Pilloud y para k0 = 1.33 y k4 = 1.37 (ver tabla 5-6).

Concluimos que en forma y valores tenemos buen acercamiento.

Puntos de comparación.					
		k (1.5 eV)	Mínimo		k (5.5 eV)
			E (eV)	k	
D. Pilloud et al		2.8	3.0	0.83	1.3
Este trabajo	K0	3.95	3.4	0.81	1.33
	K4	4.01	3.4	0.81	1.37

Tabla 5-6. Comparativo de resultados de constante de extinción para ZrN de D. Pilloud et al (k) y k0 y k4 de los puntos donde los espectros coinciden en forma.

5.2.3 Nitruro de Niobio (NbN).

R. Sanjinés et al¹⁰ en su artículo titulado: *Electronics states and physical properties of hexagonal β -Nb₂N and δ' -NbN nitrides*, reportan la influencia de la presión parcial de nitrógeno, en la cámara de depósito, sobre la formación de diferentes fases cristalinas de NbN, ellos obtuvieron dos fases hexagonales β -Nb₂N y δ' -NbN usando presiones parciales de nitrógeno de 7 y 21 %, mientras que al aumentar la presión parcial hasta 37 % obtuvieron una fase cubica fcc que denominaron δ -NbN, esta última fase es la que nos interesa comparar con nuestros datos para NbN 0 y 4 puesto que son la misma fase cristalina. En la figura 5-4 se pueden observar los espectros de Sanjinés para la función dieléctrica real ϵ_1 e imaginaria ϵ_2 de las dos fases hexagonales δ' -NbN y β -Nb₂N (círculos y cuadrados negros respectivamente) y de la fase cubica δ -NbN (círculos huecos).

Sanjinés mide para un intervalo de energía del fotón que va de 0.75 eV a 5 eV, por lo tanto el intervalo nuestro (1.5 eV a 5.5 eV) está parcialmente traslapado con el de este artículo.

En el caso de los valores de energía del fotón que se traslapan que son de 1.5 eV a 5.0 eV, coinciden las formas del espectro (figura 4-13) y la de estos investigadores, tanto en la parte real como la imaginaria.

En cuanto a valores el espectro de Sanjinés tiene un valor de $\epsilon_1 = -10.5$ aproximadamente, cuando la energía del fotón es de 1.5 eV (ver tabla 5-7). Los dos espectros, tanto el de Sanjinés como las dos versiones (0 y 4) de los aquí reportadas, crecen hasta alcanzar un máximo, la primera a 4.5 eV con un valor de $\epsilon_1 = 2$. Cuando se alcanza una energía del fotón de 5 eV, Sanjinés reporta un valor de ϵ_1 de 1.9 habiendo en general buena concordancia de valores.

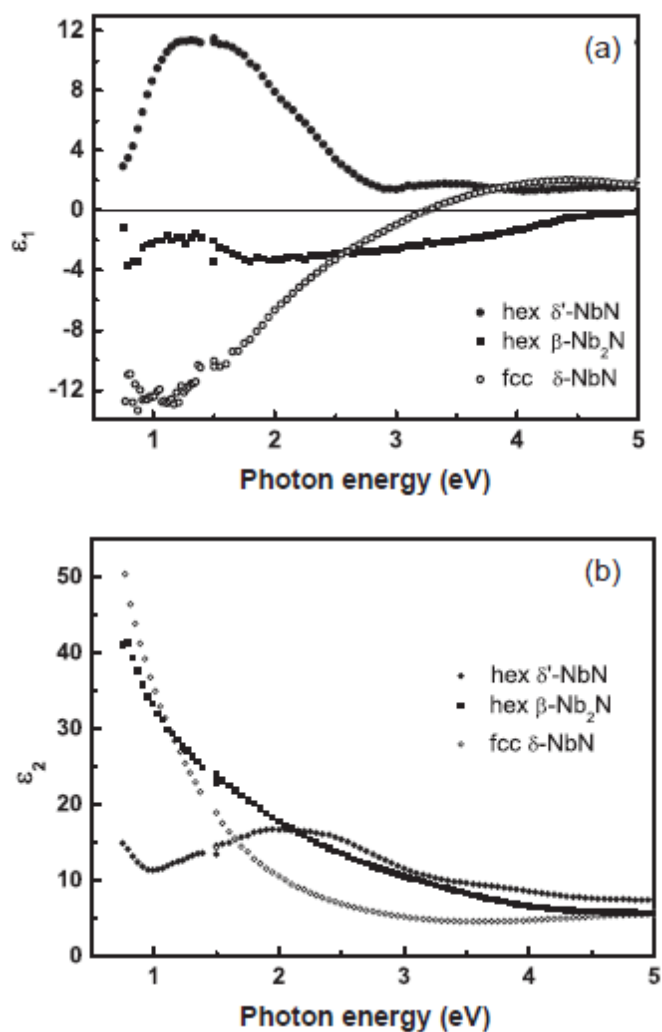


Figura 5-4. Espectro de la función dieléctrica para NbN y Nb₂N hexagonal y NbN cúbico.

Por último, la fase cubica δ -NbN tiene valores negativos de ϵ_1 hasta antes de 3.2 eV aproximadamente, después de este valor ϵ_1 se hace positiva, entonces de acuerdo a la definición de frecuencia de plasmón apantallado, el valor es de $\omega_{ps} = 3.2$ para Sanjinés mientras que el valor que se puede leer en el espectro de la figura 4-13 es de 3.5 eV, existiendo una buena coincidencia de valores.

En el caso de la parte imaginaria (ver tabla 5-8) para Sanjinés, en 1.5 eV, el valor de ϵ_2 es de 25 aproximadamente, se puede ver que hay buena concordancia con los valores de este trabajo. Las dos comparaciones alcanzan un mínimo casi en el mismo valor de energía del fotón, esto es a 3.8 eV con valores de $\epsilon_2=4$, para terminar registrando un ligero incremento de 7 para las tres películas ϵ_1 , ϵ_1 y ϵ_2 .

Puntos de comparación						
		ϵ_1 (1.5 eV)	ω_{ps} (eV)	máximo		ϵ_1 (5.0 eV)
				E(eV)	ϵ_1	
R. Sanjinés et al		-10.5	3.2	4.5	2	1.9
Este trabajo	ϵ_r0	-13.3	3.5	4.7	2.7	2.5
	ϵ_r4	-11.8	3.5	4.8	2.8	2.5

Tabla 5-7. Comparativo de resultados de constante dieléctrica real para NbN de R. Sanjinés et al (ϵ_1) y ϵ_r0 y ϵ_r4 , de los puntos donde los espectros coinciden en forma.

Puntos de comparación					
		ϵ_2 (1.5 eV)	Mínimo		ϵ_2 (5 eV)
			E(eV)	ϵ_2	
R. Sanjinés et al		25	3.8	4	7
Este trabajo	ϵ_i0	25.5	3.8	6.1	7
	ϵ_i4	28.1	3.8	6.4	7

Tabla 5-8. Comparativo de resultados de constante dieléctrica imaginaria para NbN de R. Sanjinés et al (ϵ_2) y ϵ_i0 y ϵ_i4 , de los puntos donde los espectros coinciden en forma.

5.2.4 Nitruro de Tantalio (TaN).

J. Mistrik et al.¹⁵ En su artículo: *Spectroscopic ellipsometry of TaN_x and VN films*” en donde estudian diferentes películas de TaN_x depositadas sobre un sustrato de silicio fundido transparente y donde los parámetros estudiados fueron la temperatura del sustrato y el tiempo de depósito para observar cómo influyen en las propiedades ópticas. Las temperaturas de depósito fueron de 200 a 400 °C con incrementos de 50 °C y para películas gruesas (en bulto) y para películas delgadas. El grosor se controló manejando los tiempos de depósito de 2 minutos a 10 minutos. Los investigadores denominan a sus películas primero con la temperatura del sustrato y luego si son películas gruesas (L) o delgadas (S) de esta manera trabajan 7 películas 200L, 250L, 300L, 350L, 350S, 400L y 400S.

Los autores del artículo encontraron que la característica metálica depende de la temperatura del sustrato. En la figura 5-5 se tiene la función dieléctrica para las películas gruesas y la que presenta característica metálica es la denominada 400L mientras que para

las demás películas (menor temperatura del sustrato) el comportamiento metálico no es relevante.

Vamos a comparar los resultados de este trabajo para TaN (figura 4-14) con los espectros para 300L y 350L. Los mismos investigadores no encontraron diferencias importantes en las propiedades ópticas de la película delgada comparada con la gruesa.

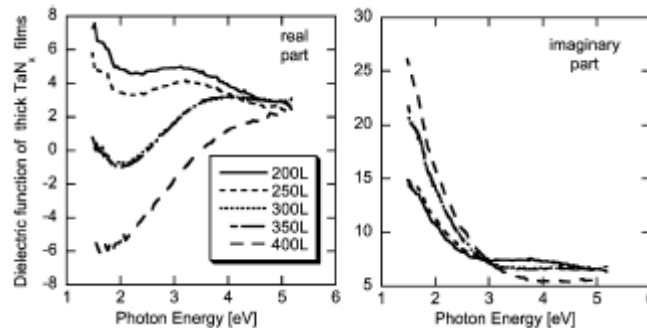


Figura 5-5. Constantes dieléctricas para películas gruesas de TaN_x como función de la temperatura del sustrato.

Como se mencionó en el párrafo anterior, las formas de las líneas de los espectros 300L y 350L presentados por estos investigadores coinciden en forma con los resultados obtenidos en nuestro trabajo (figura 4-14), sin embargo los valores son completamente diferentes. Mientras Mistrik et al obtienen valores de $\epsilon_1=1$ en 1.5 eV, los valores iniciales (1.5 eV) en este trabajo son $\epsilon_{r,0} = 10.4$ y $\epsilon_{r,4} = 13.8$. En ninguna de las películas que aparecen en el espectro del artículo tienen valores tan altos como los de este trabajo (ver tabla 5-9). Otra diferencia es que entre 1.6 y 2.5 eV aproximadamente, estos investigadores obtienen valores negativos alcanzando un valor mínimo de -1 a 2 eV mientras que en este trabajo no hay valores negativos aunque también alcanzamos un mínimo de $\epsilon_{r,0} = 1.3$ a 2.7 eV y $\epsilon_{r,4} = 4.9$ en 3.7 eV. Como se puede apreciar tampoco los valores de energía de fotón en donde se encuentran los mínimos se pueden comparar en valor.

A partir de 2 eV los valores de ϵ_1 para Mistrik empiezan a aumentar hasta alcanzar un valor de 3 aproximadamente a 3.5 eV y después permanecer constantes hasta el final de las mediciones (5.4 eV). En este trabajo otra vez se tienen valores mayores aunque la forma también es parecida, es decir, hay un incremento a partir de 2.7 eV y de 3.7 eV para las versiones 0 y 4 de este trabajo alcanzando valores finales de $\epsilon_{r,0} = 5.3$ y $\epsilon_{r,4} = 7.5$ en 5.5 eV

Puntos de comparación					
		ϵ_1 (1.5 eV)	Mínimo		ϵ_1 (5.5 eV)
			E (eV)	ϵ_1	
J. Mistrik et al		1	2	-1	3
Este trabajo	ϵ_{i0}	10.4	2.7	1.3	5.3
	ϵ_{i4}	13.8	3.7	4.9	7.5

Tabla 5-9. Comparativo de resultados de constante dieléctrica real para TaN de J. Mistrik et al (ϵ_1) y ϵ_{i0} y ϵ_{i4} , de los puntos donde los espectros coinciden en forma.

En el caso de la parte imaginaria de la constante dieléctrica se repiten las mismas circunstancias, es decir, la forma es parecida pero en este trabajo se obtuvieron valores mayores que los reportados en el artículo (ver tabla 5-10). Se tiene que los valores iniciales son: $\epsilon_{i0} = 27.7$ y $\epsilon_{i4} = 24.7$. En 2.1 eV hay un cruce de valores ($\epsilon_{i0} = 21.6$ y $\epsilon_{i4} = 21.4$), a partir de esta energía $\epsilon_{i0} \leq \epsilon_{i4}$. El descenso se hace más rápido para ϵ_{i0} que ϵ_{i4} , en el mínimo los valores son: $\epsilon_{i0} = 8.1$ a 4.6 eV y $\epsilon_{i4} = 10.2$ a 4.9 eV, los valores finales son: $\epsilon_{i0} = 9.2$ y $\epsilon_{i4} = 11.1$. Mientras que para los autores del artículo analizado los valores iniciales empiezan en 22 aproximadamente a 1.5 eV y van descendiendo hasta 7 aproximadamente a 3 eV, no presentan repunte aparente por lo que terminan con el mismo valor hasta el final del intervalo de medición que es de 5.4 eV.

Puntos de comparación					
		ϵ_2 (1.5 eV)	Mínimo		ϵ_2 (5.5 eV)
			E (eV)	V	
J. Mistrik et al		22	3	7	7
Este trabajo	ϵ_{i0}	27.7	4.6	8.1	9.2
	ϵ_{i4}	24.7	4.9	10.2	11.1

Tabla 5-10. Comparativo de resultados de constante dieléctrica imaginaria para TaN de J. Mistrik et al (ϵ_2) y ϵ_{i0} y ϵ_{i4} , de los puntos donde los espectros coinciden en forma.

En tiempos recientes (octubre de 2012) se publicó un artículo de Oezer, Ramírez, Rodil y Sanjinés³³ titulado: *“Electrical and optical properties of Ta-Si-N thin films deposited by reactive magnetron sputtering”* en donde estudian las propiedades ópticas y eléctricas mediante algunas técnicas entre ellas elipsometría espectroscópica para películas de TaN

adicionadas con Si y ofrecen los espectros de la constante dieléctrica para diferentes composiciones estequiométricas de Tantalio, Nitrógeno y Silicio. Al analizar la forma de la línea de los espectros correspondientes a una estequiometría de cero para Silicio, se puede observar que la forma tanto de la parte real como imaginaria de la constante dieléctrica coincide con la forma de la línea de los espectros para la versiones 0 y 4 pero sus valores son más grandes. Otra diferencia importante es que los valores de ϵ_r nunca cruzan por cero, no tienen valores negativos, mientras que para los investigadores mencionados, el cruce por cero está en función de la cantidad de Si que contiene la película. A mayor cantidad de Si mayor carácter semiconductor tiene la película.

5.2.5 Nitruro de Cromo (CrN).

Logothetidis et al¹ en su artículo: “*The effect of Crystal structure and morphology on the optical properties of chromium nitride thin films*” en el que investiga, en el momento del depósito mediante espurreo, cuál es el efecto del flujo de nitrógeno N_2 en las propiedades mecánicas y ópticas del recubrimiento, usa la elipsometría espectroscópica para obtener la función dieléctrica compleja tanto para el Cr, el Cr_2N como para el CrN. El primero lo obtiene con un flujo de nitrógeno (Φ_N) de 6 sccm, en el segundo el Φ_N es de 8 sccm y el último, que es el que interesa comparar, lo obtiene con un Φ_N de 12 sccm. Se puede observar que a mayor flujo de nitrógeno se obtiene el nitruro estequiométrico (CrN). Como información adicional tanto el Cr como el Cr_2N son películas con comportamiento metálico ($\epsilon_1 < 0$) mientras que para el CrN el comportamiento es de un dieléctrico (no hay electrones de conducción). En esta parte coinciden los resultados de este investigador con los de este trabajo pues la película de CrN en los dos casos (versión 0 y 4) la función dieléctrica no presenta valores negativos ($\epsilon_1 > 0$), dando por lo tanto comportamiento de dieléctrico.

Como se mencionó arriba, el espectro que interesa es el que corresponde al flujo de nitrógeno de 12 sccm (representada por triángulos) que corresponde al CrN. En la figura 5-6 se puede observar que ϵ_1 va de 14 en 1.5 eV a 1 en 5.4 eV. Comparando la forma de la línea de los espectros (figura 4-15), éstas son asintóticas y los valores son bastante parecidos (ver tabla 5-11). En el otro extremo (5.5 eV) hay una mayor concordancia de valores. Siempre la versión cero es mayor a la cuatro.

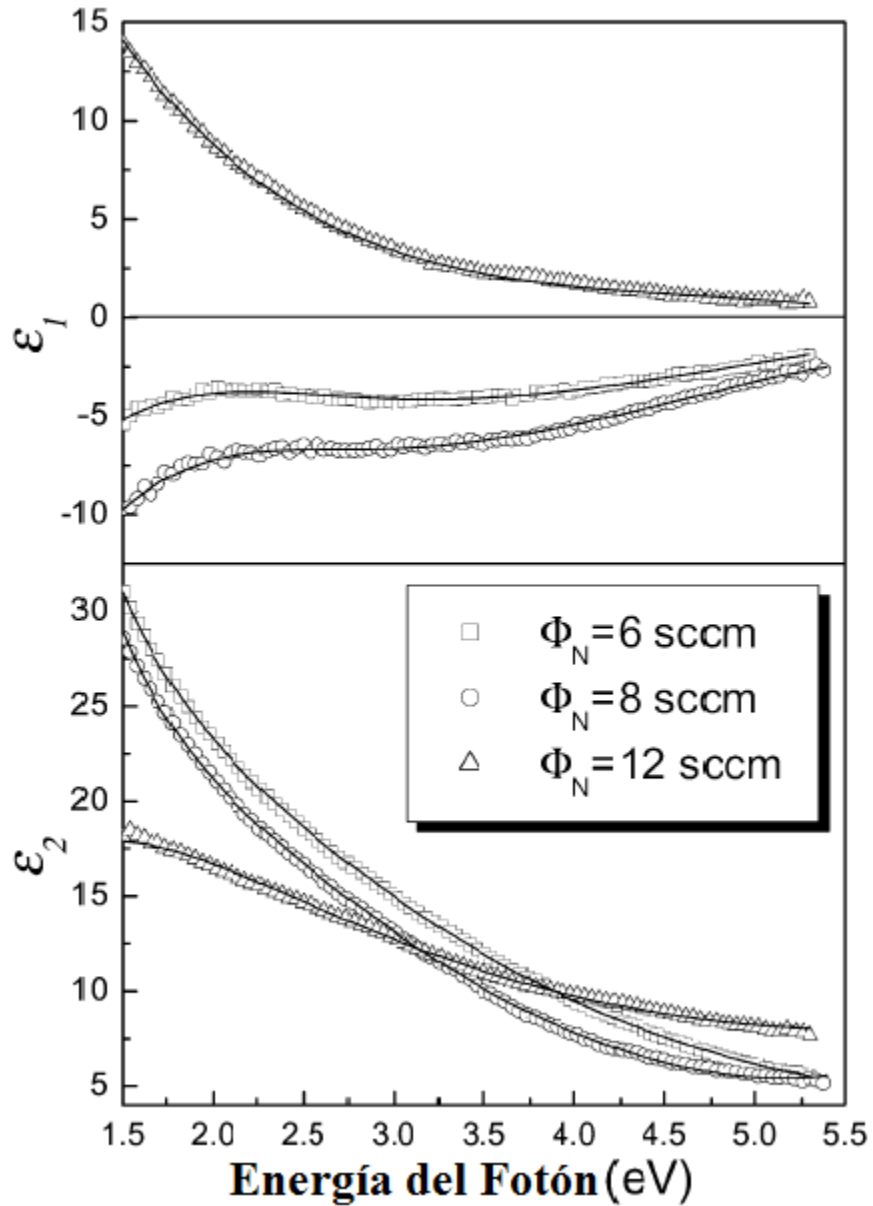


Figura 5-6. Representación del espectro elipsométrico de la función dieléctrica compleja para Cr ($\Phi_N = 6$ sccm, cuadrados), Cr₂N ($\Phi_N = 8$ sccm, círculos) y CrN ($\Phi_N = 12$ sccm, triángulos) reportada por Logothetidis et al.

Una coincidencia importante entre este trabajo y el de Logothetidis es que en ninguno de los dos casos el CrN presenta un valor para la frecuencia del plasmón apantallado (el espectro de ϵ_r nunca cruza el valor de cero), y por lo tanto tiene un comportamiento dieléctrico.

Puntos de comparación			
		ϵ_1 (1.5 eV)	ϵ_1 (5.5 eV)
Logothetidis et al		14	1
Este trabajo	ϵ_r0	18.3	1.5
	ϵ_r4	16.5	0.9

Tabla 5-11. Comparativo de resultados de constante dieléctrica real para CrN de Logothetidis et al (ϵ_1) y los nuestros (ϵ_r0 y ϵ_r4), de los puntos donde los espectros coinciden en forma.

En el caso de la parte imaginaria de la constante dieléctrica (ϵ_2) la forma que presenta el espectro de Logothetidis no es asintótica como el caso de ϵ_1 , ni aun para los espectros del Cr y del Cr₂N en ϵ_2 . En este trabajo tampoco el espectro de la parte imaginaria de la función dieléctrica los es aunque las formas no son exactamente iguales, esto se puede deber a la escala que se usa aquí, que es más amplia que la usada por Logothetidis. En este último caso, en el espectro se pueden leer para 1.5 eV un valor de $\epsilon_2=18$ muy semejante al de este trabajo (ver tabla 5-12) pero a 5.5 eV el valor del espectro es de aproximadamente 8 ligeramente menor a los valores aquí reportados, sobre todo a ϵ_i0 .

Puntos de comparación			
		ϵ_2 (1.5 eV)	ϵ_2 (5.5 eV)
Logothetidis et al		18	8
Este trabajo	ϵ_i0	17.8	9.8
	ϵ_i4	17.9	8.5

Tabla 5-12. Comparativo de resultados de constante dieléctrica real para CrN de Logothetidis et al (ϵ_1) y ϵ_r0 y ϵ_r4 , de los puntos donde los espectros coinciden en forma.

5.3 LA INTERPRETACIÓN

En la sección anterior se analizaron algunos artículos en donde se usó elipsometría espectroscópica para determinar las propiedades ópticas de los NMT que coinciden con los que estudiamos y poder comparar ambos resultados. La comparación se hizo considerando tanto la forma como los valores reportados en los espectros.

5.3.1 Los valores.

En las tablas de la 5-1 a la 5-12 se pueden ver los resultados de la comparación de valores, las tablas con números reales son las de ϵ_1 mientras las pares son de ϵ_2 imaginaria (ϵ_2).

Por ejemplo para el TiN, P. Huber et al³, coincide cercanamente con este trabajo al principio en ϵ_1 pero en el final los valores son mayores (tabla 5-1), pero para ϵ_2 los valores son más cercanos en todo el intervalo (tabla 5-2).

También para TiN, Varvara Karagkiozaki et al¹⁶, tienen valores más semejantes a los aquí reportados tanto para ϵ_1 como para ϵ_2 (tablas 5-3 y 5-4) sobre todo para la versión TiN0.

Para ZrN, D. Pilloud et al⁷, reportan n y k en lugar de ϵ_1 y ϵ_2 , sin embargo, también existe buena concordancia de valores sobre todo en el caso de k (tabla 5-5 y 5-6).

Para NbN, R. Sanjinés et al¹⁰, tienen también buena concordancia de valores con los de este trabajo en la primera mitad de ϵ_1 y mejor en ϵ_2 (tablas 5-7 y 5-8).

Para TaN, J. Mistrik et al¹⁵, tienen valores de ϵ_1 bastante menores a los aquí reportados pero la concordancia mejora para los de ϵ_2 (tablas 5-9 y 5-10).

Por último para CrN, Logothetidis et al¹ presentan buena coincidencia de valores tanto para ϵ_1 como para ϵ_2 sobre todo para CrN4 (tablas 5-11 y 5-12).

5.3.2 La forma.

La comparación de la forma se puede hacer viendo los espectros 5-1 a la 5-6 de este capítulo y los correspondientes del capítulo 4, sin embargo, en cada artículo se presentan más de un espectro de película diferentes del mismo NMT, por ejemplo, para TiN, P. Huber et al,³ reportan cinco espectros (figura 5-1), cuatro de ellas a diferentes voltajes pulsados: 0, 3, 5 y 10 kV y a un flujo de nitrógeno de 50 sccm mientras que la quinta es a 10 kV y 25 sccm. Como el flujo de nitrógeno, y por tanto la estequiometría, es el que influye más que el voltaje pulsado, los primeros cuatro espectros tiene forma semejante y valores muy cercanos mientras que la película con flujo de nitrógeno de 25 sccm es muy diferente a las cuatro anteriores. ¿Por qué se compara con las películas de 50 sccm? Porque son las que más se asemejan en forma a las aquí reportadas y porque corresponden a el TiN estequiométrico ($x=1$) que es el que tenemos.

Igual para TiN, Varvara Karagkiozaki et al¹⁶, reportan dos espectros (figura 5-2), una para TiN_{1.01} y otra para TiN_{1.1}. Probablemente como la diferencia de estequiometría no es mucha

la forma de los dos espectros es semejante, sin embargo, los valores son diferentes, pero nuevamente se compara con la que corresponde al TiN estequiométrico que además coincide más en forma con los espectros aquí reportados. El artículo señala inclusive que ω_{ps} es una señal de la estequiometría, a mayor x menor ω_{ps} .

Para ZrN, D. Pilloud et al⁷, reportan tres películas, (figura 5-3), obtenidas cambiando el voltaje sobre el sustrato lo que produce tres películas de igual estequiometría pero diferentes propiedades, por ejemplo para la película donde $V_b=0$ V la dureza medida es 21.8 GPa, la orientación preferencial de la película es [200] y la imagen obtenida con el SEM presenta múltiples defectos. Cuando se aplica un $V_b=-110$ V la dureza es 33 GPa, la orientación preferencial de la película es [111] y la imagen obtenida con el SEM tiene una reducción considerable de defectos. Cuando se eleva aún más el voltaje, $V_b=-140$ V la dureza medida disminuye a 31 GPa, la orientación preferencial de la película sigue siendo [111] y en la imagen del SEM aparece porosidad que es explicada diciendo que a este voltaje hay re-espurreo. A diferencia de los NMT anteriores la forma de la línea de los espectros no cambia tanto, incluso son semejantes en forma pero aparecen desplazadas, por ejemplo hay un máximo para cada una de los tres espectros (ver figura 5-3) entre 5.5 eV y 2.5 eV (0.22 y 0.5 μm). El máximo que está más desplazado a la izquierda (los triángulos) corresponde a $V_b=-110$, que es la película con la dureza más alta. La película cuyo máximo está inmediatamente a la derecha es $V_b=-140$ y es la que tiene la dureza ligeramente menor que la anterior y por último, el máximo de la que está más a la derecha corresponde a la película que tiene la dureza menor es la $V_b=0$. Lo mismo sucede con k excepto que estos espectros tienen mínimos.

Todo indica que a mayor dureza el espectro se desplaza a la izquierda y que la forma es muy semejante pues la estequiometría es la misma.

Para NbN, R. Sanjinés et al¹⁰, reportan también 3 películas correspondientes a dos fases hexagonales de NbN y Nb₂N y una fcc de NbN. Los espectros vuelven a ser diferentes para cada una de estas películas. Nuevamente comparamos con el espectro que más se parece en forma y que además coincide con la estequiometría y la fase cúbica de la película aquí reportada, es decir fcc NbN.

Para TaN, J. Mistrik et al¹⁵ grafican los datos de la constante dieléctrica para 5 películas obtenidas variando la temperatura del sustrato lo cual les da 5 espectros diferentes, incluso

la denominada 400L tiene características metálicas lo que no tienen las otras cuatro. Estos investigadores reportan la posible mezcla de dos fases, Ta_2N y TaN_x en cada una de sus películas y proponen que la dependencia de la constante dieléctrica (y por lo tanto la diferente forma de estas películas) con la temperatura del sustrato puede deberse a cambios de la fracción de volumen de estas dos fases. Además en esta película es donde se obtienen los valores con mayor diferencia entre ϵ_1 , ϵ_1^0 y ϵ_1^4 , esto puede deberse a que en el artículo la constante dieléctrica es tomada para la película en bulto y no como película delgada como en este trabajo.

Por último para CrN, Logothetidis et al¹, reportan tres películas obtenidas variando el flujo de nitrógeno con lo que consiguen tener diferentes estequiometría entre el cromo y el nitrógeno. Cuando el flujo de nitrógeno es 6 sccm la fase que predomina en la película es Cr, si se aumenta el flujo de nitrógeno a 8 sccm la fase predominante es Cr_2N y cuando el flujo es de 12 sccm la fase que predomina es la CrN. En la figura 5-6 se puede observar como la forma del espectro de estas tres películas es diferente. Las dos primeras películas tienen carácter metálico mientras la última es dieléctrica, igual que la película de este trabajo, la cual coincide en forma y valores e igual en estequiometría.

Estos investigadores también se ocuparon de comparar sus resultados con otro artículo y encontraron que tienen valores ligeramente mayores, he aquí la explicación.

En la figura 5-7 se presenta el espectro del índice complejo de refracción donde Logothetidis compara sus resultados y los de Aouadi.

Los triángulos son los resultados de Logothetidis et al, y la línea punteada los resultados de Aouadi et al. Como se dijo previamente la explicación que esboza Logothetidis para explicar por qué sus resultados son mayores es la mayor densidad de sus películas. Los valores de ambos para el índice de refracción (n) en 1.5 eV están entre 4 y 4.5, valores que concuerdan bastante bien con los aquí reportados que son entre $n_4=4.5$ y $n_0=4.7$. Los valores de n para 5.5 eV son 2 aproximadamente para ambos mientras que para este trabajo están para $n_4=2.17$ y $n_0=2.39$ respectivamente. La forma de la línea de los espectros es la misma para fines prácticos.

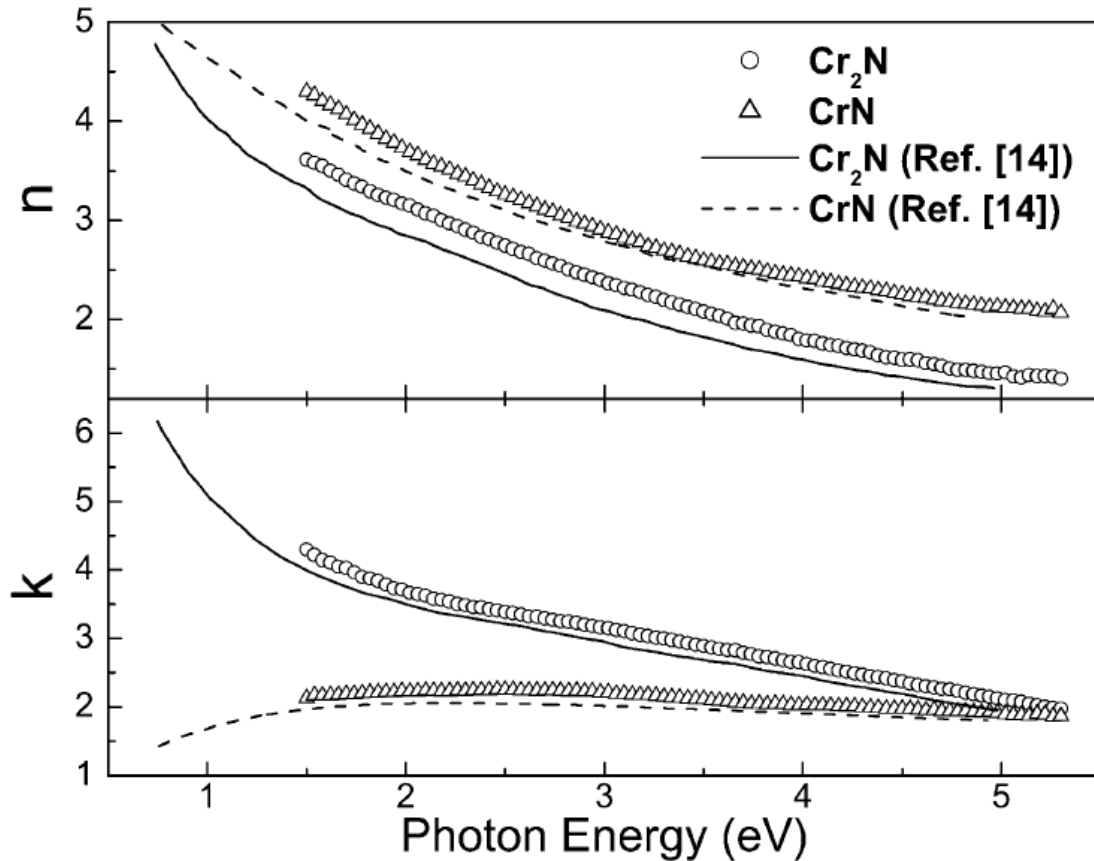


Figura 5-7. Representación del espectro elipsométrico del índice de refracción complejo para Cr_2N (los círculos son los datos de Logothetidis y la línea continua los de Aouadi, Ref [14]) y para el CrN (los triángulos son los datos de Logothetidis y la línea discontinua los de Aouadi, Ref [14]).

La discrepancia de valores puede deberse a que las propiedades de las películas tanto la versión cero y cuatro como las de Logothetidis no son estrictamente iguales, como ya se dijo antes, el mismo Logothetidis en su artículo nos presenta tanto el índice de refracción (n) el coeficiente de absorción (k) comparándolo con los reportados en otro artículo (S. M. Aouadi et al.) al, que él hace referencia y haciendo la observación que los valores obtenidos por él son mayores que los reportados por Aouadi y sugiere que se debe a que sus películas son ligeramente más densas que las obtenidas por Aouadi, relacionando, de esta manera, una propiedad mecánica con una óptica.

En el caso de la constante de absorción k para el intervalo entre 1.5 eV y 5.5 eV los dos investigadores obtienen valores cercanos a 2 con una forma bastante uniforme, mientras que en el caso del espectro 6-5 no es uniforme a primera vista pero si se toma en cuenta la

escala de Logothetidis que va de 1 a 6 (para poder graficar los valores de k para Cr₂N) con los de este espectro 6-5 que van de 1.90 a 2.15 podremos explicar la diferencia en la forma. Los valores específicos de este trabajo son 1.98 y 1.90, para las versiones 0 y 4 y a 1.5 eV, mientras para 5.5 eV son 1.95 y 2.04. Pero los valores vuelven a coincidir, tanto los investigadores como los de este trabajo, se tienen valores alrededor de 2.

Lo que se puede concluir de este análisis comparativo de este trabajo con el de los investigadores anteriores es que un espectro con forma diferente implica una película diferente sobre todo en estequiometría. Si la forma es semejante pero parece estar desfasada se puede deber a propiedades con diferente valor como la dureza y si los valores son diferentes aun cuando la forma sea semejante, esto se puede deber a una variación de una propiedad mecánica como la densidad de empaquetamiento de la película o a que la película es lo suficientemente gruesa para tener propiedades en bulto más que de película delgada.

Como se puede ver por el análisis anterior la elipsometría espectroscópica además de ser una técnica no invasiva, es fuertemente sensible a la variación no solo en las propiedades ópticas sino también en las estructurales, cuyos cambios son en general inducidos por cambios en las condiciones de depósito. De modo, que se ve a la elipsometría como una buena opción para monitorear un proceso en tiempo real donde el control de los parámetros es esencial en las propiedades de la película delgada resultante.

5.4 Comparación de rugosidades mediante elipsometría y AFM.

5.4.1 Antecedentes.

Uno de los objetivos del trabajo era analizar el modelo de dispersión más apropiado para el análisis de este tipo de películas. Lo primero que se determinó es que era necesario considerar el modelo extendido de Drude-Lorentz:

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})\omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2 + i\Gamma_o\omega} + \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i\Gamma_d\omega} + \sum_{j=1}^2 \frac{f_j\omega_{oj}^2}{\omega_{oj}^2 - \omega^2 + i\gamma_j\omega} \quad \text{Ecuación 5-1.}$$

Debido a la presencia de electrones libres, los nitruros metálicos son en general materiales conductores, y sin embargo no se tenía claro cuántos osciladores (respuesta de electrones ligados o transiciones inter/intra banda) era necesario tomar en cuenta. Después de realizar algunos ensayos previos se decidió utilizar el modelo con tres osciladores debido, entre

otras causas, a que daba mejores resultados para la bondad de ajuste (χ^2) y determinar si los resultados del ajuste para los cinco NMT's eran congruentes con otros resultados.

Las medidas con las que se compararon los resultados de este trabajo fueron con los valores de las rugosidades obtenidos mediante AFM y con las propiedades ópticas reportadas en la literatura especializada por otros investigadores.

A las rugosidades obtenidas mediante el modelo con 3 osciladores la denominamos, para motivos de comparación con las rugosidades de AFM, como R3 (ver tabla 5-13).

Nitruro Metálico:→	TiN 0	TiN 4	ZrN 0	ZrN 4	NbN 0	NbN 4	TaN 0	TaN 4	CrN 0	CrN 4
Rugosidad obtenida mediante SE										
R3 osciladores (nm)	6.771	9.6082	5.59	4.058	2.09	12.1	6.459	8.51	5.762	5.251
Rugosidad obtenida mediante AFM										
Ra (nm)	0.362	0.617	0.944	0.396		0.564	3.77		5.82	0.837
Rq (nm)	0.467	0.803	1.14	0.633		0.705	4.77		7.27	1.06
Rzjis (nm)	5.40	9.85	8.77	10.4		7.60	32.0		45.6	9.63
Rz (nm)	8.81	24.1	10.3	15.7		8.32	35.4		50.1	10.7

Tabla 5-13.- Comparación entre el grosor de las rugosidades obtenidas por elipsometría espectroscópica (SE) y las obtenidas en el microscopio de fuerza atómica (AFM). Para 3 osciladores se usó el tercero y cuarto términos del modelo Drude-Lorentz (2 osciladores + 1 oscilador). Se considera además la oscilación de 1 electrón libre (el término de Lotentz). Para AFM Ra es la rugosidad media, Rq es ka raíz cuadrática media de la altura, Rzjis considera el promedio entre las 5 alturas mayores y las 5. Rz es el valor de la máxima altura encontrada.

Es importante destacar algunos puntos antes de adentrarnos a esta primera comparación:

1. Las áreas analizadas son diferentes, por elipsometría corresponde a un círculo de 1200 μm de diámetro y por AFM a un cuadrado de escasos 2 μm por lado.
2. Para elipsometría es importante que las superficies presenten rugosidades cuya escala de longitud de las irregularidades sean menores a las longitudes de onda utilizadas, ya que de otra forma pueden tenerse efectos de depolarización de la luz. Sin embargo, aún en escalas de rugosidades menores a las longitudes de onda, es necesario agregar en los modelos una capa de medio efectivo para simular la microrrugociad cuyo efecto en las mediciones es consecuencia de la heterogeneidad en las funciones dieléctricas de la capa más externa³⁴, en este caso, el modelo de Bruggeman, que considera esferas uniformemente distribuidas de NMT y huecos.

Mientras que en AFM más que “ver” la superficie, la “siente” y podemos pensar que es más cercana la imagen a la realidad. Sin embargo, desde el punto de vista conceptual, se definen diferentes “rugosidades” y no es claro cuál de estas definiciones (R_{zjis} y R_a o R_q) deba ser comparable con lo determinado por elipsometría.

5.4.2 Los valores de rugosidad.

La comparación de rugosidades en la tabla 5-13 da resultados para elipsometría (SE) que se pueden comparar en la mayoría de los NMT (TiN_0 y 4, ZrN_0 y 4, NbN_0 y CrN_4) con el parámetro R_{zjis} (que se definió en la ecuación Ecuación 2-50. como R_z pero que el software de AFM le agrega el sufijo jis para hacer referencia a la norma JIS B0601 y así distinguirla de la máxima altura encontrada que se denomina simplemente R_z). Sin embargo para TaN_0 y CrN_0 la comparación de la rugosidad por SE tiene más sentido con el parámetro R_a o incluso con R_q definidos en las ecuaciones 2-48 y 2-49 respectivamente.

ANÁLISIS DE RESULTADOS.

En el capítulo 4 a partir de los espectros de constante dieléctrica (y de los espectros de índice de refracción y coeficiente de extinción en el apéndice) se puede ver claramente que para el TiN , ZrN y NbN los espectros elipsométricos para las películas 0 y 4, son iguales en forma y valores. A la luz del análisis previo donde se comparan resultados con los reportados en la literatura, se deduce que tienen propiedades ópticas semejantes y por lo tanto representan películas iguales. Hay una frecuencia del plasmón apantallado diferente de cero (lo cual indica un comportamiento metálico). Mientras que para TaN y CrN los espectros elipsométricos para las películas 0 y 4 son diferentes, deducimos entonces que son películas con propiedades ópticas diferentes.

Una posible interpretación tiene que ver con la orientación preferencial que fue reportada originalmente en el trabajo de tesis del doctor Olaya³² el cual indica que para el TiN y ZrN la orientación preferencial no cambia al pasar de la configuración 0 a la 4 (ver tabla 3-2), en ambos casos es [200]. En cambio el TaN sí cambia su orientación preferencial, en la configuración 0 es [200] mientras que para la 4 es [111], esto puede explicarse suponiendo

que el cambio de orientación preferencial implica un material con propiedades diferentes y consecuentemente un espectro diferente entre las dos versiones (0 y 4) mientras que el cambio de la orientación preferencial implica un material con propiedades semejantes y por lo tanto el mismo espectro en las dos versiones (0 y 4). Aun el CrN, que cambia parcialmente su orientación tiene dos espectros diferentes, en la versión 0 es [200] y en la versión 4 presenta una mezcla de las dos, [200] y [111]. Lo anterior nos lleva a concluir que aún en el caso de mezcla de fases tendremos espectros diferenciados.

Es cierto que por sí misma la orientación de grano no implica un cambio en las propiedades ópticas del material, más bien es un parámetro que mide cuándo un cambio en el balanceo del magnetron produce un cambio en los parámetros de depósito del material lo que a su vez produce un cambio en las propiedades de la película.

En palabras del Dr. Olaya³² el desbalanceo en el magnetron, produce un mayor bombardeo iónico. Cuando este incremento en el bombardeo iónico produce un cambio en la orientación preferencial, provoca paralelamente un aumento en la dureza, módulo elástico, resistencia a la corrosión y al desgaste y disminuye el tamaño de grano. Da como ejemplo los siguientes valores: *“la dureza aumentó desde 27.4 GPa en la muestra NbN0 a 38.4 GPa en el NbN4 y el módulo elástico varió de 343.3 GPa a 445 GPa para las mismas muestras”*.

El NbN es un caso especial para el que el Dr. Olaya reporta un cambio en la orientación preferencial (ver tabla 3-2) y sin embargo el espectro respectivo indica que las dos versiones son iguales (ver figura 4-13). Una posible explicación tiene que ver con el número de osciladores del modelo de dispersión elegido. Como se dijo antes el software del modelo de dispersión de Drude-Lorentz tiene la posibilidad de elegir el número de osciladores con el que se va a trabajar. Los datos reportados en este trabajo corresponden a 3 osciladores, pero presentan la contradicción de obtenerse la misma función dieléctrica para ambas orientaciones cristalográficas. Para el NbN se realizó nuevamente el ajuste con un modelo de 2 osciladores, la figura 5-8 muestra que utilizando este modelo la función dieléctrica es ligeramente diferente al cambiar las condiciones de depósito de 0 a 4 V.

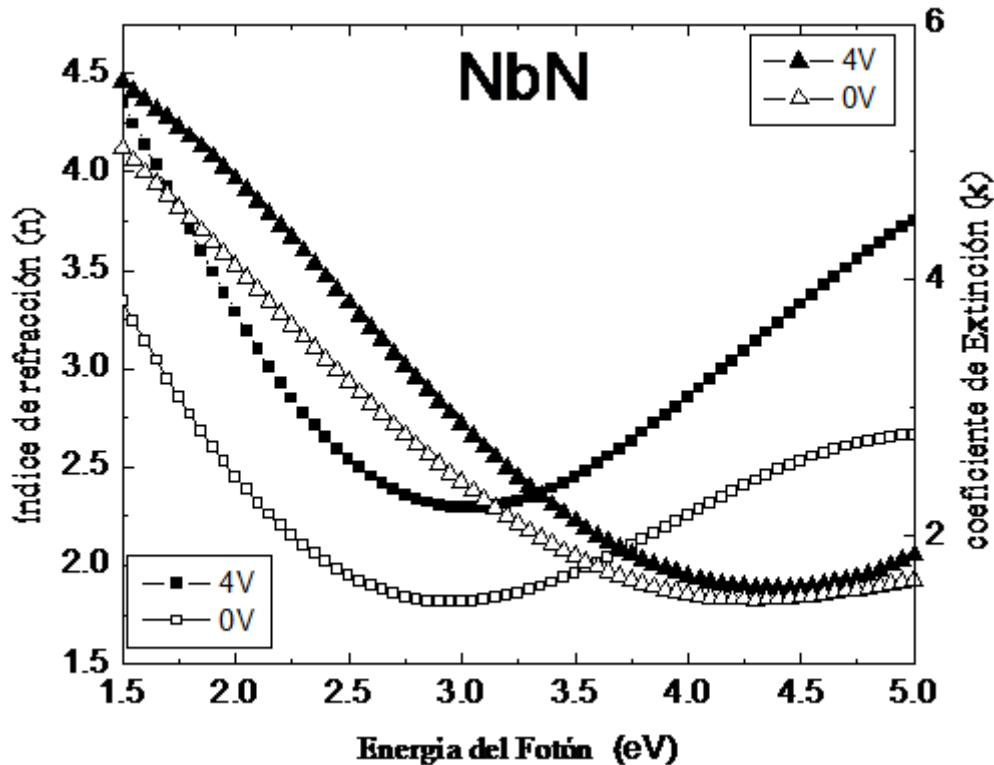


Figura 5-8. Espectro de n y k para el NbN obtenida usando 2 osciladores en el modelo de dispersión de Drude y Lorentz. Los dos espectros de abajo (cuadros y círculos) corresponden a la versión 0.

La conclusión, anterior junto con la comparación con lo reportado en la literatura (ver apartado 5.2), nos lleva a concluir que en una investigación con elipsometría, es necesario realizar otros estudios que nos permitan elegir el mejor modelo de dispersión que nos dé resultados compatibles y una vez elegido, usarlo en procesos de producción de estos u otros NMT.

O más todavía, una vez obtenidos los parámetros del modelo como la frecuencia (ω_{0i}), amplitud (f_i) y coeficientes de amortiguamiento (Γ_i) de cada NMT, se debe analizar la contribución individual de los diferentes osciladores a la función dieléctrica (ϵ) del respectivo NMT. Un procedimiento es observar los valores que da como resultado el software del elipsómetro (tabla 4-1) y si la frecuencia del oscilador (ω_{0i}) cae fuera del intervalo de medición (en nuestro caso 1.5 a 5.5 eV) o bien si la amplitud (f_i) es pequeña es probable que no influyan en el modelado de la función dieléctrica (ϵ). Otro procedimiento es el uso de la ecuación 5-1 en conjugación con los valores de la tabla 4-1, poniendo en cero algunos valores que cancelen la parte de la ecuación que no corresponde al oscilador que se analiza, así por ejemplo si en el software del elipsómetro hacemos $\omega_p = f_1 = f_2 = 0$

quedarán vigentes solo ϵ_∞ y el segundo sumando de la ecuación 5-1 que corresponde al oscilador 1. Enseguida se enumeran las variables que deben ponerse a cero para resaltar la contribución de cada oscilador:

- Oscilador 1 $\omega_p = f_1 = f_2 = 0$,
- Oscilador 2 $\epsilon_\infty = \omega_t = \omega_p = f_2 = 0$,
- Oscilador 3 $\epsilon_\infty = \omega_t = \omega_p = f_1 = 0$,
- Drude $\epsilon_\infty = \omega_t = f_1 = f_2 = 0$,

En el caso del TiN para la versión cero y el oscilador 1 asignamos el resto de los valores que no son cero, así por ejemplo, $\epsilon_\infty = 2.31$; $\epsilon_s = 8.40$; $\omega_t = 6.09$ y $\Gamma_0 = 3.62$ (tomados de la tabla 4-1). Haciendo lo mismo para cada término de la ecuación 5-1 encontramos la contribución de cada oscilador. Se puede observar en la gráfica **respectiva** que los osciladores 2 3 del TiN0 no contribuyen significativamente a la función dieléctrica del TiN y por lo tanto concluimos que nuestro modelo está sobreparametrizado y que bastaría un solo oscilador para modelarlo, pudiendo eliminar los osciladores 2 y 3, que se ve del espectro elipsométrico, que su contribución es mínima.

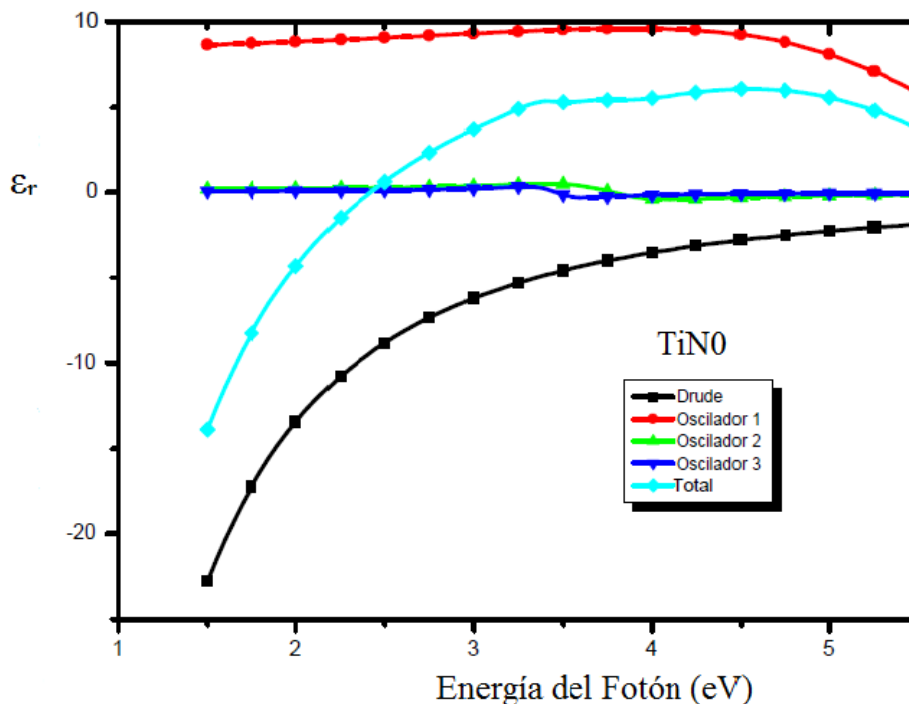


Figura 5-9. Contribución de cada término de la ecuación 5-1 a la función dieléctrica real para el TiN0.

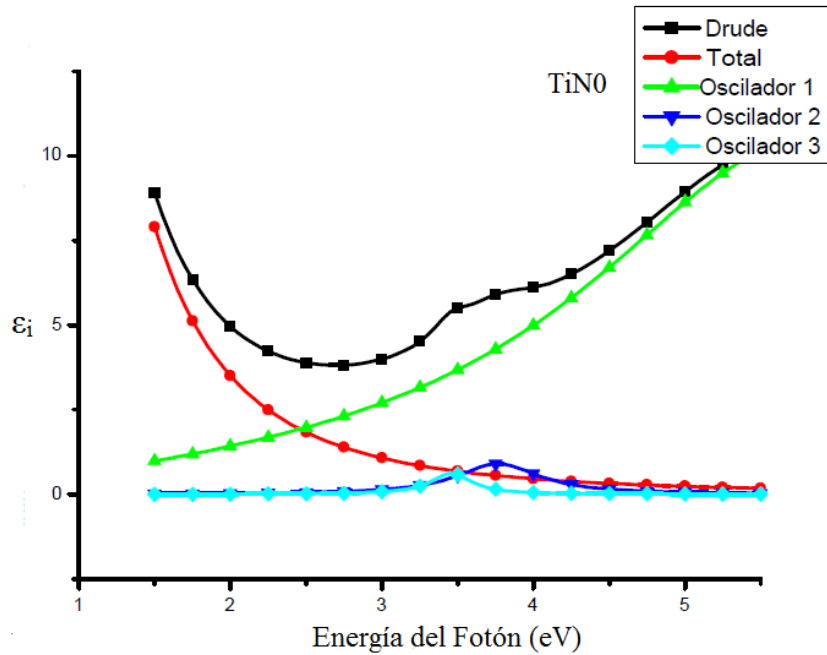


Figura 5-10. Contribución de cada término de la ecuación 5-1 a la función dieléctrica imaginaria para el TiN0.

Repitiendo la operación para el TiN4 y graficando vemos que también para esta película la contribución de los osciladores 2 y 3 a la función dieléctrica es también escasa y, por lo tanto, pueden ser eliminados.

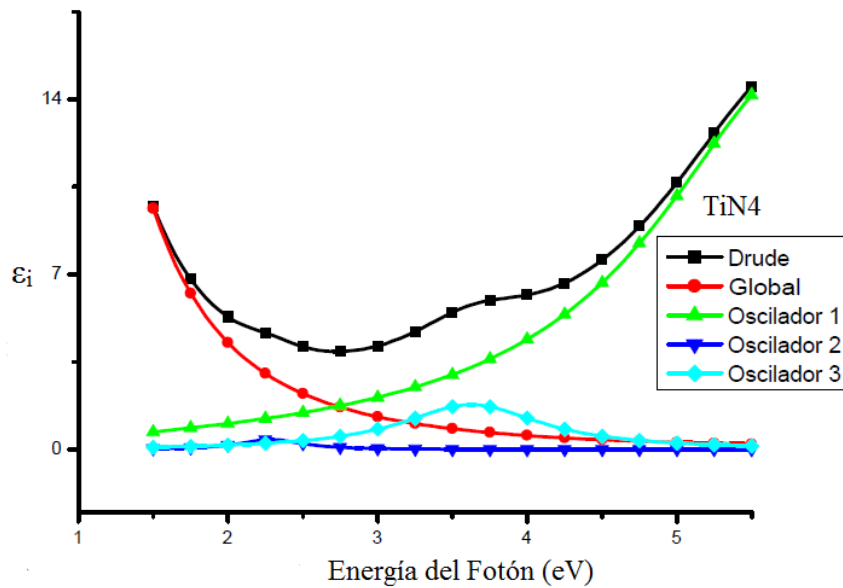


Figura 5-11. Contribución de cada término de la ecuación 5-1 a la función dieléctrica real para el TiN4.

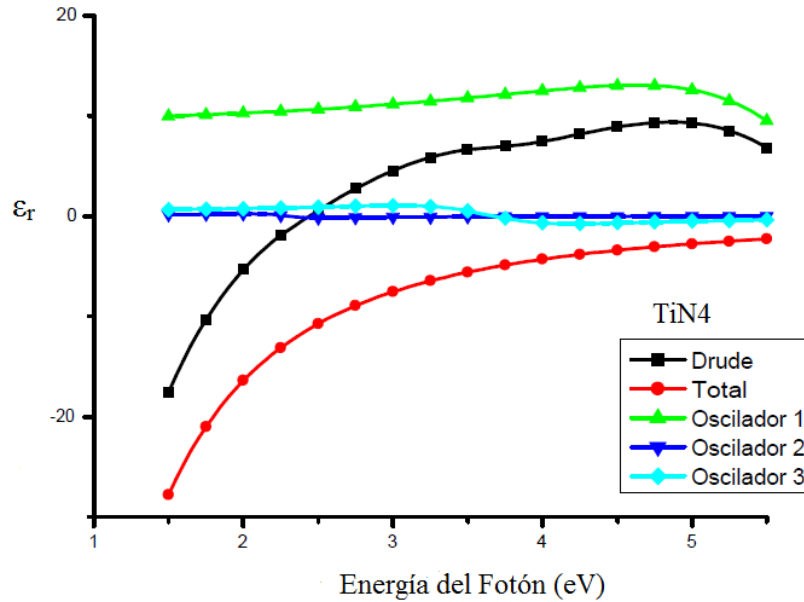


Figura 5-12. Contribución de cada término de la ecuación 5-1 a la función dieléctrica imaginaria para el TiN4.

Los resultados anteriores son congruentes con los reportados por P. Patsalas et al⁴ quienes reportan el uso de dos osciladores para las películas de TiN (Drude y oscilador 1 en este trabajo).

5.5 CONCLUSIONES.

La elipsometría es una técnica no invasiva que en principio es sencilla, consiste en hacer incidir un haz de luz de polarización conocida sobre una muestra, medir el cambio en el estado de polarización de la luz reflejada y asociar este cambio a las propiedades ópticas del material que se quiere investigar, mediante la elección de un modelo geométrico y de un modelo de dispersión apropiados. En el caso de películas delgadas se puede estimar además su grosor.

Para el presente trabajo se eligió un modelo geométrico que consta de un sustrato de silicio cristalino, una capa delgada de NMT y una capa de rugosidad que consiste de 50% de NMT más 50% de huecos. En el modelo de dispersión se usó el modelo clásico de Drude-Lorentz que viene reportado en la literatura como el que da mejores resultados para estos NMT, sino que además usándolo con 3 osciladores dio, junto con el modelo geométrico, muy buenos valores de χ^2 para cada una de las corridas de modelado de este trabajo (en todos los casos $\chi^2 \ll 1$, ver fila 15 de la tabla 4-1)

La parte difícil es cuando se trata de elegir el número de osciladores con los que puede trabajar el modelo clásico de dispersión. Estudios teóricos de la estructura de banda reportan posibles transiciones electrónicas para ciertas energías características como se muestra en la tabla 5-15 para dos autores diferentes. Se puede ver que algunas de estas energías (T1) son similares a las energías del oscilador principal (ω_i) reportado en la tabla 4-1 mientras que para las otras la concordancia no es tan clara.

Es por eso que hay que recurrir a otros estudios como los de rugosidad de AFM reportados en el capítulo 4 de este trabajo, o bien al análisis de los valores de frecuencia y amplitud de los osciladores y al análisis de la contribución de cada uno de ellos individualmente para saber si deben ser considerados o no en busca de validación de los datos

	C. Stampfl et al ⁶		Papaconstantopoulos et al ²⁵		
	T1	T2	T1	T2	T3
TiN	6.38	1.29			
ZrN	6.57	2.11			
NbN	6.01	1.24	5.99	2.04	2.18
TaN	5.44	1.61	5.03	2.31	2.86
CrN			6.53	0.82	0.41

Tabla 5-14. Valores teóricos de transiciones interbanda calculados con 2 y 3 osciladores. T1 es la primera transición, T2 la segunda y T3 la tercera

Por otro lado, al comparar la orientación preferencial de grano reportadas por el Dr. Olaya (ver tabla 3-2) se encontró que cuando ésta no cambia entre las versiones 0 y 4, los valores elipsométricos de las propiedades ópticas (función dieléctrica o índice de refracción) son muy parecidos, es el caso del TiN y ZrN, pero si la orientación preferencial cambia, también cambian los valores de las propiedades ópticas, es el caso de TaN y CrN (aun en el caso del CrN donde se obtiene una mezcla de orientaciones, tabla 4-14), sin embargo, la orientación preferencial de grano es sólo un parámetro que me indica que otras propiedades como la dureza de la película, entre otras, también cambió (aunque por sí misma no produce un cambio en las propiedades ópticas).

Ahora bien, para el NbN, en que los resultados obtenidos indican que los valores de las propiedades ópticas son iguales, la orientación de grano reportada es diferente. Esto nos llevó a buscar los datos simulados con el modelo de dispersión de 2 osciladores para este NMT y comprobamos que los valores si son diferentes (ver figura 5-8).

Este análisis permite obtener las siguientes conclusiones:

La elipsometría es una técnica muy sensible, una variación aun pequeña (como la mezcla de orientaciones preferenciales de grano) en las propiedades de la película muestra variación en los valores de las propiedades ópticas.

Aún cuando el uso de 3 osciladores para el modelo clásico da buenos valores de bondad de ajuste ($\chi^2 \ll 1$), es necesario analizar los valores obtenidos por el programa del elipsómetro para determinar si es significativa la contribución individual de cada oscilador, por lo tanto, no se puede generalizar el número de osciladores aún cuando se trate del mismo grupo de compuestos. Conviene además reforzar el uso del modelo elegido con otros estudios para hacer la elección correcta.

Por ejemplo, en este trabajo, los resultados obtenidos del modelo de dispersión de Drude-Lorentz con 3 osciladores da valores congruentes con los reportados en otras investigaciones, sin embargo, al comparar con la orientación de grano en las películas, encontramos una incongruencia con el NbN, lo que nos llevó a pensar que es necesario no sólo comparar resultados con otras investigaciones sino analizar los parámetros del modelo en más detalle a partir del significado de los valores de la frecuencia (ω_{0i}) de los osciladores y su respectiva amplitud (f_i). Por ejemplo, la frecuencia del oscilador ω_{02} para todos los NMT's (ver tabla 4-1) está dentro del intervalo de medición (entre 1.98 y 5.62 eV), sin embargo las amplitudes de estos osciladores para TiN0, TiN4, ZrN0, ZrN4 y NbN0 son muy pequeñas (entre 0.04 y 0.56) por lo que seguramente su contribución no sea sustancial y pueda descartarse este oscilador del modelo de dispersión. Un análisis semejante sería necesario para las frecuencias ω_{01} y sus respectivas amplitudes además de los otros parámetros.

Aprendimos entonces que el valor de la frecuencia de los osciladores debe estar en el intervalo de medición y que hay que analizar la amplitud de la misma para ver si es relevante el considerarlo.

La gran ventaja del proceso, es que una vez elegido el modelo éste puede emplearse para monitorear la fabricación de estos recubrimientos duros con la certeza de que los parámetros obtenidos son confiables.

El seguimiento del proceso mediante elipsometría *in situ* permite ir ajustando los valores de los parámetros de depósito para obtener las propiedades de película deseada.

En este trabajo los resultados se pueden asociar a la orientación preferencial de los cristales de las películas (aun cuando por sí misma el cambio en la orientación preferencial no produce cambio en las propiedades ópticas, sino que es un parámetro que nos permite suponer cambio en las propiedades mecánicas consecuencia de cambio en las condiciones de depósito) siempre y cuando se tenga el cuidado de elegir correctamente el modelo de dispersión y el número de osciladores.

Las películas de TiN y ZrN no cambian su orientación preferencial de grano al depositarlas con el magnetrón balanceado o desbalanceado (versiones 0 y 4 de los NMT), mientras que las de NbN, TaN y CrN si son afectadas en orientación preferencial de grano al pasar de la configuración 0 a la 4.

Los resultados de este trabajo fueron validados por diferentes investigaciones reportadas en varios artículos aunque la finalidad de estos y aun los procedimientos eran diferentes a los empleados aquí.

6 APÉNDICE.

A continuación se presentan los espectros de los valores del índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k) de cada NMT contra la energía del fotón (eje horizontal) en el intervalo de 1.5 eV a 5.5 eV. Los cuadrados corresponden a n (eje vertical izquierdo) y los triángulos a k (eje vertical derecho), las figuras huecas (cuadros y triángulos) son de la versión 0 y las rellenas la versión 4. Se simboliza el índice de refracción de la versión 0 por n_0 , y el coeficiente de extinción por k_0 . Para la versión 4 los símbolos respectivos son n_4 y k_4 . La energía del fotón se expresa en eV.

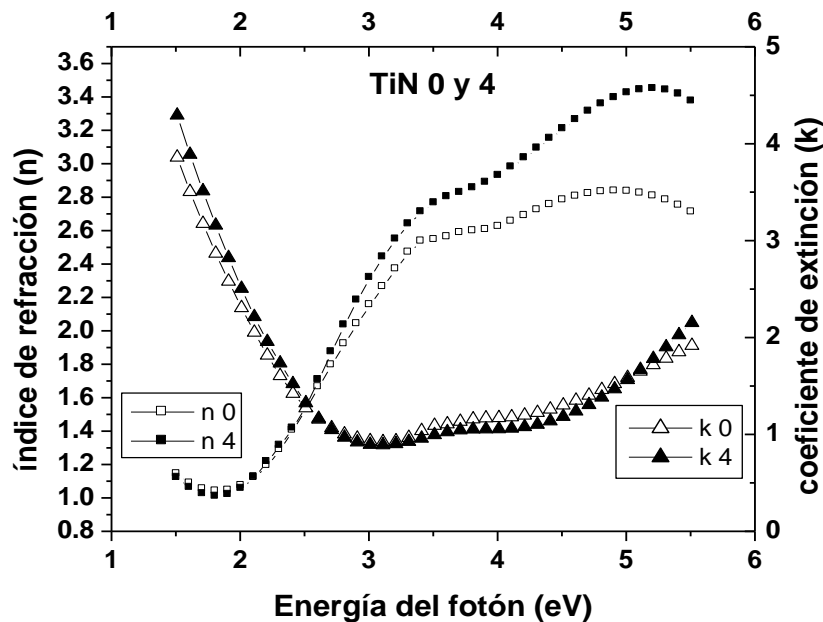


Figura 6-1. Nitruro de Titanio TiN. El espectro muestra los valores del índice de refracción n para TiN0 (cuadro hueco) y para TiN4 (cuadro lleno) así como los valores del coeficiente de extinción k para TiN0 (triángulo hueco) y para TiN4 (triángulo lleno). El intervalo del espectro va de 1.5 eV a 5.5 eV para la energía del fotón.

Para las películas de TiN (figura 6-1) n empieza con valores bajos ($n_0 = 1.14$ y $n_4 = 1.12$), en un descenso rápido pero corto alcanzan un mínimo ($n_0 = 1.04$ y $n_4 = 1.01$ en 1.8 eV), hasta 2.7 eV los valores de n_0 y n_4 son parecidos (1.79 y 1.87) después los valores empiezan a separarse. Hasta 3.4 eV el ascenso es rápido y constante ($n_0 = 2.53$ y $n_4 = 2.71$), a partir de esta energía de fotón los dos espectros disminuyen su pendiente y diferencian aun más sus valores. Los dos espectros alcanzan un máximo ($n_0 = 2.83$ a 4.9 eV y $n_4 = 3.45$ a 5.2 eV) para finalizar con un ligero descenso ($n_0 = 2.71$ y $n_4 = 3.37$). Hasta 2.0 eV $n_0 > n_4$, a partir de 2.1 eV $n_4 > n_0$.

El espectro de k tampoco es uniforme, existe una deformación entre 3.5 eV y 4.5 eV. Empieza con valores altos ($k_0 = 3.86$ y $k_4 = 4.29$) descendiendo uniformemente hasta un mínimo ($k_0 = 0.92$ y $k_4 = 0.89$ a 3.1 eV) aquí los valores se hacen muy semejantes. Entre 3.1 eV y 4.6 eV los valores son casi constantes ($k_0 = 1.22$ y $k_4 = 1.24$ a 4.6 eV) después de esta energía de fotón hay un ascenso uniforme (hasta $k_0 = 1.92$ y $k_4 = 2.15$).

En las películas de ZrN (figura 6-2) el espectro del índice de refracción es semejante a la de TiN (empiezan en $n_0 = 1.58$ y $n_4 = 1.44$) pero con tres diferencias:

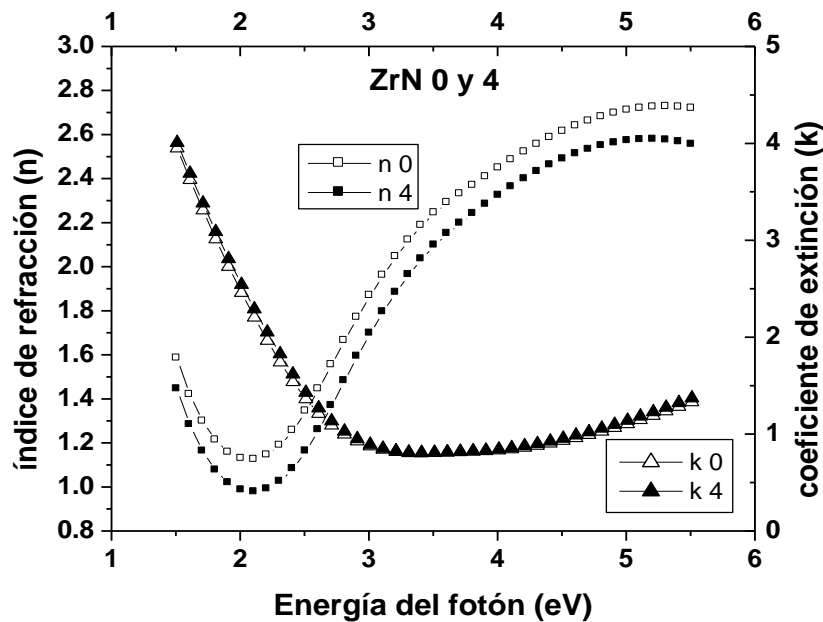


Figura 6-2. Nitruro de Zirconio ZrN. El espectro muestra los valores del índice de refracción n para ZrN0 (cuadro hueco) y para ZrN4 (cuadro lleno) así como los valores del coeficiente de extinción k para ZrN0 (triángulo hueco) y para ZrN4 (triángulo lleno). El intervalo del espectro va de 1.5 eV a 5.5 eV para la energía del fotón.

1. El primer descenso es más prolongado, por lo que el mínimo se da a una energía de fotón mayor ($n_0 = 1.12$ y $n_4 = 0.98$ en 2.1 eV para las dos películas).
2. El ascenso es más uniforme y el máximo se da para $n_0 = 2.73$ a 5.2 eV y para $n_4 = 2.58$ a 5.3 eV.
3. n_0 y n_4 ni se juntan ni se cruzan como en TiN (figura 6-1) y en todo el intervalo $n_0 > n_4$. Terminando en $n_0 = 2.72$ y $n_4 = 2.55$.

El coeficiente de extinción del ZrN (figura 6-2) también tiene una forma semejante al TiN (figura 6-1) pero es más uniforme en su descenso y los valores de las dos películas son muy semejantes. Empiezan con valores altos ($k_0 = 3.95$ y $k_4 = 4.01$) descendienden hasta un

mínimo ($k_0 = 0.81$ y $k_4 = 0.81$ en 3.4 eV) para terminar en un ligero pero constante ascenso ($k_0 = 1.33$ y $k_4 = 1.37$).

Para el NbN (figura 6-3) el índice de refracción de las dos películas da espectros semejantes en forma. A diferencia de ZrN (figura 6-2) $n_0 < n_4$, además el primer descenso es más prolongado (empieza en $n_0 = 2.78$ y $n_4 = 3.06$) y el mínimo se da a una energía de fotón aun mayor ($n_0 = 1.64$ y $n_4 = 1.70$ a 3.6 eV para las dos películas), entre 3.6 eV ($n_0 = 1.84$ y $n_4 = 1.87$) y 4.0 eV ($n_0 = 2.01$ y $n_4 = 2.05$) se da el máximo acercamiento de los dos espectros. Otra diferencia es que los valores de n para el máximo no son mayores que los valores iniciales ($n_0 = 2.26$ a 5.1 eV y $n_4 = 2.31$ a 5.0 eV), que no es el caso de los dos NMT anteriores, los espectros terminan en un ligero descenso ($n_0 = 2.23$ y $n_4 = 2.26$).

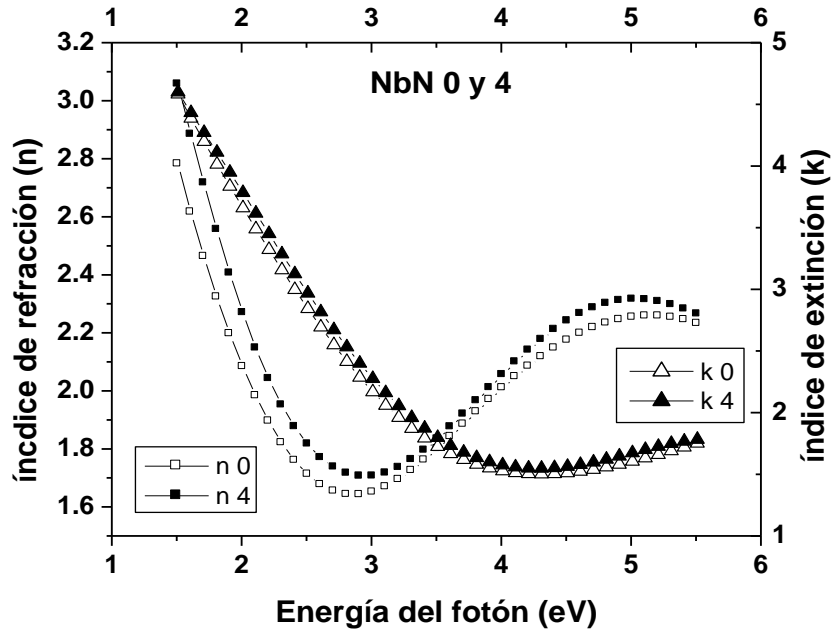


Figura 6-3. Nitruro de Niobio NbN. El espectro muestra los valores del índice de refracción n para NbN0 (cuadro hueco) y para NbN4 (cuadro lleno) así como los valores del coeficiente de extinción k para NbN0 (triángulo hueco) y para NbN4 (triángulo lleno). El intervalo del espectro va de 1.5 eV a 5.5 eV para la energía del fotón.

Los espectros del coeficiente de extinción para NbN (figura 6-3) también tiene forma semejante para las dos películas (empiezan en $k_0 = 4.58$ y $k_4 = 4.60$), pero los valores son menos cercanos que para el ZrN (figura 6-2), además el mínimo se desplaza hasta 4.3 eV (con $k_0 = 1.50$ y $k_4 = 1.55$) y $k_0 < k_4$ para todo el intervalo (terminando en $k_0 = 1.75$ y $k_4 = 1.78$).

Para las películas de TaN (figura 6-4) los valores de índice de refracción difieren considerablemente, aun la forma de la línea de los espectros no es la misma. En todo el intervalo de medición $n_0 < n_4$. Los valores iniciales son cercanos ($n_0 = 4.47$ y $n_4 = 4.58$) pero rápidamente se separan. El valor mínimo se alcanza a una energía de fotón aún mayor que para los tres NMT anteriores ($n_0 = 2.50$ a 3.7 eV y $n_4 = 2.95$ a 4.4 eV). Sigue un ascenso ($n_0 = 2.82$ y $n_4 = 3.23$) sin máximo como en los espectros anteriores.

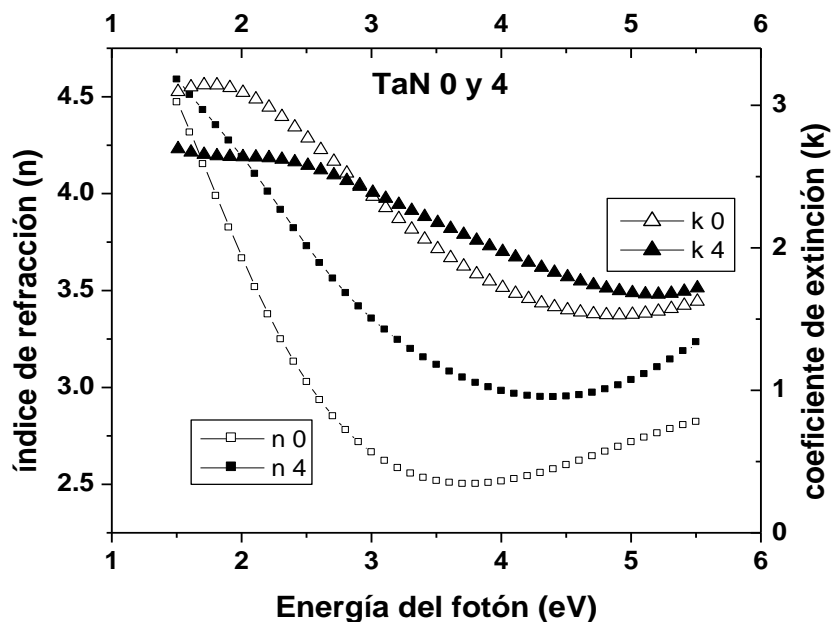


Figura 6-4. Nitruro de Tantalio TaN. El espectro muestra los valores del índice de refracción n para TaN0 (cuadro hueco) y para TaN4 (cuadro lleno) así como los valores del coeficiente de extinción k para TaN0 (triángulo hueco) y para TaN4 (triángulo lleno). El intervalo del espectro va de 1.5 eV a 5.5 eV para la energía del fotón

Los espectros del coeficiente de extinción del TaN también difieren de las de los NMT anteriores, no tienen forma semejante sólo parecida (empiezan en $k_0 = 3.10$ y $k_4 = 2.69$) para las dos películas, no descienden rápidamente, incluso k_0 empieza con un ligero ascenso y un rápido máximo ($k_0 = 3.14$ a 1.7 eV), hay un cruce de valores en 3.0 eV (antes de 3.0 eV $k_0 > k_4$, después de este valor $k_0 < k_4$) el mínimo se alcanza casi al final del intervalo (para $k_0 = 1.53$ a 4.9 eV y para $k_4 = 1.67$ a 5.2 eV) y el repunte es muy ligero sobre todo para k_4 ($k_0 = 1.62$ y $k_4 = 1.72$). En todo el intervalo los valores de k de las dos películas son diferentes.

Para las películas de CrN los espectros del índice de refracción (figura 6-5) son muy sencillas, empiezan en valores altos ($n_0 = 4.68$ y $n_4 = 4.50$) y descienden uniformemente hasta el final del intervalo de medición ($n_0 = 2.39$ y $n_4 = 2.17$). $n_0 > n_4$.

En cambio los espectros del coeficiente de extinción son los más complicadas de los cinco NMT. Empiezan en valores bajos ($k_0 = 1.90$ y $k_4 = 1.98$), ascienden rápidamente hasta un primer máximo ($k_0 = 2.03$ y $k_4 = 2.12$ a 1.9 eV), descienden ligeramente hasta un primer mínimo ($k_0 = 2.02$ a 2.2 eV y $k_4 = 2.10$ a 2.4 eV) siguiendo un ascenso que es pronunciado para k_0 y ligero para k_4 hasta un segundo máximo ($k_0 = 2.11$ a 3.5 eV y $k_4 = 2.12$ a 3.1 eV). Sigue un descenso que es ligero para k_0 y pronunciado para k_4 hasta un segundo mínimo de valores menores que para el primero ($k_0 = 2.04$ a 5.1 eV y $k_4 = 1.95$ a 5.3 eV) terminando k_0 con un repunte ínfimo (2.05) y k_4 con valores constantes (1.95).

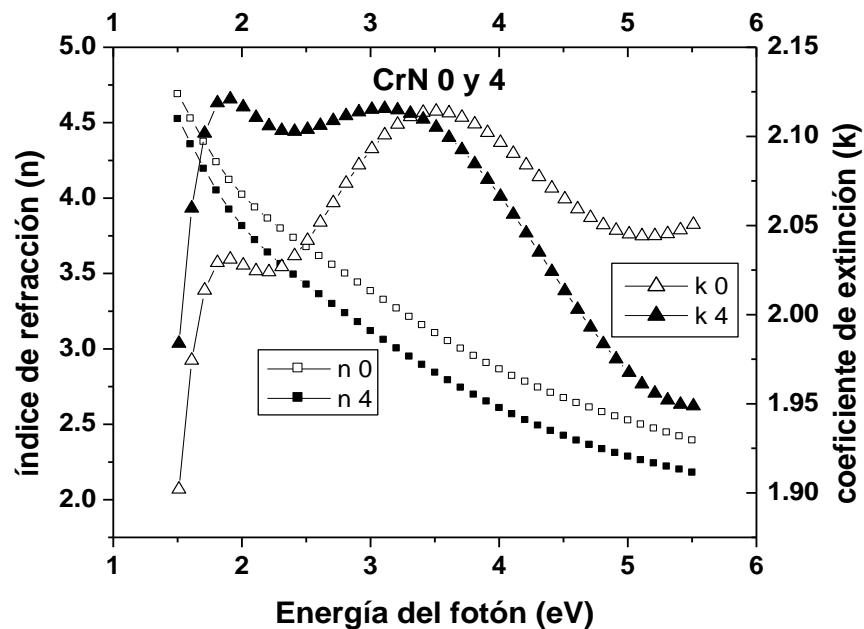


Figura 6-5. Nitruro de Cromo CrN. El espectro muestra los valores del índice de refracción n para CrN0 (cuadro hueco) y para CrN4 (cuadro lleno) así como los valores del coeficiente de extinción k para CrN0 (triángulo hueco) y para CrN4 (triángulo lleno). El intervalo del espectro va de 1.5 eV a 5.5 eV para la energía del fotón.

Como en el caso de la constante dieléctrica, se pueden clasificar los NMT por sus resultados en dos grupos. En el primer grupo compuesto nuevamente por Titanio, Zirconio y Niobio los valores del índice de refracción n y del coeficiente de extinción k para cero y cuatro coinciden con bastante aproximación como si se tratara de las misma película,

mientras que para el segundo grupo, compuesto por Tantalio y Cromo, los espectros para cero y cuatro son diferentes, como si se tratara de dos películas diferentes.

7 BIBLIOGRAFÍA.

- ¹ S. Logothetis, P. Patsalas, K. Sarakinos, C. Charistidis, C. Metaza, *The effect of cristal structure and morphology on the optica propierties of chromium nitride thin films*, Surface and Coatings Technology, 180-
- ² S. M. Aouadi, D. M. Schultze, S. L. Rohde, K. C. Wong, K. A. R. Mitchell, *Growth and characterization of Cr₂N/CrN multilayer coatings*, Surface and Coating Technology 140 (2001) 269-277.
- ³ P. Hubert, D. Manova, S. Mändl, B. Rauschenbach, *Optical characterization of TiN produced by metal-plasma immersion ion implantation*, Surface and Coating Technology, 142-144 (2001) 418-423.
- ⁴ P. Patsalas and S. Logothetidis, *Optical, electronic, and transport propierties of nanocrystalline titanium nitride thin films*, Journal of Applied Physics, Volume 90, number 9 (1 november 2001) 4725-4734.
- ⁵ Adam Tarniowy, Ryszard Mania, Mieczyslaw Rekas, *The effect of thermal treatment on the structure, optical and electrical propierties of amorphous titanium nitride thin films*, Thin Solid Films, 311 (1997) 93-100.
- ⁶ C. Stampfl, W. Mannstadt, R. Asahi, and A. J. Freeman, *Electronic structure and physical propierties of early transition metal mononitrides: Density-functional theory LDA, GCA, and screened-exchange LDA FLAPW calculations*, Physical Review B, Volume 63 2001, 155106-1, 155106-11.
- ⁷ D. Pilloud, A. S. Dehlinger, J. F. Pierson, A. Roman, L. Pichon, *Reactively sputtered zirconium nitride coatings: structural, mechanical, optical and electrical characteristies*, Surface and Coatings Technology, 174-175 (2003) 338-344.
- ⁸ Peijun Cai, Jine Zhu, Zeheng Yang, Yitai Qian, *Synthesis of one-dimensional nanostructure of chromium nitride*, Materials Chemistry and Physics 95 (2006) 1-4.
- ⁹ E. Ando, S. Suzuki, *Optical and mechanical propierties of Cr and CrN_x films by dc magnetron sputtering*, Journal of Non-Crystalline Solids 218 (1997) 68-73.
- ¹⁰ R. Sanjinés, M. Benkahoud, C. S. Sandu, P. E. Schmid, F. Lévy, *Electronic states and physical propierties of hexagonal β -Nb₂N and δ '-NbN nitrides*, Thin Solid Films, 494 (2006) 190-195.
- ¹¹ Li-Jian Meng, M. P. dos Santos, *Characterization of titanium nitride films prepared by d.c. reactive magnetron sputtering al different nitrogen pressures*, Surface and Coatings Technology, 90 (1997) 64-70.
- ¹² Y.L. Jeyachandran, Sa.K. Narayandass, D. Mangalaraj, Sami Areva b, J.A. Mielczarski, "Properties of titanium nitride films prepared by direct current magnetron sputtering", Materials Science and Engineering A 445-446 (2007) 223-236.
- ¹³ W. Graf, F. Brucker, M. Köhl, T. Tröscher, V. Wittwer, L. Herlitze, *Development of large area sputtered solar absorber coating*, Journal of Non-Crystalline Solids, 218 (1997) 380-387.
- ¹⁴ S. M. Aouadi and P. K. Shreeman, M. Williams, *Real-time spectroscopic ellipsometry study of ultrathin diffusion barriers for integrated circuits*, Journal of Applied Physics, Volume 96, number 7, (1 ocuber 2004), 3949-3955.
- ¹⁵ J. Mistrik, K. Takahashi, R. Antos, M. Aoyama, T. Yamaguchi, Y. Anma, Y. Fukuda, M. B. Takeyama, A. Noya, Z. T. Jiang, S. M. Thurgate, G. V. Riessen, *Spectroscopic elipsometry of TaN_x and VN films*, Thin Solids Films, 455-456 (2004) 473-477.
- ¹⁶ Varvara Karagkiozaki, M. D., MSc, *Atomic force microscopy probing platelet activarion behavior on titanium nitride nanocoatings for biomedical applications. Nanomedicine: NBM 2009;5:64-72, doi:10.1016/j.nano.2008.07.005.*
- ¹⁷ Leo Asinovsky, Larry E. Frisa, *Characterization of PVD TiN uniformity*, Thin Solid Films 313-314 (1998) 303-307.
- ¹⁸ J. Humlíček, A. Nebojsa, J. Hora, M. Straský, J. Spousta, T. Šíkola, *Ellipsometry and transport studies of thin-film metal nitrides*, Thin Solid Films 332 (1998) 25-29.
- ¹⁹ J. M. Leng, J. Chen, J. Fanton, M. Senko, K. Ritz, J. Opsal, *Characterization of titanium nitride (TiN) films on various substrates using spectrophotometry, beam profile reflectometry, beam profile ellipsometry and spectroscopic beam profile ellipsometry*, Thin Solid Films 313-314 (1998) 308-313.
- ²⁰ K. Postava, M. Aoyama, T. Yamaguchi, *Optical characterization of TiN/SiO₂ (1000 nm)/Si system by spectroscopic ellipsometry and reflectometry*, Applied Surface Science 175-176 (2001) 270-275.
- ²¹ F. Levy, P. Hones, P. E. Schimd, R. Sanjinés, M. Diserens, C. Wiemer, *Electronic states and mechanical properties in transition metal nitrides*, Surface and Coatings Technology 120-121 (1999) 284-290.

-
- ²² [15] S. E. Rodil and J. J. Olaya, *Unbalanced magnetic field configuration: plasma and film properties*, Journal of Physics: Condensed Matter 18 (2006) S1703-S1719.
- ²³ Wendell S. Williams, *Electrical properties of hard materials*, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 17 (1999) 21-26.
- ²⁴ Zhigang Wu, Xiao-Jia Chen, Viktor V. Struzhkin, and Ronald E. Cohen, *Trends in elasticity structure of transition-metal nitrides and carbides from first principles*, Physical Review B 71, 214103 (2005).
- ²⁵ D. A. Papaconstantopoulos, W. E. Pickett, B. M. Klein and L. L. Boyer, *Electronic properties of transition-metal nitrides: The group-V and group-VI nitrides VN, NbN, TaN, CrN, MoN and WN*, Physical Review B, Volume 31, Number 2, 15 January 1985.
- ²⁶ Horiba Jobin Yvon; Spectroscopic Ellipsometry, User Guide. 2008.
- ²⁷ Hiroyuki Fujiwara; Spectroscopic Ellipsometry, Principles and Applications; Wiley; 2007.
- ²⁸ Spectroscopic ellipsometry and reflectometry; A user's guide, Harland G. Tompkins, William A. Mc Gahan; Jhon Wily & Sons, Inc.
- ²⁹ Estudio del hinchamiento anómalo de películas delgadas poliméricas mediante elipsometría espectroscópica en CO₂ supercrítico. Tesis de Ing. Oscar Omar Solís Canto; Centro De Investigación y de Estudios avanzados Del Instituto Politécnico Nacional (febrero 2007).
- ³⁰ Dennis Goldstein; Polarized light; 2^a ed.; Marcel Dekker, Inc.; 2003.
- ³¹ Spectroscopic Ellipsometry; Technical Note TN07; Horiba Jobin Yvon.
- ³² Recubrimientos de nitruros metálicos depositados con la técnica de espurreo asistido con campos magnéticos variables. Tesis de doctorado, Jhon Jairo Olaya Florez, Posgrado de maestría y doctorado en ingeniería, Facultad de Química (2005).
- ³³ D. Oezer, G. Ramírez, S. E. Rodil, and R. Sanjinés, “*Electrical and optical properties of Ta-Si-N thin films deposited by reactive magnetron sputtering*”, J. Appl. Phys. 112, 114302 (2012).
- ³⁴ D. E. Aspnes and J. B. Theeten, F. Hottier, *Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry*, Physical Review B, Volume 20, Number 8, 15 October 1979.