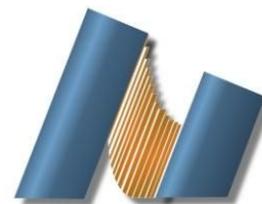




UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA



LICENCIATURA EN NANOTECNOLOGÍA

Crecimiento de películas delgadas de nitruro de tantalio (TaN) por ablación láser y su estudio por la Teoría del Funcional de la Densidad

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:
Michelle Ivonne Cedillo Rosillo

DIRECTOR DE TESIS
Dr. Jesús Antonio Díaz Hernández

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA MAYO 2018



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.

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc. sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía y acepto que en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.

Michelle Ivonne Cedillo Rosillo

TESIS DEFENDIDA POR
MICHELLE IVONNE CEDILLO ROSILLO
Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ

Dr. Jesús Antonio Díaz Hernández

Director del comité

Dr. Wencel José de la Cruz Hernández

Miembro del comité

Dr. Jonathan Guerrero Sánchez

Miembro del comité

Dr. Roberto Sanginés de Castro

Suplente 1

Dra. María Guadalupe Moreno Armenta

Suplente 2

Dra. Laura Cecilia Viana Castrillón

Coordinadora de la Licenciatura en Nanotecnología

25 de mayo del 2018

DEDICATORIA

A mi valiosa familia, porque sin ellos no sería la persona que soy, por todo el apoyo de mis padres, de mis hermanos y mi hermana. Por acompañarme incondicionalmente a lo largo de toda mi vida. A mis padres por mostrarme el camino correcto que debo de recorrer en mi vida, por la educación que me dieron y por apoyarme para venir a vivir a Ensenada desde el primer momento que les dije que quería estudiar aquí. A mis hermanos por todos los momentos que hemos pasado juntos y convivido. A mi hermana por todos los consejos que me ha dado a lo largo de toda mi vida. Gracias a ustedes cumplí mi sueño de estudiar esta carrera, los amo.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor de tesis el **Dr. Jesús Antonio Díaz Hernández** por confiar en mí, brindarme todo el apoyo para la realización de mi tesis y por aceptarme en su grupo de trabajo. Por su paciencia y explicaciones necesarias para mi trabajo

Al **Dr. Wencel de la Cruz** por recibirme en el laboratorio, creer en mí y aceptarme en su grupo NanoDID. Por todo lo que me enseñó para la realización de mi trabajo, su apoyo y sugerencias.

Al **Dr. Jonathan Guerrero** por su apoyo incondicional en los cálculos teóricos y su paciencia conmigo.

Al **Dr. Roberto Sanginés** por el apoyo en el uso del láser y sus correcciones en mi tesis.

A la **Dra. Guadalupe Moreno** por formar parte de mi comité de tesis y todas sus sugerencias en mi trabajo.

Al **Dr. Mario Humberto Farías Sánchez** por otorgarme la beca para trabajar en el laboratorio de ablación láser y poder realizar mi trabajo de tesis.

A la **M. C. Eloisa Aparicio, Dr. Eduardo Murillo, Ing. Israel Gradilla** y al **M. C. David Domínguez** por el apoyo en las caracterizaciones utilizadas.

Un agradecimiento muy especial a mi gran amiga, la estudiante de doctorado, **Elizabeth Ramírez Mondragón**, por haber estado a mi lado desde que llegué a Ensenada, por apoyarme durante todos estos años, por aconsejarme y aguantarme. Valoro mucho nuestra amistad.

A todos los miembros del grupo NanoDID al que pertenezco. A mi amiga, la **M. C. Angélica Garzón Fontecha** por brindarme su apoyo y amistad desde que llegué al laboratorio, por apoyarme en XPS, por su paciencia, escucharme y sus consejos. Al **Dr. Harvi Castillo** por ayudarme a arreglar cierto problema técnico en el RIBER y sus sugerencias. También al **M. C. Alejandro Fajardo** por las asesorías que me brindó para realizar una parte de mi tesis y por su amistad.

A mi amigo el **M. C. Juan Enrique Pérez Reséndiz** por estar conmigo en el CNyN y divertimos juntos, por escucharme y apoyarme.

A mi novio **Abrahan Álvarez** por hacer mi estadía en Ensenada una gran aventura, por escucharme, hacerme reír, motivarme en la realización de mi tesis, por todo tu amor y compañía. Muchas gracias por hacerme feliz. Te amo.

RESUMEN de la tesis de Michelle Ivonne Cedillo Rosillo, presentada como requisito para la obtención del título de LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA. Ensenada, Baja California.

Crecimiento de películas delgadas de nitruro de tantalio (TaN) por ablación láser y su estudio por la Teoría del Funcional de la Densidad

Resumen aprobado por:

Dr. Jesús Antonio Díaz Hernández

Director del comité de tesis

Los nitruros de metales de transición han sido muy utilizados debido a sus características físicas y químicas. Su solidez y estabilidad ha sido muy utilizada en condiciones de alta temperatura y presión. Se sabe que se utilizan nitruros en las puntas de los cohetes y en puntas de brocas y taladros. La dureza que presentan ha tenido aplicaciones en diversas herramientas de corte. Asimismo, los nitruros han sido muy utilizados en forma de películas delgadas debido a que sirven como recubrimientos en materiales a los que se les quiere otorgar propiedades de dureza y resistencia a altas temperaturas. Asimismo, está reportado que presentan superconductividad, propiedad que puede ser aprovechada para fabricar detectores útiles en el campo de la información cuántica.

En este trabajo se pretende crecer nitruro de tantalio en forma de película delgada con estequiometría 1:1. Se utilizará la técnica de ablación láser, variando los parámetros de crecimiento para obtener la estructura y estequiometría deseada. En la caracterización se utilizarán las técnicas de Difracción de Rayos X para conocer su estructura cristalina. La Espectroscopía de Fotelectrón de Rayos X se usará para identificar su estequiometría. Para correlacionar con los resultados experimentales se realizará un estudio mediante la Teoría del Funcional de la Densidad, utilizando el programa Quantum ESPRESSO para simular la estructura de TaN. Se obtendrá la gráfica de densidad de estados, la de densidad de estados parcial y el parámetro de red con mínima energía total de TaN.

Palabras clave: *Teoría del Funcional de la Densidad, ablación láser, nitruro de tantalio.*

ABSTRACT of the thesis presented by Michelle Ivonne Cedillo Rosillo as a requirement to obtain the NANOTECHNOLOGIST degree. Ensenada, Baja California.

Growth of tantalum nitride thin films by pulsed laser deposition and *ab initio* study

In the present work, tantalum nitride thin films were grown by using the laser ablation technique with a Nd-YAG laser on a Ta target (99.999%) varying the N₂ (99.999%) partial pressure in the chamber as well as substrate temperature. X-Ray Diffraction Spectroscopy (Panalytical X'pert Pro MRD system) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), with a X-ray monochromatic source and semispherical analyzer, from SPECS were obtained in order to study the crystallography and stoichiometry respectively. Finally, we report an *ab initio* study of a tantalum nitride fcc unit cell using Quantum ESPRESSO software. We calculated the states density with the purpose of correlating them with our experimental results obtained from XPS close to the Fermi energy.

Keywords: Pulsed laser deposition, Density Functional Theory, tantalum nitride, *ab initio* study.

CONTENIDO

1. Introducción

1.1	Importancia y características de las películas delgadas de nitruro de tantalio.....	1
1.2	Películas delgadas.....	1
1.3	Funciones de onda electrónicas para moléculas diatómicas y poliatómicas.....	6
1.3.1	Primeros principios o <i>ab initio</i> y aproximación de Born-Oppenheimer.....	6
1.3.2	El principio variacional.....	8
1.3.3	Aproximación de Hartree-Fock.....	10
1.3.4	Energía de correlación.....	10
1.3.5	Teoría del Funcional de la Densidad.....	11
1.4.5.1	Densidad de electrones.....	11
1.4.6	Teorema de Hohenberg-Kohn.....	12
1.4.7	Ecuaciones de Kohn-Sham.....	12
1.4.8	Energía de intercambio-correlación.....	13
1.4.9	Aproximación de gradiente generalizado (GGA) y aproximación de la densidad local (LDA).....	13

2. Antecedentes

2.1	Fabricación de películas delgadas de nitruro y análisis de sus propiedades.....	16
2.2	Estudio por DFT del nitruro de tantalio.....	16
2.3	Hipótesis de investigación.....	17
2.4	Objetivo general.....	17
2.4.1	Objetivos específicos.....	17

3. Técnicas y procedimientos experimentales

3.1	Síntesis de películas delgadas por ablación láser.....	17
3.2	Descripción del sistema de depósito de películas delgadas por ablación láser.....	22
3.2.1	Metodología.....	28
3.3	Principios de las caracterizaciones utilizadas.....	29
3.3.1	Caracterización <i>in situ</i>	29
3.3.1.1	Principio de la Espectroscopía de Fotoelectrón de Rayos X (XPS por	

sus siglas en inglés).....	30
3.3.2 Caracterización <i>ex situ</i>	34
3.3.2.1 Principio de la Difracción de Rayos X (XRD por sus siglas en inglés).....	35
3.3.2.2 Principio de la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM por sus siglas en inglés).....	37
3.4 Cálculos teóricos.....	37
4. Resultados y Discusiones	
4.1 Parte experimental.....	39
4.1.1 Espectroscopía de Fotoelectrón de Rayos X.....	39
4.1.2 Difracción de Rayos X.....	44
4.1.3 Microscopía de Fuerza Atómica.....	45
4.2 Parte teórica.....	46
5. Conclusiones	50
6. Bibliografía	51
7. Participaciones en congresos	53

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura

1. Pasos para el crecimiento de películas delgadas: a) Adsorción (fisorción), b) Difusión superficial, c) Formación de enlacesquímicos, d) Nucleación, e) Formación de microestructuras, f) Cambios de volumen.....2
2. Procesos atómicos durante el crecimiento de una película delgada: a) deposición, b) difusión, c) nucleación o formación de islas, d) nucleación como segunda capa sobre una isla, e) difusión a un sitio más bajo del sustrato, f) adhesión a una isla, g) difusión de un átomo que se encuentra en el borde de una isla, h) separación desde una isla, i) difusión de un dímero (16).....4
3. Modos de crecimiento de películas delgadas.....4
4. Aproximación de densidad local (23).....14
5. Representación de la técnica de ablación láser.....18
6. Representación esquemática mostrando las diferentes fases durante la incidencia del láser en el blanco. (A) blanco sin afectar, (B) material evaporado del blanco, (C) plasma denso absorbiendo la radiación láser y (D) plasma expandiéndose fuera del borde transparente al haz láser.....20
7. Representación esquemática de la forma del plasma después de que termina un pulso láser. b) Forma final del plasma antes de que choque con el sustrato (13)....21
8. Diagrama esquemático del sistema RIBER LDM 32. (1) Cámara de UHV para realizar depósitos de películas delgadas por ablación láser, con la línea de nitrógeno de ultra alta pureza (UHP), cuenta con un láser de Nd:YAG, su presión base es de 1.2×10^{-8} Torr. (2) Cámara de UHV para introducción de muestras, cuenta con una presión base de 3×10^{-8} Torr. (3) Cámara de UHV para análisis de XPS in-situ, cuenta con fuentes monocromática y no monocromática de rayos X, posee una presión base de 1.2×10^{-9} Torr.....23
9. Arreglo experimental para el depósito de películas delgadas.....24
10. Motores de paso encargados de mover el carrusel de blancos en la cámara de ablación láser.....25

11. Programa utilizado para el movimiento de los motores de paso, se muestra el código G que se utilizó para mover el carrusel de blancos.....	25
12. Controlador manual de motores de paso.....	26
13. Fuente de voltaje utilizada para calentar el calefactor y electrónica del termopar...26	
14. Medidor de presión de N ₂ utilizado durante el depósito.....	27
15. Láser de Nd:YAG utilizado para el depósito de películas delgadas.....	27
16. Portasustrato maquinado para el presente trabajo.....	29
17. Proceso de la técnica XPS. Un fotón monocromático con energía $h\nu$ incide sobre la muestra y ioniza el material, un electrón se mueve hacia arriba del nivel de vacío (lugar en donde el electrón ya no se encuentra enlazado al átomo), esto provoca un estado desocupado en el nivel interno por lo que el electrón ya no se encuentra enlazado al átomo. BE representa la energía de enlace del electrón expulsado y KE es la energía cinética con la cual salió ese mismo electrón.....	30
18. Curva universal para los valores de λ_{TMFP} . La línea punteada representa la aproximación teórica para los valores (16).....	33
19. Dispersión producida por los centros regularmente espaciados de un cristal, en donde la desviación (2θ) puede producir una dispersión constructiva (figura izquierda) o destructiva (figura derecha).....	36
20. Difractómetro Philips X'Pert-MED.....	37
21. Partes del microscopio de fuerza atómica.....	37
22. Espectro general de baja resolución de XPS.....	40
23. Espectro de alta resolución del doblete Ta 4f con su respectiva deconvolución utilizando diferentes p_{N_2}	42
24. Difractogramas de rayos X a haz rasante de las películas de TaN crecidas por PLD a diferentes temperaturas y presión de 90 mTorr sobre sustratos de MgO (100).....	45

25. Topografía y escalón de una película de TaN.....	46
26. Cantiléver del AFM.....	46
27. Estructura FCC de TaN simulada en xCrysden.....	46
28. Optimización del parámetro de red.....	47
29. Optimización de la energía de corte.....	46
30. Densidad de estados proyectada y total.....	48
31. Densidad de estados proyectada y total cerca del nivel de Fermi.....	48
32. Comparación de banda de valencia obtenido por XPS con DOS teórica.....	49
33. Función respuesta del analizador.....	50

1. Introducción

1.1 Importancia de las películas delgadas nitruro de tantalio

El nitruro de tantalio es un compuesto inerte, el cual presenta diferentes arreglos cristalinos como β -Ta₂N, θ -TaN, η -TaN, δ -TaN, π -TaN, ε -TaN, etc. (1, 2). En forma de película delgada, el TaN es utilizado como resistor con bajo coeficiente de temperatura (-70 a 150 ppm/°C), debido a que presenta estabilidad en términos de degradación con el tiempo y puede operar a una alta temperatura. Estos resistores presentan aplicaciones en el campo de la microelectrónica debido a que los circuitos electrónicos serían más pequeños, más rápidos y tendrían menor costo (3).

El cobre es un gran candidato para usarlo en interconexiones de circuitos integrados debido a su baja resistividad eléctrica y su alta resistencia a electromigración, desafortunadamente el cobre forma compuestos con el silicio a muy bajas temperaturas y entra en contacto con el óxido en presencia de campos de aceleración (4). Para solucionar este problema se puede utilizar el TaN como barrera de difusión entre el cobre y silicio debido a su alta conductividad, alta estabilidad térmica y su fuerte resistencia a la difusión de átomos vecinos (5).

A continuación se mencionan las características más importantes de las películas delgadas.

1.2 Películas delgadas

Tienen un espesor entre unos cuantos nanómetros hasta micrómetros. Para que sean útiles deben de cumplir con lo siguiente:

- 1) Ser químicamente estable en el entorno en que se usará.
- 2) Debe adherirse bien en la superficie que cubre (sustrato).
- 3) Tener un espesor uniforme.
- 4) Ser químicamente puro o tener una composición química controlada.
- 5) Debe tener una baja densidad de defectos en su estructura cristalina.

Una película delgada se debe de adherir al sustrato para poder ser útil. Dado que la película delgada es inherentemente frágil, depende del sustrato para su apoyo estructural. Tal apoyo sólo se logra si la película está unida al sustrato por fuerzas intensas. Las fuerzas de unión pueden ser químicas, es decir, una reacción química en la superficie puede conectar una película con el material adyacente. Por ejemplo, cuando un óxido metálico se deposita en vidrio, este se combina en la interfaz para formar una zona delgada de composición intermedia. En estos casos

las energías de enlace entre la película y el sustrato tienen una magnitud del mismo orden que la de los enlaces químicos, es decir, de 250 a 400 kJ/mol. En algunos casos, la unión entre la película y el sustrato se basa únicamente en fuerzas intermoleculares de van der Waals, como podría darse cuando una película de un polímero orgánico se deposita en una superficie metálica. Las energías que unen la película al sustrato en tales casos podrían ser sólo del orden de 50 a 100 kJ/mol, así que las películas no son tan robustas (6).

Los pasos para el crecimiento de películas delgadas se muestran en la figura 1.

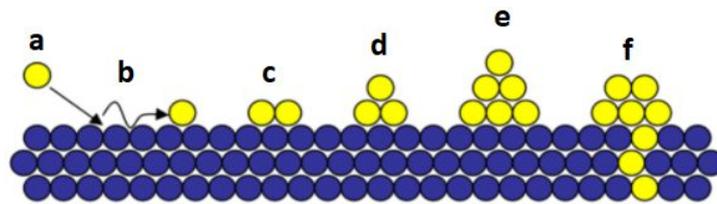


Figura 1. Pasos para el crecimiento de películas delgadas: a) Adsorción (fisisorción), b) Difusión superficial, c) Formación de enlaces químicos, d) Nucleación, e) Formación de microestructuras, f) Cambios de volumen.

La fisisorción o adsorción se refiere a la tendencia de una molécula o ion a concentrarse en los sitios del sustrato conservando su naturaleza química, las fuerzas que ligan la molécula con la superficie del sustrato provienen de interacciones dipolares, es decir fuerzas de Van der Waals. Seguido de esto, la molécula puede difundirse a un sitio de menor energía, formando un enlace químico con el sustrato para crecer la película delgada. Posteriormente ocurre una nucleación, donde se aglomera cierta cantidad de moléculas formando una nueva fase. El conjunto de estas nuevas fases da lugar a la formación de una microestructura, para que por último ocurra un cambio en el volumen de la película depositada (ver figura 1) (7).

De igual forma, para depositar una película delgada en un sustrato se debe de tomar en cuenta el concepto de energía superficial, el cual hace referencia a la energía necesaria para crear una superficie rompiendo los enlaces intermoleculares, por lo tanto, en términos de energía, la superficie posee intrínsecamente menor energía comparado con la masa que constituye el sustrato. Cuando un sustrato posee alta energía superficial, o tendencia para atraer y la película delgada posee baja tensión superficial, es cuando se presenta un buen mojado en la superficie del sustrato.

La energía superficial, ésta puede ser minimizada si el átomo o molécula depositada tiene suficiente energía y tiempo para difundirse a un sitio de menor energía en la superficie del sustrato. Para lograr esto se le otorga energía al átomo o molécula al incrementar la temperatura (7).

Un crecimiento epitaxial o epitaxia es la deposición de una capa o película delgada cristalina sobre un sustrato cristalino, se fuerza a crecer una película uniforme de poco espesor con la misma estructura cristalina del sustrato utilizado (ver figura 2). La epitaxia puede clasificarse en dos categorías muy amplias:

- Homoepitaxia: la capa o película delgada que se deposita sobre el sustrato es químicamente similar a éste.
- Heteroepitaxia: la capa a depositar difiere químicamente, en estructura cristalina, simetría o parámetro de red con respecto al sustrato.

El crecimiento epitaxial es una de las técnicas más importantes para fabricar dispositivos electrónicos y ópticos. Los dispositivos modernos requieren una estructura muy sofisticada y ordenada, la cual debe de estar compuesta de cierta cantidad de películas delgadas de diferente composición. La calidad y el tiempo de vida de este tipo de dispositivos está determinado por la pureza, la perfección estructural y la homogeneidad de las capas epitaxiales. Este tipo de crecimiento depende de diferentes factores como: el método utilizado para producir las películas delgadas y la energía de interfase entre el sustrato y la película epitaxial, por lo que existe una relación directa entre el modo de crecimiento y la morfología de la película. Durante el crecimiento de la película delgada los átomos se pueden ordenar de diferentes formas sobre la superficie del sustrato, las cuales son: deposición, difusión, nucleación o formación de islas, nucleación como segunda capa sobre una isla, difusión a un sitio más bajo del sustrato, adhesión a una isla, difusión de un átomo que se encuentra en el borde de una isla, separación desde una isla y difusión de un dímero (ver figura 2) (7).

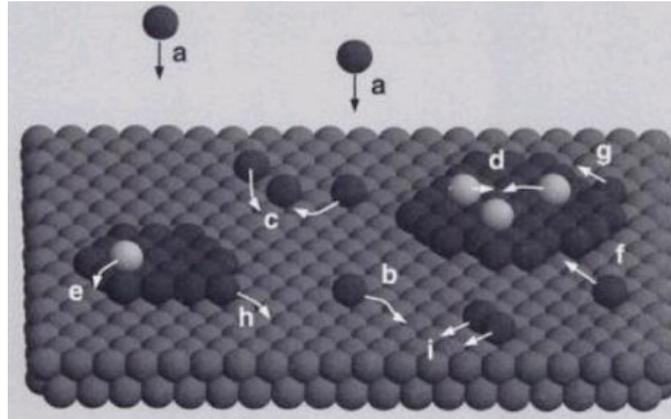


Figura 2 Procesos atómicos durante el crecimiento de una película delgada: a) deposición, b) difusión, c) nucleación o formación de islas, d) nucleación como segunda capa sobre una isla, e) difusión a un sitio más bajo del sustrato, f) adhesión a una isla, g) difusión de un átomo que se encuentra en el borde de una isla, h) separación desde una isla, i) difusión de un dímero (7).

Experimentalmente se distinguen tres tipos de crecimiento, los cuales son: Frank-Van der Merwe (FV), Volmer-Weber (VW) y Stranski-Krastanov (SK) (ver figura 3).

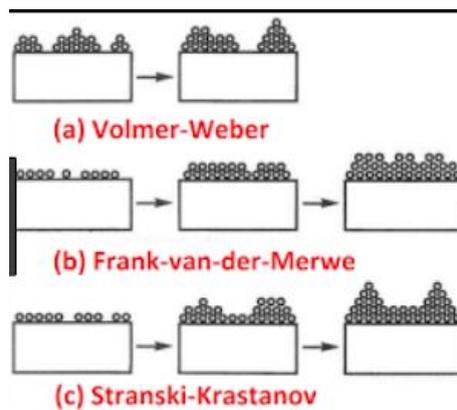


Figura 3. Modos de crecimiento de películas delgadas.

Modo de crecimiento Volmer-Weber (VW)

Este tipo de crecimiento es el opuesto al FM. Consiste en una fase principal de un gran número de superficies en nucleación (o islotes) y una segunda fase que se constituye por la propagación de la primera fase. La interacción entre los átomos del material depositado es mayor que la interacción con los átomos del sustrato, consecuentemente se forman más islotes (ver figura 3a).

Modo de crecimiento Frank-Van der Merwe (FM)

Durante este crecimiento (también llamado crecimiento capa por capa) ocurre la nucleación de una nueva capa únicamente después de que otra se complete en la parte de abajo, en forma ideal este tipo de crecimiento ocurre a lo largo de toda superficie del sustrato. Sin embargo, los cristales no son totalmente perfectos y contienen defectos como dislocaciones que pueden actuar como *sumideros* para el depósito de una película. En este tipo de crecimiento los átomos son muy compatibles con el sustrato y prefieren adherirse directamente a éste. Al final, la película delgada es muy suave y toma la estructura cristalina del sustrato (ver figura 3b).

Modo de crecimiento Stransky-Krastanov (SV)

Este representa la combinación de los dos modos de crecimiento anteriores, se considera como un intermedio entre FV y VW. El desajuste de la red entre el sustrato y la película crea una tensión incorporada como consecuencia del aumento de la energía elástica al aumentar el espesor de la capa. La primera capa depositada es de forma FV, comprimiéndola hasta formar una capa con un grosor crítico (este grosor crítico puede crecer cuando se incrementa la temperatura del sustrato utilizado, de forma que la nucleación aumenta). Cuando el tiempo de depósito excede el grosor crítico, rápidamente ocurre una transición de fase formando islotes (como se presenta en el modo VW) (ver figura 3c) (7).

Para depositar películas delgadas de TaN se ha utilizado ampliamente la técnica de erosión iónica, la cual consiste en erosionar los átomos de un material sólido o precursor (generalmente llamado blanco) utilizando un bombardeo de iones muy energéticos. De esta forma ocurre un intercambio de momento entre los iones y átomos del material debido a las múltiples colisiones que ocurren. Los factores que influyen en el tiempo o rendimiento de depósito son la masa y energía de los iones incidentes así como la de los átomos del blanco utilizado (8).

De igual forma la técnica de depósito por láser pulsado (PLD por sus siglas en inglés *Pulsed Laser Deposition*) ha sido utilizada para la síntesis de películas delgadas de TaN. Este proceso tiene grandes ventajas respecto a otras debido a que posee una rápida velocidad de crecimiento y produce átomos, moléculas, iones y cúmulos con alta energía, lo que da a lugar a un depósito epitaxial. Además, la técnica PLD es muy versátil para el control de la estequiometría de las películas resultantes y por esta razón ha sido muy utilizada para la producción de películas delgadas piezoeléctricas, dieléctricas, ferroeléctricas, capas semiconductoras, superredes y,

recientemente, para la producción de superconductores. A pesar de esto, una de las desventajas que presenta es que el crecimiento ocurre en áreas muy pequeñas (8).

1.3 Funciones de onda electrónicas para moléculas diatómicas y poliatómicas

En la mecánica cuántica la función de onda otorga información relacionada con el estado físico de un sistema de partículas. Se refiere a una interpretación de las partículas mediante una onda física que se propaga en el espacio. Principalmente, esta función indica la probabilidad de que la partícula se encuentre en cada punto del espacio y en cada momento del tiempo. El problema se presenta cuando se realiza el estudio de sistemas poliatómicas, su función de onda de n -electrones depende de $3n$ coordenadas espaciales y n coordenadas de espín. En este sentido, la ecuación de Schrödinger se vuelve un problema imposible de resolver por depender de tantas variables. Por esto se buscan funciones que impliquen menos variables que la función de onda y que sean útiles para calcular la energía para cada estado posible (9).

1.3.1 Primeros principios o *ab initio*.

La computación representa una gran herramienta para el estudio de sistemas atómicos utilizando la ecuación de Schrödinger, debido a que describe las interacciones entre átomos desde su estado elemental. A continuación se describe cómo se utiliza esta ecuación para estudiar un sistema atómico y por ende describir sus características electrónicas.

En un sistema atómico, en donde se involucra el comportamiento de los electrones y núcleos de sus átomos, la ecuación de Schrödinger resulta muy útil, debido a que describe los principios de la mecánica cuántica. Resolver esta ecuación de forma *ab initio* (latín que significa *desde el principio*) tiene la ventaja de que converge en una solución muy precisa, sin embargo representa una aproximación. Se considera que se obtuvo una solución aceptable cuando la cantidad de aproximaciones es suficiente.

Entonces, el objetivo es aproximar la solución de la ecuación de Schrödinger no relativista e independiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i \Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (1)$$

En donde \hat{H} es el operador Hamiltoniano para un sistema de M núcleos y N electrones en

ausencia de campos magnéticos o eléctricos. \hat{H} es un operador diferencial que representa la energía total:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2)$$

aquí A y B representan los núcleos, i y j a los electrones del sistema. Los primeros dos términos de la ecuación 2 describen la energía cinética de los electrones y los núcleos respectivamente y M_A es la masa del núcleo A en múltiplos de la masa de un electrón. Los últimos tres términos de la ecuación 2 definen la parte potencial del Hamiltoniano y representan las interacciones de atracción electrostáticas entre el núcleo y los electrones, y el potencial repulsivo debido a las interacciones electrón-electrón y núcleo-núcleo respectivamente (10).

$\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$ es la función de onda del i-ésimo estado del sistema, el cual depende de $3N$ coordenadas espaciales y de N coordenadas de spin determinadas como $\{\vec{x}_i\}$, y las $3M$ coordenadas del núcleo que se representan como $\{\vec{R}_i\}$. La función de onda Ψ_i posee toda la información que se debe conocer sobre el sistema cuántico. Finalmente E_i es un valor numérico que da la energía del estado descrito por la función de onda.

La ecuación de Schrödinger se puede simplificar si se toma ventaja de las diferencias significativas entre las masas de los núcleos y de los electrones. Por ejemplo, el núcleo más pequeño que existe, el hidrógeno, el cual pesa 1800 veces más que un electrón, así se puede considerar que los núcleos se mueven mucho más lento que los electrones. En consecuencia se puede considerar que los electrones se mueven en un campo de núcleos fijos. Esta es la famosa *aproximación de núcleos fijos de Born-Oppenheimer*. Si el núcleo está fijo en el espacio y no se mueve entonces su energía cinética es cero y su energía potencial debido a la repulsión núcleo-núcleo es constante. De esta forma, el Hamiltoniano de la ecuación 2 se convierte en un Hamiltoniano electrónico (no relativista, puramente electrónico), que queda de la siguiente forma:

$$\hat{H}_{\text{elec}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{Ne}} + \hat{V}_{\text{ee}} \quad (3)$$

La solución de la ecuación de Schrödinger para este Hamiltoniano entrega la función de onda Ψ_{elec} y la energía electrónica E_{elec} . Ψ_{elec} depende de las coordenadas de los electrones, mientras que las coordenadas de los núcleos entran sólo paraméricamente. La energía total E_{total} es la

suma de E_{elec} y el término de repulsión nuclear

$$E_{\text{nuc}} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}$$

$$\hat{H}_{\text{elec}} \Psi_{\text{elec}} = E_{\text{elec}} \Psi_{\text{elec}} \quad (4)$$

quedando la energía total como

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{elec}} + E_{\text{nuc}} \quad (5)$$

En la ecuación 3 el potencial atractivo experimentado por los electrones debido al núcleo, el cual es el valor de expectación del operador V_{Ne} también se denomina potencial externo V_{ext} (10).

1.3.2 El principio variacional

Lo que se necesita para resolver la ecuación 4 para una sistema arbitrario es asignar un Hamiltoniano para ese sistema en específico. Observando la ecuación 3 se puede notar que la información que depende de la molécula actual es el número de electrones del sistema, N , y el potencial externo V_{ext} , este se determina con las posiciones y cargas de todos los núcleos en la molécula. Las demás partes, como los operadores que representan la energía cinética o la repulsión electrón-electrón, son independientes del sistema en particular. El segundo paso es encontrar las eigenfunciones Ψ_i y sus correspondientes eigenvalores E_i para \hat{H} . Una vez que se determine Ψ_i , todas las propiedades de interés se pueden obtener aplicando los operadores apropiados a la función de onda. Sin embargo este método no resulta muy sencillo debido a que no se conoce una estrategia para resolver la ecuación de Schrödinger de forma exacta para

sistemas atómicos y moleculares. A pesar de esto existe un método para enfocar sistemáticamente la función de onda a un estado base Ψ_0 , el cual es el estado con menor energía E_0 . Lo anterior se llama *principio variacional*, y es una estrategia para encontrar el estado base y su respectiva función de onda al minimizar el funcional $E[\Psi]$ buscando *todas las funciones de onda aceptables para N-electrones*. Por ejemplo, para que una de las funciones Ψ sea aceptable debe ser continua y cuadráticamente integrable,

$$\int \cdots \int |\Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_N)|^2 d\bar{x}_1 d\bar{x}_2 \dots d\bar{x}_N = 1 \quad (6)$$

Si se cumple la ecuación 6 se dice que la función se encuentra normalizada. Así, la función con la menor energía posible será Ψ_0 y la energía será el estado de menor energía será E_0 . El conjunto de funciones que cumple con estos requisitos se puede representar como:

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} E[\Psi] = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (7)$$

en donde $\Psi \rightarrow N$ indica que Ψ es la función de onda *aceptable* para N-electrones. Debido a que una búsqueda de todas las funciones no es posible, se puede aplicar el principio variacional para separar un grupo de funciones *aceptables*. Usualmente, se eligen estas funciones de forma que se minimice la ecuación 7, el resultado será la mejor aproximación a la función de onda. Es importante mencionar que escoger un subconjunto de funciones no dará por hecho que se tenga la función más exacta de todas (a menos esta se encuentre dentro del subconjunto, lo cual es muy poco probable). Un ejemplo típico es la aproximación de Hartree-Fock (de la cual se hablará más adelante), en donde se considera un subconjunto consistente de todos los productos antisimétricos (determinantes de Slater) compuestos por N orbitales espín.

En este sentido, se puede establecer que *el estado de energía base es un funcional del número de electrones N y el potencial nuclear V_{ext}* , y se representa de la siguiente forma (10):

$$E_0 = E[N, V_{ext}] \quad (8)$$

1.3.3 Aproximación de Hartree-Fock

Se puede resolver la ecuación 7 buscando todas las funciones de onda *aceptables* para N electrones, para esto se necesita definir un subconjunto de estas mismas funciones. El esquema de Hartree-Fock consiste en una aproximación de todas esas funciones de onda de electrones, esto se realiza utilizando un *producto antisimétrico* para aproximar todas esas funciones que pertenecen al subconjunto mencionado. El producto es el *determinante de Slater*, Φ_{SD} :

$$\Psi_0 \approx \Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\bar{x}_1) & \chi_2(\bar{x}_1) & \cdots & \chi_N(\bar{x}_1) \\ \chi_1(\bar{x}_2) & \chi_2(\bar{x}_2) & & \chi_N(\bar{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\bar{x}_N) & \chi_2(\bar{x}_N) & \cdots & \chi_N(\bar{x}_N) \end{vmatrix} \quad (9)$$

la función de un electrón $\chi_i(x_i)$ se llama *espín orbital*, y se compone de las coordenadas espaciales $\phi_i(r)$ y dos funciones de espín $\alpha(s)$ o $\beta(s)$ (las cuales son ortonormales, por ejemplo $\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$ y $\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$). En el determinante, el factor $(N!)^{-1/2}$ asegura que Φ_{SD} siga la condición de normalización que se indica en la ecuación 6. Además, este determinante es antisimétrico debido a que cambia el signo tras el intercambio de dos filas o dos columnas, por lo que cumple el principio de antisimetría. Ahora se debe de utilizar el principio variacional para escoger el mejor determinante de Slater, el cual *debe entregar la menor energía posible*. Este determinante se puede utilizar para encontrar el valor de expectación de energía y después aplicar el principio variacional.

La aproximación de Hartree-Fock es muy drástica debido que para encontrar una solución real, la función de onda exacta debe de tener la forma del determinante de Slater (lo cual no es muy común). Es por esto que se presenta un error en la energía de Hartree-Fock con respecto a la energía exacta, el cual se conoce como *energía de correlación* (10).

1.3.4 Energía de correlación

Debido al principio variacional, la energía de Hartree-Fock, E_{HF} , es siempre mayor que la energía del estado base E_0 (con la aproximación de Born-Oppenheimer). La diferencia entre estas dos energías se llama *energía de correlación*:

$$E_c^{HF} = E_0 - E_{HF} \quad (10)$$

E_c^{HF} es negativo porque E_0 y $E_{HF} < 0$ y $|E_0| > |E_c^{HF}|$. Esta energía es causada por la repulsión instantánea de los electrones, la cual no se toma en cuenta en el método de Hartree-Fock. En este método las interacciones electrostáticas entre electrones se tratan como un promedio. Consecuentemente, el término de repulsión electrón-electrón es muy grande y provoca que E_{HF} se encuentre por arriba de E_0 .

1.3.5 Teoría del Funcional de la Densidad

A partir de lo descrito anteriormente, resulta apropiado dar una definición más a fondo sobre esta teoría.

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés) es un método para solucionar la ecuación de Schrödinger utilizando la forma *ab initio*. En este método se utiliza la densidad electrónica para describir la energía que se encuentra relacionada con el sistema atómico a estudiar.

En las secciones anteriores sólo se ha descrito la energía de un sistema mediante una función de onda de un sistema de n -electrones que depende de $3n$ coordenadas espaciales y n coordenadas de espín. Esto ha incitado la búsqueda de funciones que impliquen menos variables que la función de onda y que se puedan utilizar para calcular la energía y otras propiedades.

DFT presenta la alternativa de utilizar una variable más manejable y que se determine usando términos más simples, esta variable es la densidad de electrones, la cual depende únicamente de tres variables espaciales, por lo que puede plantearse como un objeto tridimensional (10).

1.4.5.1 Densidad de electrones

La interpretación probabilística de la ecuación 6 conlleva al término más importante en DFT, que es la densidad de electrones $\rho(r)$ y se define físicamente como una integral múltiple:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (11)$$

Se puede notar que $\rho(r)$ representa la probabilidad de que un electrón en particular se encuentre dentro de un volumen dr_1 . Sin embargo, como los electrones son indistinguibles, la

probabilidad de encontrar cualquier electrón en esa posición es N veces la probabilidad de encontrar un electrón en particular. Una de las ventajas de utilizar $\rho(\mathbf{r})$ es que contiene la información necesaria para determinar el Hamiltoniano de cualquier sistema (10).

1.4.6 Teorema de Hohenberg-Kohn

En 1964, Pierre Hohenberg y Walter Kohn probaron que para moléculas con estado fundamental no degenerado, la energía de ese estado, la función de onda y todas las demás propiedades, están determinadas unívocamente por la densidad electrónica del estado fundamental.

El primer teorema de Hohenberg-Kohn, el de la prueba de existencia, establece que *dos sistemas de N electrones descritos por operadores Hamiltonianos cuyos respectivos potenciales externos $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ difieren en más de una constante no pueden tener estados fundamentales con la misma densidad electrónica*. En otras palabras, V_{ext} queda determinado por la densidad electrónica en el estado fundamental. Si se encuentra la densidad del estado base ρ_0 , también se puede encontrar H_0 , Ψ_0 , y la respectiva energía mínima E_0 . A partir de esto se puede concluir que ρ_0 determina unívocamente al operador Hamiltoniano, y éste caracteriza al estado base del sistema, el cual a su vez entrega *todas las propiedades del sistema*.

El segundo teorema comprueba la afirmación anterior utilizando el principio variacional, demuestra que el funcional que calcula la energía en el estado base solamente entrega el valor de mínima energía cuando su función es la verdadera densidad del estado base ρ_0 (10).

1.4.7 Ecuaciones de Kohn-Sham

Hohenberg y Kohn dicen que es posible, en principio, calcular todas las propiedades del estado fundamental a partir de ρ_0 sin haber tenido que obtener la función de onda. Pero no dicen cómo calcular E_0 a partir de ρ_0 , ya que el funcional es desconocido, ni dicen cómo obtener ρ_0 sin obtener previamente la función de onda. Para solucionar esto, las ecuaciones de Kohn-Sham se encargan de encontrar la mejor forma de determinar la energía del sistema. Anteriormente se utilizaba $F[\rho(\mathbf{r})]$ como el funcional que agrupa todas las contribuciones de la energía cinética, sin embargo este es muy difícil de calcular. Kohn y Sham reformularon esto como

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (12)$$

donde T_s es el funcional para obtener la energía cinética de un sistema no-interactuante (esta no es la misma que la real), J es la contribución de la repulsión de Coulomb en el sistema, la cual puede ser conocida con exactitud, y por último E_{xc} es la llamada energía de intercambio-correlación, Kohn y Sham agruparon en este término las contribuciones desconocidas a la energía cinética del sistema, la parte de intercambio se refiere a la energía de intercambio que es calculada en Hartree-Fock y la de correlación se refiere a la energía que no puede ser calculada con Hartree-Fock (10).

1.4.8 Energía de intercambio-correlación

Representa la manera en que Kohn y Sham conjuntaron las partes desconocidas de la energía del sistema, en forma de esta única energía de intercambio-correlación. Obtener E_{XC} de manera exacta no es posible, sin embargo, al tenerla agrupada se puede trabajar con aproximaciones específicas para obtener un mejor resultado (10).

1.4.9 Aproximación de gradiente generalizado (GGA) y aproximación de la densidad local (LDA)

Las aproximaciones GGA y LDA sirven para obtener un funcional de energía de intercambio-correlación $E_{XC}[\rho]$, debido a que no se sabe cuál es el funcional correcto $\rho(r)$.

En estas aproximaciones se usa la idea de un modelo hipotético de un *gas de electrones uniforme*. Por ejemplo, para LDA, en este sistema los electrones se mueven en una distribución de carga positiva en la que la carga total es eléctricamente neutra. El número de electrones N , así como el volumen V del gas se considera que tiende al infinito, mientras que la densidad de electrones es $N/V=\rho$, y es una constante. En DFT este gas hipotético resulta muy importante debido a que es el único sistema en el cual se conoce los funcionales de la energía de intercambio-correlación (necesarios para resolver la ecuación 12). Para justificar esto es importante mencionar que E_{XC} se puede escribir de la siguiente forma:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (13)$$

En donde ϵ_{xc} es la energía de intercambio-correlación por partícula de un gas de electrones uniforme de densidad $\rho(r)$. Esta energía por partícula se relaciona con la probabilidad $\rho(r)$ que es, de hecho, un electrón en esa posición en el espacio. Reescribiendo la expresión para E_{xc} se puede definir la *aproximación de densidad local*. $\epsilon_{xc}(\rho(r))$ se puede separar en las contribuciones de intercambio y de correlación:

$$\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) = \epsilon_x(\rho(\vec{r})) + \epsilon_c(\rho(\vec{r})) \quad (14)$$

La parte de cambio, ϵ_x , representa la energía de cambio de un electrón en un gas de electrones de una densidad en específico, y ϵ_c la energía de correlación.

Si se considera el caso general de un átomo o molécula de capa abierta (figura 4), en donde a cierta posición r del sistema se tienen las correspondientes densidades $\rho(r_1)$ y $\rho(r_2)$, entonces se asocian esas densidades con las energías de intercambio y de correlación. Seguido de esto se repite para cada punto del espacio y las contribuciones individuales se suman (o se integran) como se muestra en la figura 4. Obviamente, esta aproximación incluye la suposición de que la energía de intercambio y correlación depende solamente de los valores *locales* de $\rho(r_1)$ y $\rho(r_2)$. Esta aproximación es muy drástica debido a que la densidad no puede ser constante y el sistema no tiene una densidad de energía constante como en un gas de electrones uniforme.

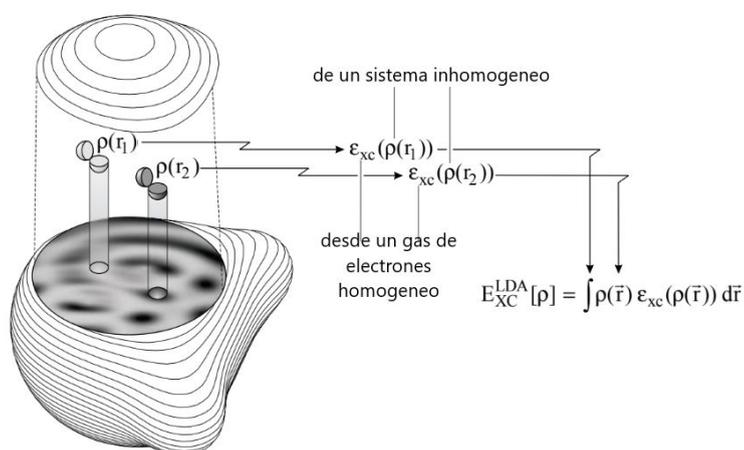


Figura 4. Aproximación de densidad local (10).

Esta llamada *no-homogeneidad* de los materiales se soluciona utilizando la *aproximación de gradiente generalizado*. En esta aproximación no sólo se considera la densidad en un punto particular r , sino que también se incluye información sobre el gradiente de densidad de carga, $\nabla\rho(r)$, para incluir la no-homogeneidad de la densidad de electrones verdadera. Los funcionales que incluyen los gradientes de densidad de carga se conocen como GGA, y se escribe:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{r} . \quad (15)$$

y su energía de intercambio correlación se escribe:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (16)$$

Una vez que se considera usar GGA, las ecuaciones de Kohn Sham se utilizan para calcular la energía del estado base, este método debe de ser auto-consistente, esto se logra aplicando el principio variacional (Sección 1.4.2). Se define una densidad de carga de prueba y se encuentra el potencial de Kohn Sham (V_{KS}), después este potencial se usa para resolver las ecuaciones de Kohn Sham, y se obtienen los orbitales propios de las ecuaciones, conocidos como orbitales de Kohn Sham. Seguido de esto, se utilizan los orbitales ocupados para calcular la densidad de carga de salida. Por último, una nueva densidad de carga de prueba es calculada como una combinación lineal de la densidad de carga de entrada y de salida. El proceso anterior se repite hasta lograr la auto-consistencia (10).

Los principales resultados que se obtienen a través del estudio de TaN por DFT es la gráfica de Densidad de Estados (DOS) vs. la Energía (eV) en donde se observa cuál es comportamiento del material al analizar la energía correspondiente al nivel de Fermi. Asimismo se obtiene un parámetro de red teórico el cual es útil para la comparación con lo obtenido experimentalmente.

En este trabajo de tesis se sintetizaron películas delgadas de TaN por ablación láser, se caracterizaron por Espectroscopía de Fotoelectrón de Rayos X (XPS por sus siglas en inglés) para conocer su estequiometría, y por Difracción de Rayos X (XRD por sus siglas en inglés) para observar su cristalinidad. Asimismo, se realizó un estudio por DFT para obtener la gráfica de Densidad de estados (DOS) vs. Energía (eV) y el parámetro de red teórico. Se tiene como objetivo comparar el espectro de XPS con la gráfica DOS y los parámetros de red obtenidos, con el fin de comparar los resultados teóricos con los experimentales.

2. Antecedentes

2.1 Fabricación de las películas delgadas de nitruro de tantalio y análisis de sus propiedades.

S. Chaudhuri y su equipo de colaboradores reportan la síntesis de estas películas por ablación láser, las cuales fueron depositadas en sustratos de óxido de magnesio (MgO) y dióxido de silicio (SiO₂). Asimismo usaron un blanco de tantalio (Ta) en un ambiente de gas de nitrógeno de alta pureza. Los sustratos que utilizaron tenían el (100) como plano de crecimiento preferencial, por lo que el depósito de las películas delgadas también tuvo el mismo plano de crecimiento. Además, en este estudio analizaron la película por Difracción de Rayos X (XRD por sus siglas en inglés) en donde observaron la fase hexagonal y FCC, por lo que las películas presentaron policristalinidad. Por otro lado, utilizando el espectro de XRD obtuvieron que el parámetro de red de la película con fase FCC fue de $c=4.32 \text{ \AA}$, por lo que se pretende que en este trabajo se utilice un sustrato con ese mismo parámetro (11).

2.2 Estudio por DFT del nitruro de tantalio

Michael Grumski y su equipo de investigadores mencionan que la fase δ -TaN se obtiene sólo a altas temperaturas durante la síntesis y que la fase hexagonal (π -TaN) se obtiene a temperaturas un poco más bajas. Ellos presentan un estudio por DFT de diferentes fases de TaN (incluida la fase δ -TaN) con el objetivo de encontrar cuáles son las fases termodinámicamente estables a temperatura y presión atmosférica. Utilizan DFT con la aproximación de gradiente generalizado (GGA) para calcular el parámetro de red más estable, y las entalpías de formación de las fases ϵ , δ , π -TaN usando tres tipos de funcionales de energía de correlación. Además obtuvieron la gráfica de DOS de todas las fases anteriores con el propósito de observar cómo se enlaza el tantalio con el nitrógeno, por lo que realizan un

estudio por DFT de las fases FCC, hexagonal. El parámetro de red teórico que obtuvieron para la fase FCC fue de 4.353 Å, el cual es muy similar al parámetro obtenido por S. Chaudhuri y su equipo de investigadores. Debido a esto, en este trabajo se pretende hacer los cálculos por DFT para esta fase del TaN (12).

2.3 Hipótesis de investigación

Utilizar un sustrato monocristalino de MgO (100), con una estructura y parámetro de red similar al del δ -TaN, favorecerá a un crecimiento preferencial de la película cuando se controlen los parámetros de depósito (presión de nitrógeno y la temperatura del sustrato). Asimismo, la densidad de estados cerca del nivel de Fermi obtenida teóricamente está relacionada con los picos de fotoemisión de la banda de valencia obtenidos por XPS.

2.4 Objetivo general

Depositar películas delgadas de δ -TaN sobre un sustrato de MgO por la técnica de ablación láser así como correlacionar su espectro de la banda de valencia obtenida por XPS con la densidad de estados teórica obtenida por DFT

2.4.1 Objetivos específicos

- Poner en funcionamiento el sistema de calefacción de los sustratos en equipo de ablación láser.
- Cuantificar de forma *in-situ* los depósitos con diferentes presiones de N₂ utilizando los espectros de XPS para encontrar la estequiometría del TaN.
- Encontrar la temperatura de depósito apropiada para obtener la estructura cristalina del δ -TaN caracterizando las películas por la técnica de Difracción de Rayos X.
- Medir el grosor de las películas depositadas utilizando la técnica de AFM.
- Correlacionar el espectro de la banda de valencia obtenida por XPS con la densidad de estados (DOS) obtenida de manera teórica utilizando el programa Quantum ESPRESSO.

3. Técnicas y procedimientos experimentales

3.1 Síntesis de películas delgadas por ablación láser

La luz focalizada de un láser de alta potencia produce un plasma de ablación conformado por el material del blanco, este proceso se denomina *ablación*. Si el proceso de ablación se realiza en una atmósfera reducida, el material expulsado se deposita sobre la superficie de un sustrato a una distancia específica con respecto a la posición del blanco (ver figura 5). Se dice que ocurre *ablación láser en forma reactiva* cuando se realiza la vaporización del blanco en una atmósfera reactiva de tal forma que el gas reacciona con el material evaporado formando un compuesto y, subsecuentemente, el vapor es condensado sobre un sustrato para producir una película delgada. La ventaja más importante de la técnica es que la estequiometría de la película crecida es fácilmente modulada controlando pocos parámetros durante el crecimiento, como lo son la presión del gas ambiente y la temperatura del sustrato y en menor grado del control de la longitud de onda y frecuencia del láser (repetición de pulsos), la distancia entre el blanco y el sustrato, así como la fluencia y energía de pulso para obtener películas de diferentes espesores (13).

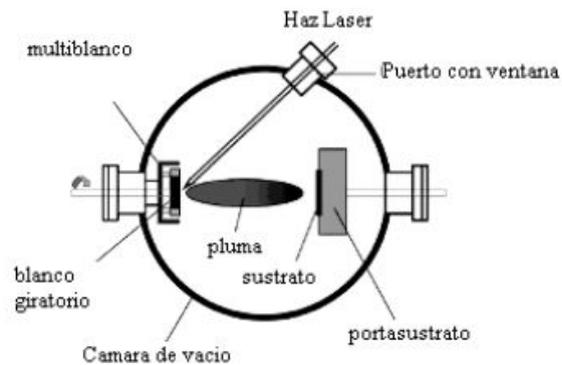


Figura 5. Representación de la técnica de ablación láser.

Longitud de onda y frecuencia láser

Para que el proceso de ablación sea lo suficientemente efectivo, de forma que la energía no se pierda debido a difusión térmica durante la absorción, se utiliza pulsos cortos (menor de 10^{-9} s) con cierta longitud de onda que pueda absorber el blanco utilizado. Los láseres de Nd:YAG (1064 nm, 532 nm, 355 nm y 266 nm), rubí (694 nm) y excímero (XeCl en 308 nm, KrF en 248 nm y ArF en 193 nm) pueden depositar grandes cantidades de energía sobre la superficie de un blanco. Para esta técnica comúnmente se utilizan los láseres de excímero y Nd:YAG. Utilizar un láser con una longitud de onda en la región espectral ultravioleta (UV) tiene grandes ventajas, una de ellas es que los fotones de UV son capaces de activar gases, líquidos

o compuestos químicos que se encuentren en fase sólida, asimismo estos fotones son fuertemente absorbidos por muchos materiales. Además, en el espectro UV muchos materiales tienen una reflectancia menor a comparación con el visible o infrarrojo (13).

Fluencia y energía del láser

La fluencia del láser o también llamada densidad de energía es un parámetro muy importante que controla la variación del grosor en las películas delgadas. Esta se define como la energía por unidad de superficie en J/cm^2 . Para este trabajo se usó una fluencia de $4.88 J/cm^2$. Experimentalmente se ha observado que el grosor de las películas aumenta cuando la fluencia también aumenta (13).

El proceso de ablación láser se divide en las siguientes etapas:

- 1) Evaporación de la capa superficial del blanco al incidir el haz del láser.
- 2) Interacción del material evaporado con el láser, generación del plasma.
- 3) Expansión adiabática del plasma y depósito de películas delgadas.

A continuación se explican por separado cada una de las etapas:

Evaporación de la capa superficial del blanco al incidir el haz del láser.

Los pulsos láser tienen una duración de nanosegundos, esto calienta la superficie del blanco y lo sublima. En este sentido, las características del blanco y el láser resultan importantes ya que se encuentran relacionadas con la rapidez de calentamiento del blanco, la fusión y evaporación durante la irradiación de los pulsos. Se debe de conocer la densidad, capacidad calorífica, conductividad térmica, reflectividad y el coeficiente de absorción del blanco; en cuanto al láser, como ya se mencionó anteriormente, es importante conocer la fluencia, energía y longitud de onda. La remoción del material por la incidencia del láser depende del acoplamiento del haz con el sólido. Considerando que el calentamiento intenso en la superficie por pulsos láser de alta energía provoca la evaporación del blanco, se puede utilizar un cálculo basado en un balance de energías para determinar las características de la evaporación como función de los parámetros del láser y características del blanco. La energía depositada por el láser sobre el blanco es igual a la energía necesaria para evaporar la superficie, más la energía que se pierde al transportar el material al sustrato, más las pérdidas debidas por la absorción del plasma. Lo anterior está dado por la energía umbral E_u que

representa la energía mínima para observar la evaporación del blanco (13).

Interacción del material evaporado con el láser, generación del plasma

La alta temperatura en la superficie inducida por la irradiación del láser provoca la emisión de iones positivos y electrones provenientes de la superficie del blanco. El material evaporado de la superficie caliente del blanco se vuelve aún más caliente por la absorción de la irradiación láser. Cabe destacar que a bajas densidades electrónicas y altas densidades atómicas neutras que ocurren en vapores ionizados, los electrones tienden a absorber fotones durante las transiciones libres en las colisiones con los átomos neutros, por lo que el proceso dominante durante el calentamiento son las colisiones electrón-ión.

El mecanismo principal de absorción para un plasma son las colisiones electrón-ión, esta absorción ocurre debido a proceso bremsstrahlung inverso, el cual involucra la absorción de un fotón por un electrón libre.

La densidad de iones y electrones disminuyen rápidamente en el tiempo debido a la gran velocidad de expansión de los bordes del plasma. Como el plasma aumenta constantemente con las partículas evaporadas en su esquina del borde adyacente a la superficie del blanco, una región delgada cerca de la superficie se encuentra absorbiendo constantemente la radiación láser durante el intervalo de tiempo que dura el pulso. En la figura 6 se muestra un diagrama esquemático de la interacción del láser con el plasma del blanco, se muestra que durante la incidencia del pulso láser se pueden distinguir cuatro regiones distintas: (i) blanco en bulto sin afectar, (ii) superficie del blanco evaporada, (iii) área cerca de la superficie absorbiendo el haz láser, y (iv) expansión rápida fuera de la superficie la cual es transparente al haz láser (13).

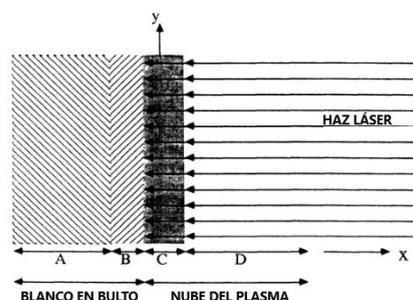


Figura 6. Representación esquemática mostrando las diferentes fases durante la incidencia del láser en el blanco. (A) blanco sin afectar, (B) material evaporado del blanco, (C) plasma denso absorbiendo la radiación láser y (D) plasma expandido fuera del borde transparente al haz láser (13).

Expansión adiabática del plasma y depósito de películas delgadas

En esta parte se analiza la expansión adiabática del plasma en el vacío después de que termina un pulso láser, el cual da lugar a la naturaleza característica del proceso de ablación láser.

Después de que termina un pulso láser, no hay partículas evaporadas o inyectadas en la esquina del borde del plasma. También, ocurre una expansión adiabática del plasma.

La aceleración de las especies del plasma depende de la temperatura, de las dimensiones del plasma y la de la masa de las especies. Sin embargo, debido a la diferencia entre sus masas, la velocidad de expansión puede ser diferente para distintas especies. Esto indica que se tiene mayor velocidad en la dirección X , por lo que el plasma tiene una forma elongada hacia afuera de la superficie. En la figura 7 se muestra la forma elíptica del plasma con el mayor eje y . Después de la expansión adiabática, el plasma mantiene su forma elíptica con eje mayor en dirección z (13).

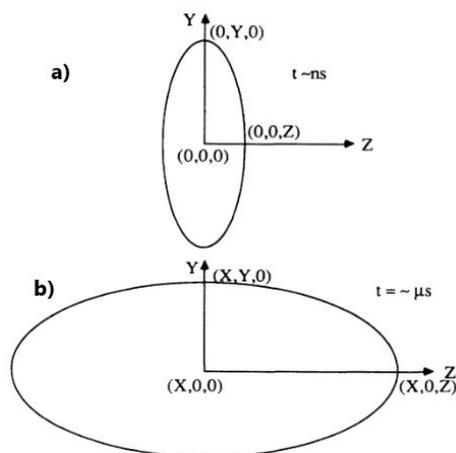


Figura 7. a) Representación esquemática de la forma del plasma después de que termina un pulso láser. b) Forma final del plasma antes de que choque con el sustrato (13).

La técnica de ablación láser resulta muy importante para el desarrollo del presente trabajo, ya que sus principales ventajas son:

- La cantidad de parámetros a controlar son pocos para lograr modular la estequiometría deseada en el depósito
- La limpieza del depósito

Una de las desventajas que presenta esta técnica es la formación de partículas de aproximadamente $1 \mu m$, el fenómeno se conoce como *salpicado* (splashing en inglés). Su

origen tiene varios motivos; a) *Ebullición de la subsuperficie*: Ocurre si el tiempo requerido para transferir la energía del láser en calor es más corto que el necesario para evaporar una capa superficial de un grosor del orden de la profundidad de la piel. Bajo esta condición, la capa superficial es sobrecalentada antes de que la superficie misma haya alcanzado la fase de vapor. Este proceso expulsará microglóbulos fundidos sobre el sustrato. b) *Expulsión de la capa líquida*: En este mecanismo, las partículas se originan desde adentro del volumen, donde la fuerza proviene de la capa líquida en una forma de presión de retroceso por la onda de choque de la pluma. c) *Exfoliación*: A diferencia de los procesos anteriores, el material expulsado del blanco son partículas de forma irregular. La razón de expulsión y el tamaño dependen de la potencia del láser, así como de la topografía superficial del blanco. En la mayoría de los materiales, la superficie es erosionada por el proceso repetitivo de la ablación láser, formando largas microestructuras en forma de aguja de algunas micras. Estas apuntan en la dirección del haz incidente debido al efecto de la sombra. Mecánicamente son muy frágiles y se pueden romper por el choque térmico inducido durante la intensa radiación láser (14).

3.2 Descripción del sistema de depósito de películas delgadas por ablación láser.

Para este trabajo se utilizó el equipo RIBER LDM 32 modificado que se encuentra en el laboratorio de ablación láser del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM en Ensenada, Baja California. En la figura 8 se muestra una descripción gráfica del sistema, mientras que en la figura 9 se muestra una imagen real del equipo.

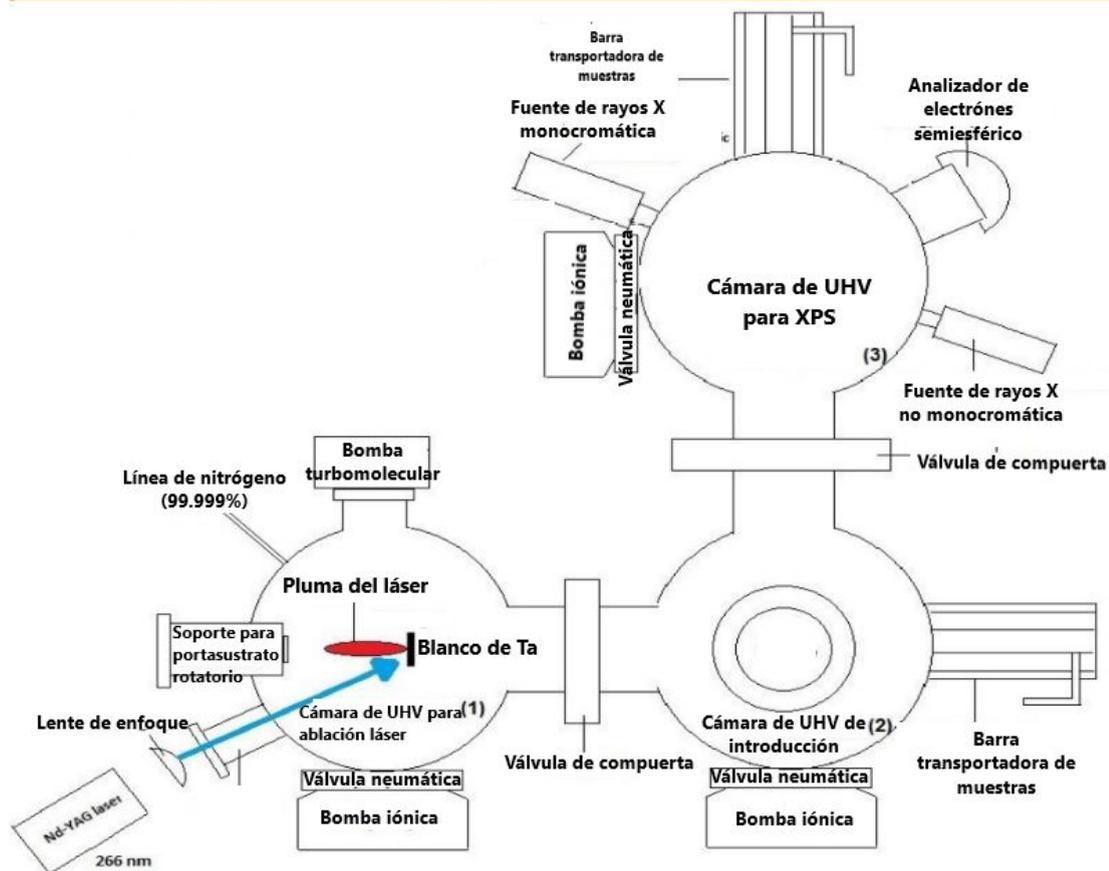


Figura 8. Diagrama esquemático del sistema RIBER LDM 32. (1) Cámara de UHV para realizar depósitos de películas delgadas por ablación láser, con la línea de nitrógeno de ultra alta pureza (UHP), cuenta con un láser de Nd:YAG, su presión base es de 5×10^{-9} Torr. (2) Cámara de UHV para introducción de muestras, cuenta con una presión base de 1.2×10^{-8} Torr. (3) Cámara de UHV para análisis de XPS *in-situ*, cuenta con fuentes monocromática y no monocromática de rayos X, posee una presión base de 1.2×10^{-9} Torr.

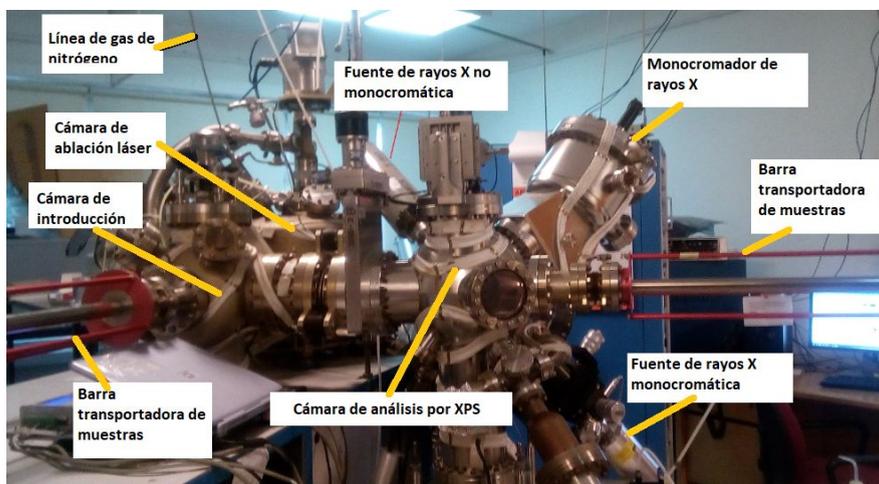


Figura 9. Arreglo experimental para el depósito de películas delgadas.

El sistema cuenta con tres cámaras de ultra alto vacío (UHV) separadas por dos válvulas de compuerta, cada cámara cuenta con su bomba iónica, sublimadora de titanio, medidores de presión de cátodo caliente. Asimismo, las tres cámaras utilizan la misma bomba turbomolecular para lograr un vacío de aproximadamente 1.2×10^{-6} Torr antes de encender la bomba iónica. También, esta bomba es utilizada para controlar la presión en la cámara de crecimiento durante los depósitos de las películas delgadas

Cámara de introducción

Es la única que se expone a presión atmosférica para introducir blancos y sustratos, asimismo posee un carrusel giratorio con dos posiciones para portamuestras.

Cámara de crecimiento por la técnica de ablación láser

En esta cámara se realizan los depósitos de películas delgadas, el láser pulsado entra por una ventana de cuarzo fundido transparente al ultravioleta (UV), región en la que se encuentra la longitud de onda del láser utilizado (del cual más adelante se explican los detalles). Cuenta con un carrusel giratorio de cuatro posiciones en los cuales se puede colocar cuatro blancos diferentes, de igual forma cuenta con tres motores de paso (x, y, z) (ver figura 10) que desplazan el carrusel en diferentes direcciones predefinidas por un código G, el cual es procesado por el programa Match 3 (ver figura 11). En este código únicamente se indican las posiciones en x, y para mover el carrusel de blancos así como la velocidad de los motores

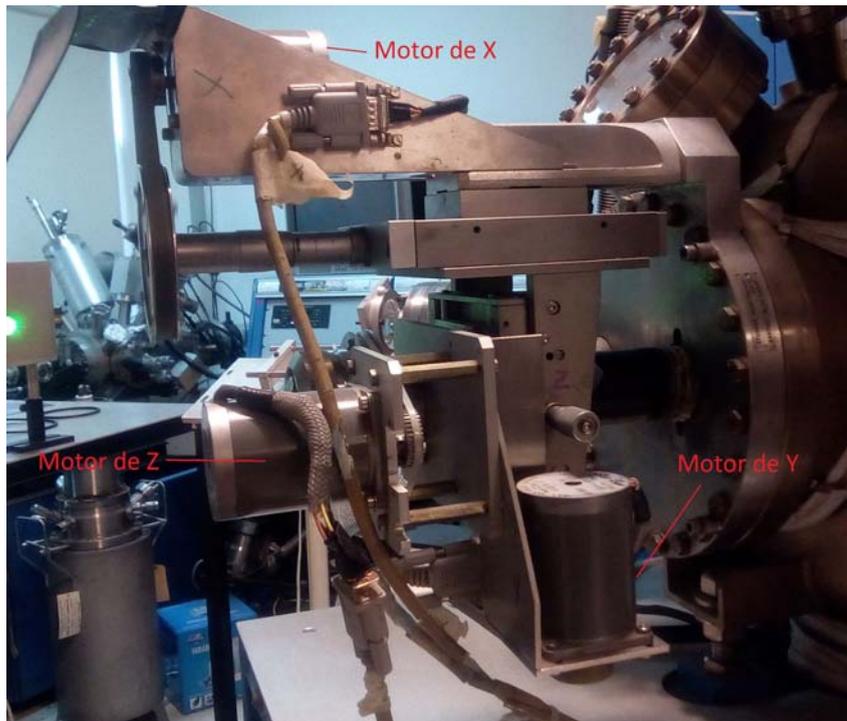


Figura 10. Motores de paso encargados de mover el carrusel de blancos en la cámara de ablación láser.



Figura 11. Programa utilizado para el movimiento de los motores de paso, se muestra el código G que se utilizó para mover el carrusel de blancos.

De igual forma, estos motores se pueden mover de forma manual presionando los botones del controlador que se muestra en la figura 12 o programando los movimientos por medio del código G que se muestra en la figura 11.



Figura 12. Controlador manual de motores de paso.

Durante el depósito de películas delgadas de TaN se calentó el sustrato dentro de la cámara utilizando un calefactor fabricado con una resistencia de nicromo (80% níquel y 20% cromo). Una fuente de voltaje se encuentra conectada en las terminales de este calefactor y se utiliza un termopar para medir la temperatura del portasustrato. En la figura 13 se muestra la fuente de voltaje, la electrónica del termopar en funcionamiento y el calefactor funcionando fuera de la cámara de ablación.



Figura 13. Fuente de voltaje utilizada para calentar el calefactor fabricado y electrónica del termopar.

El soporte para el portasustrato está conectado a un motor que hace girar el sustrato durante el depósito utilizando una fuente de voltaje.

Debido a que en el presente trabajo se realizó ablación láser en forma reactiva, se utilizó un medidor de presión del tipo baratrón marca MKS Instruments el cual se encuentra instalado

en la cámara de ablación láser, este sirvió para conocer la presión de N_2 en mTorr dentro de la cámara durante el depósito de las películas. En la figura 14 se muestra el medidor y la electrónica utilizada.



Figura 14. Medidor de presión de N_2 utilizado durante el depósito.

Láser

En el presente trabajo se utilizó un láser marca Surelite Continuum de estado sólido de Nd:YAG (acrónimo en inglés de *neodymium-doped yttrium aluminium garnet*) el medio activo es el granate de aluminio de itrio dopado neodimio $Nd:Y_3Al_5O_{12}$ (ver figura 15).



Figura 15. Láser de Nd:YAG utilizado para el depósito de películas delgadas.

Este láser posee una longitud de onda fundamental de 1064 nm, cuenta con generadores de segundo ($\lambda=533$ nm) y cuarto ($\lambda=266$ nm) armónico, éstos convierten dos fotones a uno sólo el cual tendrá el doble de la frecuencia de los dos fotones originales (y la mitad de la longitud de onda inicial), lo anterior ocurre cuando los fotones inciden en el lente no lineal. El láser trabaja a una energía de 1.5 eV, con una frecuencia de 7.5 Hz y la duración del pulso es de 6 ns.

Cámara de análisis por XPS

Cuenta con un carrusel giratorio con dos posiciones para portamuestras, dos fuentes de rayos X, una monocromática (con ánodos de Al, Ag y un monocromador de cuarzo) marca SPECS (modelo Focus 500) y otra no monocromática (con ánodos de Al y Mg) marca Riber. Posee un analizador semiesférico marca SPECS y el programa de adquisición de espectros de XPS que se llama SPECS Prodigy. También cuenta con un cañón de electrones para realizar análisis por espectroscopía Auger.

3.2.1 Metodología

Al iniciar el trabajo, se colocó un sustrato de Si (111) en la cámara de introducción, para posteriormente trasladarlo a la cámara de crecimiento donde se realizaría el depósito de la película de interés. Asimismo, se introdujo el blanco de Ta (99.999% de pureza) en el carrusel de blancos. Se realizaron depósitos de una hora de TaN utilizando diferentes presiones de N_2 (p_{N_2}) (desde 10 hasta 90 mTorr) sin calentar el sustrato, cada depósito se caracterizó por XPS de forma *in-situ* para encontrar la p_{N_2} ideal con estequiometría del TaN, para esto se cuantificó cada película con diferentes p_{N_2} usando las señales del doblete Ta 4f, N 1s, O 1s y C 1s. Al encontrar esta presión (90 mTorr) se introdujeron sustratos de MgO para depositar durante 4 horas TaN, aquí se utilizaron diferentes temperaturas de depósito (T_d), desde 645 hasta 800 °C para obtener un crecimiento cristalino con la fase δ -TaN. Debido a que el objetivo es depositar TaN de forma epitaxial, se utilizó un sustrato de MgO (comprados a la compañía Sigma-Aldrich), el cual presenta una estructura cristalina FCC y un parámetro de red de 4.216 Å (mientras que la fase δ -TaN tiene un parámetro de red de 4.3399 Å) con el propósito de forzar un crecimiento preferencial de nuestra película en la misma dirección. Resulta importante mencionar que antes de todos los depósitos realizados, se limpió el blanco de Ta utilizando el láser para eliminar las impurezas adsorbidas sobre la superficie del blanco. También se tuvo mucho cuidado en la limpieza de las líneas de introducción del N_2 , por lo que se procedió a purgar esta línea toda una noche anterior a los depósitos. Dado que los primeros depósitos, a partir de XPS, salieron con una cantidad apreciable de oxígeno y carbono, antes de cada depósito se calentó el sustrato a una temperatura de 250°C por 12 horas. Este proceso fue muy eficiente para obtener películas con la menor cantidad posible de

oxígeno y carbono, como se verá en la sección de resultados de este trabajo. Para obtener una mejor transferencia de calor del calefactor a nuestro sustrato, en la figura 16 se muestra el portasustrato utilizado para los depósitos, el cual se maquinó especialmente para el desarrollo experimental.



Figura 16. Portasustrato maquinado para el presente trabajo.

Los depósitos de TaN sobre MgO a diferentes T_d se caracterizaron por difracción de rayos X para conocer qué muestra presenta la fase δ -TaN.

3.3 Principios de las caracterizaciones utilizadas

Las caracterizaciones que se realizaron para cumplir con el objetivo general y los específicos fueron la Espectroscopía de Fotoelectrón de Rayos X (XPS por sus siglas en inglés), Difracción de Rayos X (XRD por sus siglas en inglés), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM por sus siglas en inglés). La primera caracterización que se realizó fue la de XPS de forma *in-situ* y las demás fueron de forma *ex-situ*.

3.3.1 Caracterización *in-situ*

La caracterización de las películas delgadas de forma *in-situ* resulta de gran importancia debido a que se pueden analizar los depósitos antes de exponerlos a algún tipo de contaminantes en el ambiente, los cuales pueden producir una alteración química en la

superficie de las películas. Al terminar cada uno de los depósitos se analizaron por XPS, transfiriendo el portasustrato desde la cámara de ablación hasta la cámara de análisis (ver figura 8 y 9), de esta manera se obtuvo información sobre la composición química de las películas producidas.

3.3.1.1 Principio de la Espectroscopía de Fotoelectrón de Rayos X (XPS por sus siglas en inglés)

La técnica de XPS es un método de caracterización de superficies (de 5 a 30 Å) más utilizada hoy en día. Sirve para estudiar estructuras de bandas de estados electrónicos ocupados y desocupados. Consiste irradiar un sólido con fotones monocromáticos de energía específica, regularmente provenientes de un ánodo de Al (1486.6 eV) o de uno de Mg (1253.6 eV), los cuales penetran en los primeros 10 μm del material, excitan los electrones de estados ocupados y son enviados a un *nivel de vacío* para ser detectados por un analizador de energía, por lo que la técnica mide la energía cinética de los electrones que son emitidos por el sólido. La energía que traen los electrones emitidos está directamente relacionada con la energía con la que estaba enlazado al átomo del cual proviene. En la figura 17 se muestra este proceso de forma esquemática.

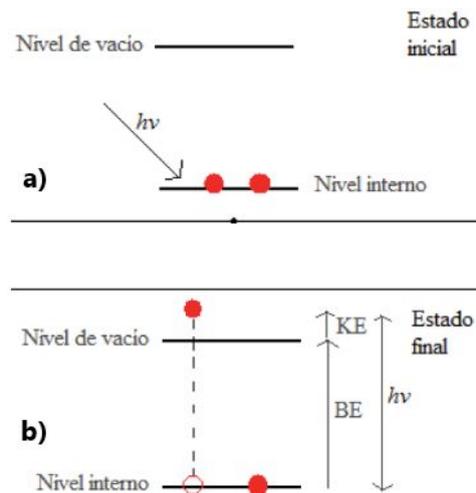


Figura 17. Proceso de la técnica XPS. a) Un fotón monocromático con energía $h\nu$ incide sobre la muestra y ioniza el material, b) un electrón se mueve hacia arriba del nivel de vacío (lugar en donde el electrón ya no se encuentra enlazado al átomo), esto provoca un estado desocupado en el nivel interno por lo que el electrón ya no se encuentra enlazado al átomo. BE representa la energía de enlace del electrón expulsado y KE es la energía cinética con la cual salió ese mismo electrón (15).

En otras palabras, XPS es una representación del efecto fotoeléctrico descrito por Albert Einstein. Si la energía de un fotón está dada por la ecuación 17

$$E = h\nu \quad (17)$$

en donde E representa la energía de un fotón, $h=6.6 \times 10^{-34}$ es la constante de Planck y ν es la frecuencia del fotón en Hz. El fenómeno anterior se puede representar matemáticamente de la siguiente forma:



en donde A representa al átomo neutro sin ionizar (antes de que el fotón monocromático incida sobre la muestra), A^+ es el átomo ionizado y e^- es el electrón.

Si se realiza un balance de energía se tiene que:

$$E(A) + h\nu = E(A^+) + E(e^-) \quad (19)$$

en donde $E(A)$ es la energía del átomo sin ionizar, $E(A^+)$ es la energía del átomo ionizado, $E(e^-)$ representa la energía asociada al electrón que sale de la muestra, la cual se representa siempre como energía cinética (KE) (ver figura 17).

Si se realiza un despeje de la ecuación 19 se tiene el siguiente resultado:

$$KE = E(e^-) = h\nu - (E(A^+) - E(A)) \quad (20)$$

La energía de enlace (BE) que se muestra en la figura 17 se define como el término dentro del paréntesis que se encuentra en la ecuación 20, por lo que se reescribe como:

$$KE = h\nu - BE \quad (21)$$

La técnica de XPS permite identificar todos los elementos presentes en la muestra (excepto del hidrógeno y helio) en concentraciones mayores al 0.1% atómico, se puede determinar

cuantitativamente la composición elemental de la superficie y otorga información acerca del entorno molecular, tal como: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, entre otros (15).

Los fotones monocromáticos tienen un poder limitado de penetración dentro del sólido (del orden de 1 a 10 μm) e interactúan con los átomos de la región superficial. Debido a que el camino libre medio de los electrones en los sólidos es muy pequeño (λ_{IMFP}) los electrones detectados se originan sólo de las capas atómicas vecinas a la superficie, lo cual implica que XPS sea una técnica sensible para el análisis químico superficial (profundidad menor de 40 nm) (15). La fuente de radiación de rayos X utilizada para el presente trabajo fue una monocromática con un ánodo de Al (1486.6 eV).

Como se mencionó anteriormente, la técnica de XPS permite calcular las concentraciones atómicas de la muestra utilizando una fórmula sencilla, sin embargo, antes de explicar cómo se realiza es muy importante explicar ciertos conceptos como camino libre medio inelástico de los electrones (λ_{IMFP}), factor de sensibilidad, factor de Scofield o sección eficaz de fotoionización y función transmisión del analizador de electrones semiesférico T(E).

Camino libre medio inelástico de los electrones (λ_{IMFP})

El comité E-42 de la Sociedad Americana de Pruebas y Materiales (conocida como ASTM por sus siglas en inglés) definió al λ_{IMFP} como la distancia promedio que un electrón con una energía dada puede viajar entre dos colisiones inelásticas sucesivas. Los λ_{IMFP} se calcularon para cada uno de los elementos, (16) a partir de constantes ópticas y fueron ajustados a la ecuación modificada de Bethe para dispersiones inelásticas de electrones en la materia:

$$\lambda_{\text{IMFP}} = E \left\{ E_p^2 \left[\beta \ln(\gamma E) - (C/D) + (D/E^2) \right] \right\}^{-1} \quad (22)$$

En la ecuación 22 el λ_{IMFP} está dado en \AA , E es la energía cinética del electrón en interés, $E_p = 28.8[N_v \rho / M]^{1/2}$ es la energía del plasmón de un gas de electrones libres dada en eV, ρ es la densidad en g/cm^3 , N_v es el número de electrones de valencia (por elementos) o por moléculas (por compuestos) y M es el peso atómico o molecular. Los términos β , γ , C y D en la ecuación 22 son simplemente parámetros ajustados a los λ_{IMFP} para 27 elementos y 14 compuestos orgánicos que fueron analizados y se encontraron las siguientes expresiones en

función de los parámetros de cada material:

$$\beta = -0.10 + \frac{0.94}{(E_p^2 + E_g^2)^{1/2}} + 0.069\rho^{0.1} \quad (23)$$

$$\gamma = 0.191\rho^{-0.5}$$

$$C = 1.97 - 0.91U$$

$$D = 53.4 - 20.8U$$

$$U = N_v\rho/M = E_p^2/829.4$$

Donde E_g es la brecha de energía prohibida dada en eV. A partir de estas ecuaciones se puede observar que los λ_{IMFP} varían con respecto a cada material o elemento debido a que cada uno tiene una energía cinética (KE) muy característica. Sin embargo existe una curva universal de λ_{IMFP} la cual resulta muy útil para observar la dependencia que tiene con la KE de los electrones, la cual se muestra en la figura 18 (16).

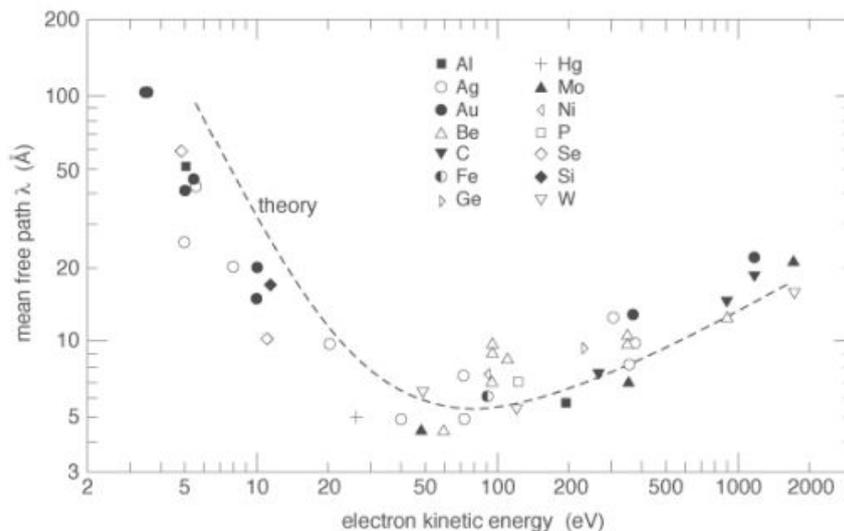


Figura 18. Curva universal para los valores de λ_{IMFP} . La línea punteada representa la aproximación teórica para los valores (16).

Es muy importante mencionar que no se pueden tomar los valores de λ_{IMFP} utilizando la curva universal, ya que este valor no es muy exacto, la curva sólo sirve como una representación gráfica, pero no se puede tomar como valores absolutos respecto a la energía cinética, lo correcto es aplicar las ecuaciones 22 y 23 para obtener un valor más preciso (16).

Factor de sensibilidad

Se define como:

$$S = \sigma \lambda_{IMFP}(E) T(E) \quad (24)$$

en donde σ es la sección eficaz de fotoionización, su valor depende de la fuente de radiación utilizada (para este trabajo se utilizó el ánodo de Al) y la posición del pico de fotoemisión, estos valores ya están reportados por Scofield (1976) (18). $T(E)$ es la función transmisión del analizador de electrones, esta depende de energía cinética de la transición de interés. La función transmisión de analizador se debe medir usando muestras puras de Cu, Au, Ag y siguiendo los pasos reportados por Repoux M. et al (19). Para el presente trabajo se toma a consideración que esta función es 1. En muchos manuales de XPS viene una lista de factores de sensibilidad para los elementos, es incorrecto tomar esos valores para cuantificar, ya que si la función transmisión del equipo que usaron para reportar los valores es diferente los valores obtenidos en la cuantificación serán erróneos.

Ahora, es posible plantear la fórmula utilizada para obtener el porcentaje de las concentraciones relativas de los elementos utilizando un espectro de XPS:

$$C_x = (I_x/S_x) / \sum_i I_i/S_i \quad (25)$$

donde I_x es la intensidad de la señal, también tomada como el área bajo la curva del pico del elemento x , S_x es el factor de sensibilidad el cual se calcula utilizando la ecuación 24 (19).

3.3.2 Caracterización *ex-situ*

Después de sacar las muestras del equipo RIBER se analizaron mediante difracción de rayos X para obtener información sobre la estructura cristalina, después se estudió su topografía mediante el microscopio de fuerza atómica utilizando el modo contacto.

3.3.2.1 Principio de la Difracción de Rayos X (XRD por sus siglas en inglés)

Los rayos X poseen una longitud de onda de entre 0.01 a 10 nm, su radiación se localiza entre la luz ultravioleta y los rayos gamma y tienen la propiedad de penetrar la materia. En un laboratorio se pueden producir rayos X al bombardear un metal con electrones de alta energía,

éstos al incidir en el metal se dispersan por el ordenamiento cristalino del metal, asimismo, los electrones al incidir se desaceleran y pierden energía, debido a la conservación de la energía, por lo que se manifiesta una radiación continua que se denomina Bremsstrahlung (palabra alemana donde Bremsse significa freno y Strahlung rayo).

Al incidir un haz de rayos X sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ , cierta porción del haz se dispersa por la capa atómica superficial. La porción de haz no dispersada incide sobre la segunda capa atómica en donde de nuevo, una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. La acumulación de las dispersiones anteriores, los cuales se producen por los centros regularmente espaciados del cristal, es lo que se conoce como haz difractado (ver figura 19) (20).

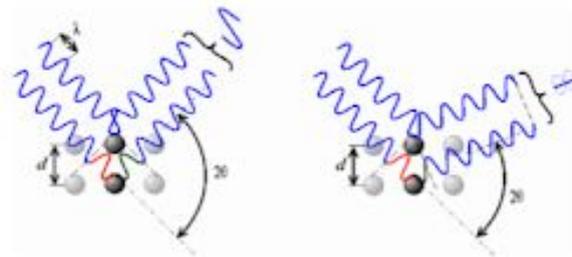


Figura 19. Difracción producida por los centros regularmente espaciados de un cristal, en donde la desviación (2θ) puede producir una dispersión constructiva (figura izquierda) o destructiva (figura derecha) (20).

Existen ciertos requisitos para que se lleve a cabo una difracción de rayos X:

- ❑ Que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente del mismo orden que la longitud de onda de la radiación incidente.
- ❑ Que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

Si la diferencia de caminos entre los haces difractados es múltiplo de la longitud de onda incidente, $n\lambda$, el cristal reflejará los rayos X. Así, se puede escribir que la condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con superficie del cristal es:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (26)$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y, θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión. La ecuación 26 es conocida como la ecuación de Bragg y representa la base de la cristalografía de rayos X, la utilidad de esta ecuación es determinar el espacio entre los planos de la red, porque una vez que se ha determinado el ángulo θ correspondiente a un máximo de intensidad, d se puede calcular fácilmente (20).

El equipo utilizado para obtener los difractogramas de rayos X en el presente trabajo es un difractómetro Philips X'Pert-MED (ver figura 20), el cual se usa para películas delgadas. Se utilizó un haz rasante de $\omega=0.1^\circ$, un paso de 0.02° y el tiempo de adquisición de datos fue de 0.5 segundos.



Figura 20. Difractómetro Philips X'Pert-MED.

3.3.2.3 Principio de la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM por sus siglas inglés)

La microscopía de fuerza atómica es una técnica que permite obtener imágenes superficiales en tres dimensiones de la superficie de una muestra. Utiliza un *cantiléver* con una punta muy afilada con la que “percibe” la superficie de la muestra (ver figura 21). Cuando la punta se aproxima a la superficie de la muestra, las fuerzas atractivas entre la superficie y la punta

causan que el cantiléver se doble hacia la superficie. Sin embargo, a medida que el cantiléver se aproxima a la muestra, la punta se entra en contacto con la superficie incrementando la fuerza repulsiva y consecuentemente el cantiléver se dobla y se aleja de la superficie. A partir de lo anterior se obtiene un mapeo de alturas de la superficie de la muestra.

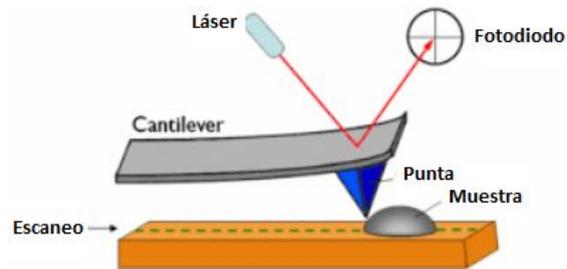


Figura 21. Partes del microscopio de fuerza atómica.

Las deformaciones en el cantiléver se detectan por medio de la reflexión de un haz láser que incide en la parte superior del cantiléver, por lo que cualquier desviación del cantiléver causará cambios ligeros en la dirección del haz láser reflejado. El fotodiodo que se muestra en la figura 21 se encarga de registrar estos cambios, si la punta del AFM se encuentra con una superficie elevada entonces la deflexión en el cantiléver y el cambio del haz reflejado se registra por el fotodiodo. El AFM es capaz de generar un mapa de la topografía de la superficie de la muestra siguiendo el procedimiento anterior (21).

En el presente trabajo se depositó una película delgada de TaN sobre un sustrato de Si y se colocó encima de este otro pedazo de Si con el propósito de obtener un “escalón” para poder medir el grosor de la película utilizando el AFM.

3.4 Cálculos teóricos

Para correlacionar los resultados experimentales con los teóricos, se obtuvo por XPS el espectro de la banda de valencia de las muestras depositadas en MgO a diferentes T_d con el objetivo de comparar estos espectros con la densidad de estados (DOS) calculada de forma teórica utilizando el programa Quantum ESPRESSO. Se obtuvo el parámetro de red teórico con mínima energía y se calculó la densidad de estados proyectada (PDOS) para conocer las contribuciones del Ta y N de forma individual. Para realizar lo anterior se generó una estructura δ -TaN utilizando el programa xCrysden, seguido de esto se procedió a realizar los

cálculos correspondientes. A continuación se menciona a detalle el proceso.

Expansión de ondas planas

Para poder resolver las ecuaciones de Kohn Sham se utiliza un conjunto base de ondas planas. Estas representan planos paralelos que se desplazan ortogonalmente en la dirección de propagación. Las ondas planas siempre convergen con la función de onda en el estado base, por lo que resulta muy importante utilizarlas.

Al utilizar estos conjuntos base, es importante definir una energía de corte (E_{cut}), para poder indicar cuál es la energía máxima que puede tomar la onda plana que represente la función de onda en el estado base. De esta forma se indica que debajo de E_{cut} se encuentran todas las ondas planas que cumplen con las características para formar parte de la función de onda en el estado base (22). En el presente trabajo se utilizó $E_{\text{cut}}=50$ Ry, debido a que presentó una energía total (E_{total}) mínima.

Pseudopotenciales

La importancia de utilizar un pseudopotencial en los cálculos teóricos es simple. Debido a que las funciones de onda de los electrones que se encuentran más cerca del núcleo permanecen esencialmente sin cambios cuando se coloca el elemento o compuesto en diferentes entornos químicos, y además, la mayor contribución de estas funciones de onda es forzar a que la función de onda de valencia sea ortogonal con respecto a los estados cerca del núcleo, entonces, el potencial atómico verdadero se puede reemplazar por un pseudopotencial que efectivamente reproduce estos efectos de los electrones cerca del núcleo. Así, el cálculo sólo se realiza en los electrones de valencia, sin tomar en cuenta a los más internos, además los de valencia son los que generalmente describen las propiedades más importantes del material. Utilizando un conjunto base de ondas planas y el pseudopotencial correspondiente se puede obtener de una forma más fácil la aproximación a la densidad del estado base (23).

Método de Monkhorst-Pack e integración en el espacio recíproco

Para realizar cálculos teóricos se requiere integrar funciones periódicas utilizando vectores de onda de Bloch abarcando toda la Zona de Brillouin. Para optimizar los cálculos es muy útil seleccionar cuidadosamente ciertas funciones que pertenezcan a una porción de la Zona de Brillouin. Realizar una integración considerando solamente ciertos puntos genera una

expansión de una función periódica en el espacio recíproco las cuales presentan propiedades de simetría. Se necesita un conjunto de funciones periódicas que sean ortonormales y estén uniformemente espaciadas, las cuales pertenezcan a puntos específicos en la Zona de Brillouin. A este método se le denomina *Monkhorst-Pack*, en el que primero se escogen estas funciones considerando la traslación de unos vectores que definen la red recíproca. En base a esto se integra una función que es totalmente simétrica y periódica en el espacio (24).

4. Resultados y Discusiones

Los resultados del presente trabajo se dividen en una parte teórica y experimental, primero se explican los resultados de las caracterizaciones que se realizaron. Seguido de esto se explica la obtención de la densidad de estados (DOS) y su respectiva comparación con la banda de valencia medida por Espectroscopía de Fotoelectrón de Rayos X.

4.1 Parte experimental

4.1.1 Espectroscopía de Fotoelectrón de Rayos X

En la figura 22 se muestra un espectro general de baja resolución de una película de TaN depositada sobre MgO, se distinguen las señales de fotoemisión que constituyen la película delgada, como oxígeno, tantalio y nitrógeno, así como los picos Auger característicos del tantalio, nitrógeno y oxígeno. Se puede notar que no presenta un pico de carbono (284.5 eV) por lo que se descarta la posibilidad de formación de TaC.

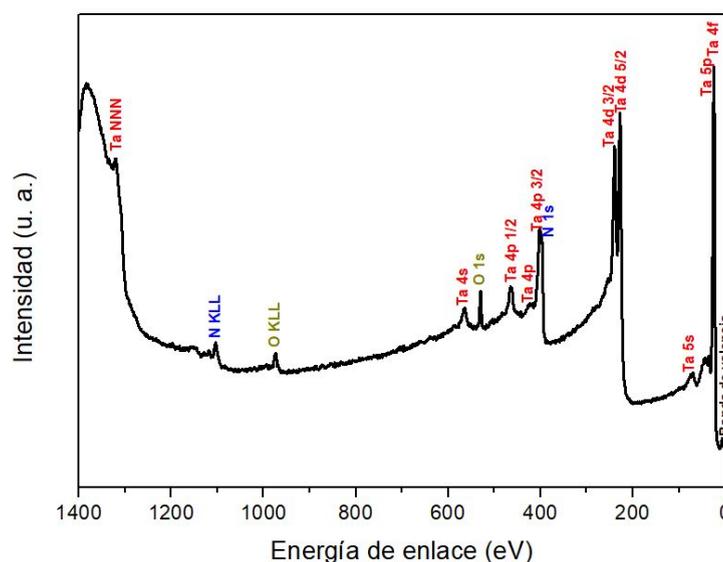


Figura 22. Espectro general de baja resolución de XPS.

En la figura 23 se observa la deconvolución del espectro de alta resolución del doblete Ta 4f a 60 y 70 mTorr (sin calentar el sustrato). Antes de realizar la deconvolución, se restó el fondo de la señal de XPS, el cual está definido por la ASTM como toda señal presente en una posición en particular, debida a procesos u otras fuentes diferentes a aquellas de interés primario. Por lo que en XPS la sustracción de fondo debido a electrones secundarios y dispersados inelásticamente, del espectro obtenido, permite medir la intensidad debida a electrones que no han sido dispersados inelásticamente; esta última es la intensidad de la señal que se utiliza para cuantificar.

Existen diversos métodos para la sustracción de la radiación de fondo, entre los que se encuentra la sustracción lineal, horizontal, método de Shirley (25), y método de Tougaard (26). En el presente trabajo se realizó la sustracción por el método de Tougaard usando el software CasaXPS.

Seguido de esto, se realizó la deconvolución utilizando el mismo software. Para 60 mTorr se observan contribuciones de tantalio oxidado, nitrurado, carburado y metálico, mientras que para 70 mTorr se observan las mismas contribuciones anteriores pero adicionalmente se presenta oxinitruro de tantalio. En el manual de XPS se reporta que la posición para el pico Ta_2O_5 4f 7/2 se ha encontrado en el intervalo de 26.5 a 26.8 eV y que el pico de Ta metálico se encuentra en 23.9 eV. Liang Shi y su equipo de colaboradores (27) reportan la síntesis de nanocristales de TaN, ellos reportan que el pico de TaN 4f 7/2 se encuentra en 23.5 eV. Bernhard C. Bayer (28) reportan la síntesis de Ta_2O_5 utilizando la técnica de depósito físico de vapor, por lo que mencionan que el pico TaC 4f 7/2 se encuentra en 23.3 eV. Xiaoyun Yang (29) reporta la síntesis de nanopartículas de TaON, presentan el respectivo pico de fotoemisión 4f 7/2 en 25 eV. Las referencias anteriores resultan muy útiles para la deconvolución de la figura 28, en esta se respetaron las posiciones de los picos, la separación entre el 4f 7/2 y el 5/2 (la cual es de 1.91 eV), la relación de áreas y que presentarán el mismo ancho medio. Asimismo, la figura 28 también muestra la deconvolución del mismo doblete de las muestras depositadas a 90 mTorr pero con temperaturas de depósito de 710 y 750 °C.

Otra de las características de la figura 23a y 23b es que se presenta el 4f en forma de envolvente, mientras que en la figura 23c y 23d sí se muestra en forma de doblete, esto debido a que en las últimas dos se calentó el sustrato (a 650 y 800 °C, respectivamente), de forma que se logró eliminar todo el monóxido de carbono que se encontraba en la superficie del sustrato.

Asimismo, durante el proceso de ablación siempre se encuentra oxígeno en toda la superficie, por lo que en base a los resultados de XPS se obtuvo Ta_2O_5 y TaON .

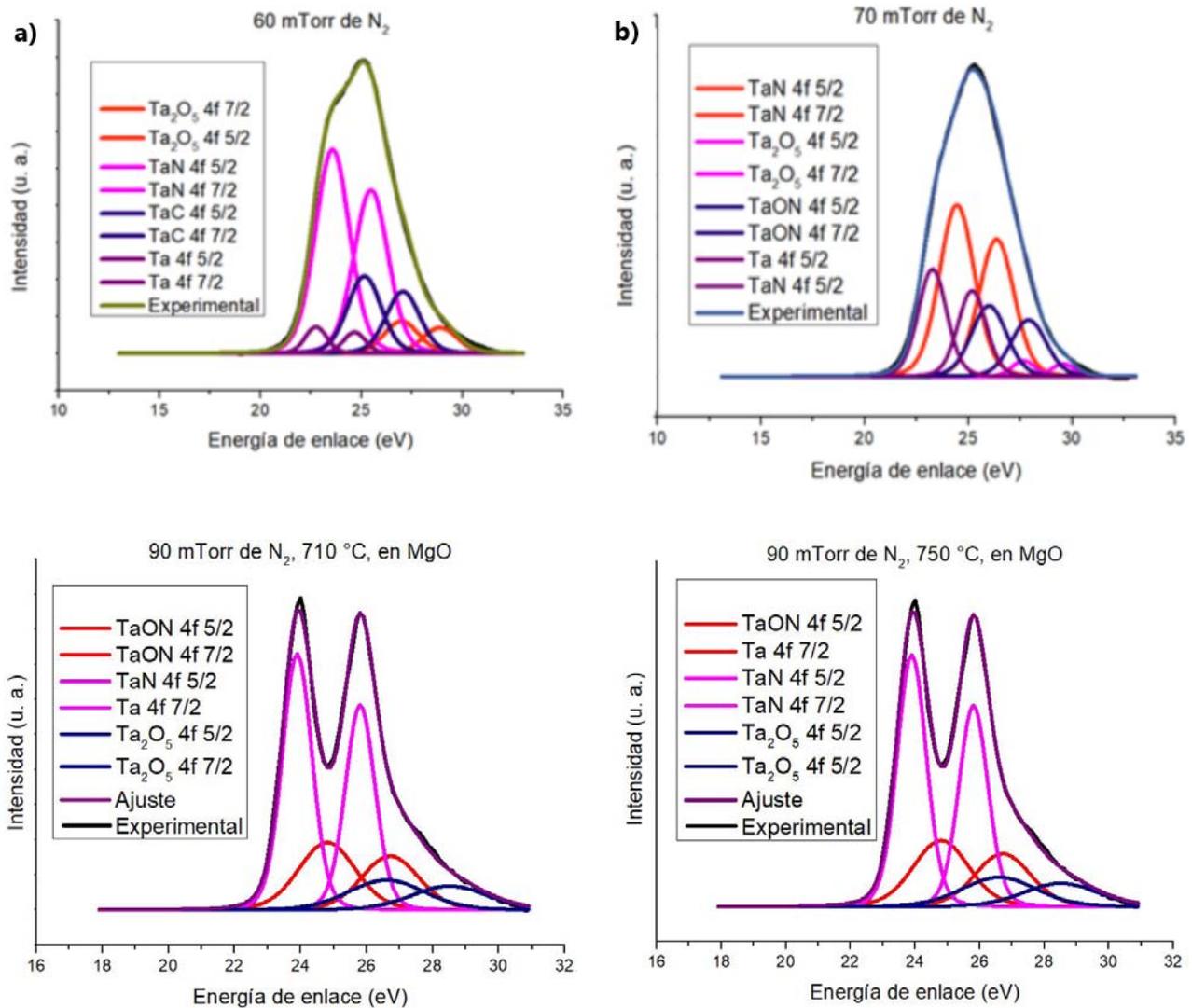


Figura 23. Espectro de alta resolución del doblete Ta 4f con su respectiva deconvolución utilizando diferentes p_{N_2} .

La Tabla I muestra la cuantificación de las películas depositadas sobre Si a diferentes p_{N_2} sin calentar el sustrato durante el proceso de ablación. El porcentaje de concentraciones relativas se calculó utilizando la ecuación 25. Se puede observar que la presión de 90 mTorr es la que posee mejor estequiometría de TaN. De igual forma, en los depósitos desde 10 a 70 mTorr se presenta cierta concentración de carbono, por lo que se formó carburo de tantalio (TaC)

debido a la presencia de monóxido de carbono dentro de la cámara de ablación. Por otro lado, a partir de los depósitos obtenidos a 90 mTorr, prácticamente no se observa presencia de carbono, pero se presenta un porcentaje de oxígeno el cual puede atribuirse a la formación de Ta_2O_5 , además dentro de la cámara de UHV no se tiene control de la presencia de oxígeno, por lo que resulta muy difícil eliminarlo.

Tabla I. Cuantificación de las películas delgadas a diferentes p_{N_2} .

	10 mTorr	30 mTorr	50 mTorr	60 mTorr	70 mtorr	90 mtorr
% Ta	31.45	24.78	28.19	34.19	29.83	50.96
% N	2.42	1.85	5.60	26.66	32.24	36.57
% O	62.46	66.35	62.88	32.05	33.87	12.45
% C	3.65	7.00	3.31	7.08	4.04	0

Debido a que se encontró que la p_{N_2} ideal es de 90 mTorr se realizaron depósitos en sustratos de MgO, pero ahora variando el parámetro T_d . En la Tabla II se observan las cuantificaciones de cada uno de los depósitos. Aquí no se observa presencia de carbono debido a que un día antes de realizar el depósito se calentó el sustrato a una temperatura de 300 °C y al mismo tiempo se volvió a hacer vacío en la línea de acero inoxidable del gas de N_2 , esto con el propósito de eliminar la presencia de carbono en el depósito. La figura 22 es un espectro general de baja resolución del depósito con T_d de 710 °C sobre MgO, como ya se mencionó anteriormente no se observa un pico de carbono.

Tabla II. Cuantificación de las películas depositadas en MgO con diferentes temperaturas

	% Ta	% N	%O
710 °C	50.96	36.58	12.45
750 °C	51.86	34.81	13.31
800 °C	48.15	38.84	12.99

En base a los datos que se presentan en la tabla II, la tabla III muestra el porcentaje de tantalio nitrurado, oxidado y oxinitrurado para las mismas condiciones que se presentan en la tabla II. Aquí se puede observar una consistencia entre las cuantificaciones obtenidas en las tablas II y III.

Tabla III. Cuantificación del tantalio nitrurado, oxidado y metálico.

	% Ta oxidado	% Ta nitrurado	% Ta oxinitrurado
710 (90 mTorr)	16.67	56.13	28.23
750 (90 mTorr)	14.09	58.04	27.82
800 (90 mTorr)	17.20	55.83	27.97

Por último, se realizó un depósito de TaN sobre Si a dos diferentes T_d . En la Tabla IV se muestra la cuantificación correspondiente. Se observa que las concentraciones atómicas no dependen del sustrato utilizado y en las dos hay presencia de oxígeno.

Tabla IV. Cuantificación de las películas depositadas en Si <111> con diferentes temperaturas

	% Ta	% N	% O
750 (90 mTorr)	50.11	36.37	13.51
800 (90 mTorr)	51.46	32.93	15.59

4.1.2 Difracción de Rayos X

La figura 24 muestra los resultados obtenidos por la técnica de difracción de rayos X a haz rasante de las diferentes películas de TaN. Se puede observar que todas las películas crecidas presentan un cierto grado de cristalinidad, esto por la presencia del pico en la dirección (111) de la fase FCC del TaN, además se observa la presencia de los picos (200) y (220) del sustrato de MgO, en contradicción con el proveedor Sigma-Aldrich que dice que es un monocristal de MgO crecido en la dirección (100). En todas las muestras se presentan los picos del sustrato, esto es debido a que los rayos X penetran en toda la película hasta llegar al sustrato y por lo tanto se obtiene la difracción del MgO. En la película crecida a una temperatura del sustrato de 710°C, se observa un crecimiento policristalino de la estructura FCC (nótese la presencia de todos los planos de difracción correspondientes a esa fase). También, se puede distinguir el crecimiento, en menor grado, de la estructura hexagonal ($2\theta = 34.4^\circ$). A temperaturas mayores, se sigue notando el crecimiento policristalino de la fase FCC, la única diferencia con

respecto a los depósitos de menor temperatura radica en la desaparición de la fase hexagonal. Para la película crecida a 800°C se observa una disminución de la dirección de crecimiento (111), además la fase TaN (200) se mantiene, así como la dirección (200) el sustrato, por lo que se observa que conforme se aumenta la T_d la película crece de manera preferencial en la dirección (200), el cual es un resultado muy importante para el presente trabajo. Asimismo T. Elangovan y colaboradores (30) mencionan la presencia de los planos (111), (200), (220) y el (311) de la fase FCC.

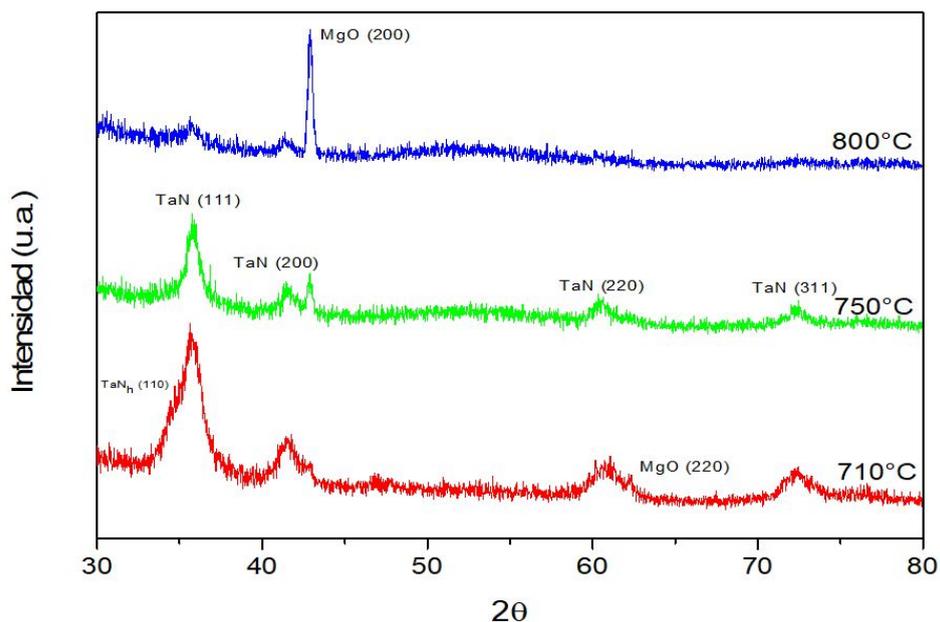


Figura 24. Difractogramas de rayos X a haz rasante de las películas de TaN crecidas por PLD a diferentes temperaturas y presión de 90 mTorr sobre sustratos de MgO (100).

4.1.3 Microscopía de Fuerza Atómica

En la figura 25 se muestra la imagen obtenida por Microscopía de Fuerza Atómica del TaN así como el escalón utilizado para medir el grosor de la película. El grosor obtenido fue de 15 nm, en esta muestra se realizó un tiempo de depósito de 4 horas, en base a esto se calcula que la velocidad de depósito es de 3.75 nm/hr. Se nota que el fenómeno de *salpicado*, propio de ablación láser, no fue muy intenso debido a que se observan pocas microestructuras en la superficie del depósito. A partir de la topografía que se muestra y de la policristalinidad que presentan los resultados de XRD se nota que el tipo de crecimiento fue Volmer-Weber.

Por último, en la figura 26 se observa el cantiléver del AFM, en donde se distingue el escalón utilizado en la película para medir su grosor.

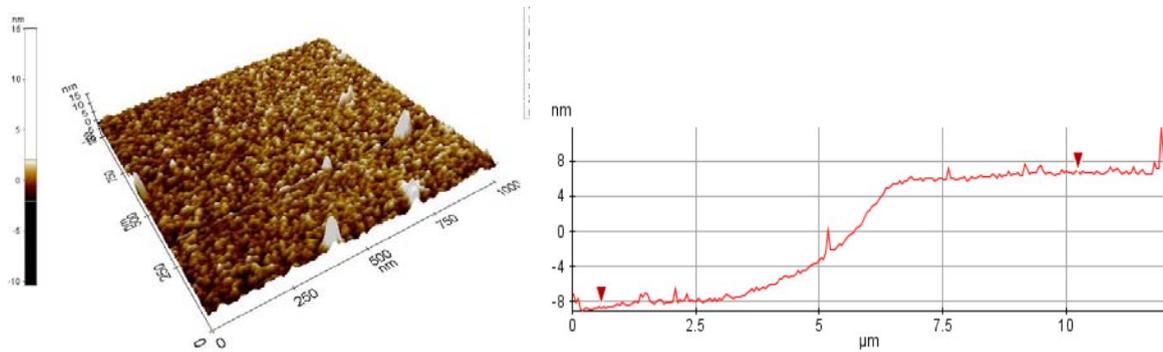


Figura 25. Topografía y perfil del escalón de una película de TaN.

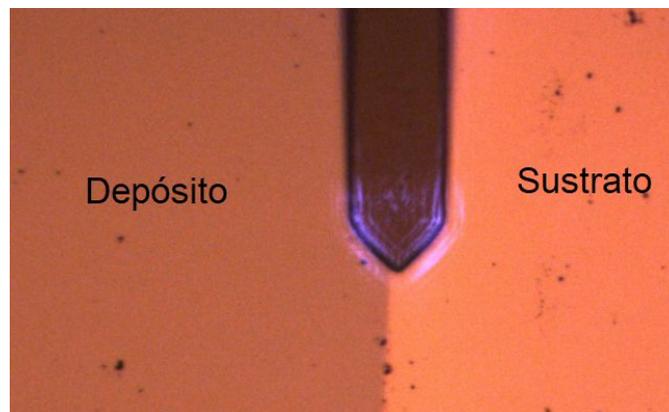


Figura 26. Cantiléver del AFM.

4.2 Parte teórica

4.2.1 DFT

En la figura 27 se muestra la estructura FCC del TaN obtenida por el visualizador xCrysden, el parámetro de red optimizado fue de $c=8.3106$ Bohrs ($c=4.3977$ Å) (ver figura 28).

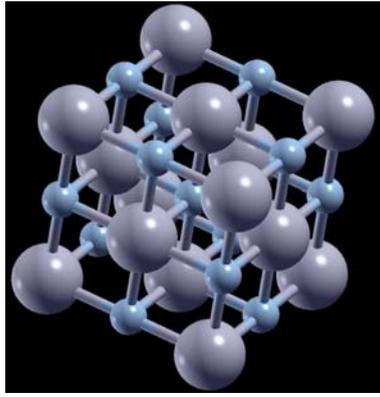


Figura 27. Estructura FCC de TaN simulada en xCrysdem.

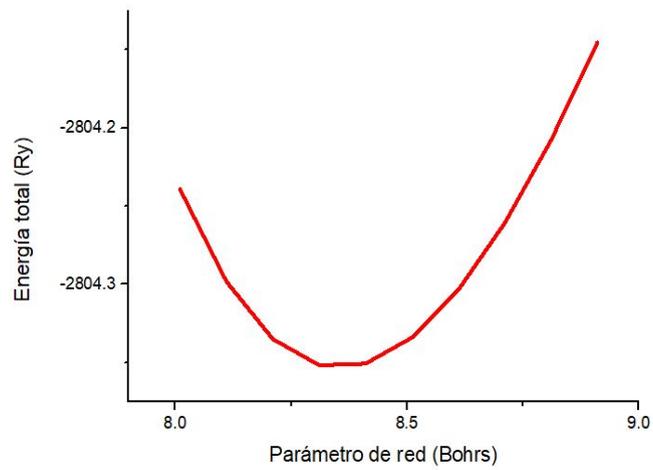


Figura 28. Optimización del parámetro de red.

Para conocer desde qué energía partir para realizar la expansión de ondas planas se optimizó el valor de E_{cut} , se encontró la mínima energía a 50 Ry (ver figura 29).

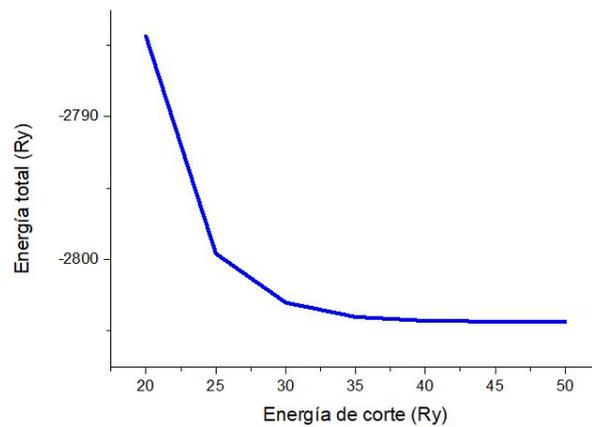


Figura 29. Optimización de la energía de corte.

En las figuras 30 y 31 se muestran las densidades de estados para energías cercanas y alejadas del nivel de Fermi, respectivamente. Se observa que el pico 4f de Ta se encuentra en 21.37 eV mientras que en la figura 28 se observa que el pico de fotoemisión para el doblete TaN 4f 5/2 y 7/2 (para 90 mTorr de N₂) se ubica en 24 y 22 eV, respectivamente. Estas posiciones (teóricas y experimentales) sólo presentan una diferencia de 2.86%. Por otro lado, en la figura 30 también se muestra el pico 5p del TaN en 35.87 eV, mientras que en la figura 27 se observa el pico TaN 5p en 37 eV, por lo que estos picos presenta una diferencia de 3.05%. En base a esto se nota la relación entre un espectro de XPS y el DOS teórico.

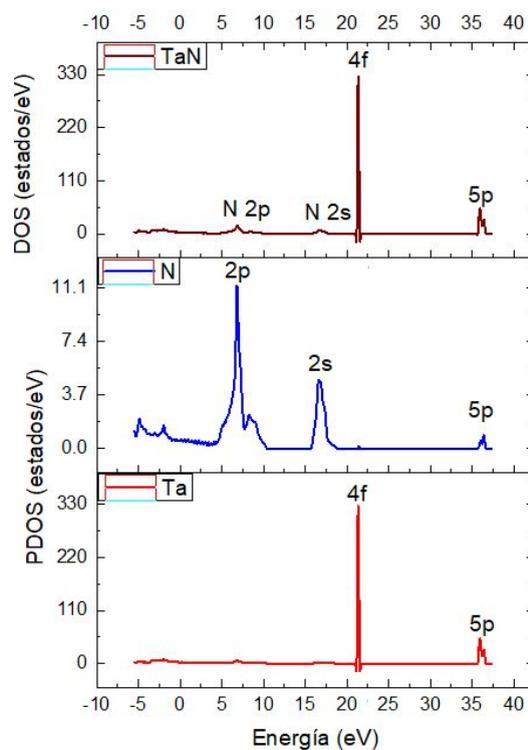


Figura 30. Densidad de estados proyectada y total.

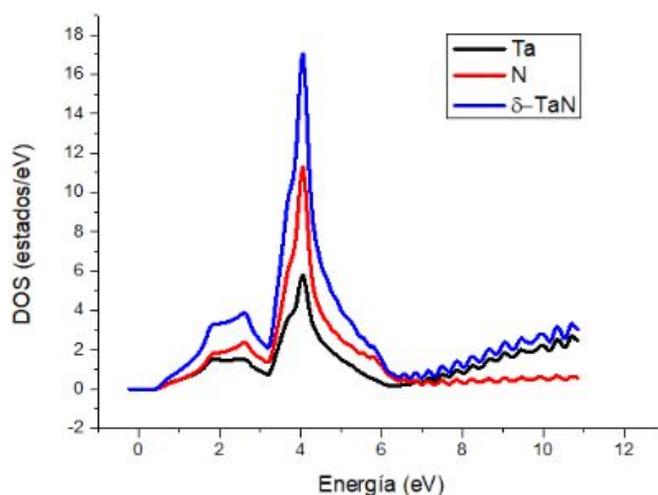


Figura 31. Densidad de estados proyectada y total cerca del nivel de Fermi.

En la figura 31 se muestra el DOS cerca del nivel de Fermi para el TaN. Para poder comparar la banda de valencia obtenida por XPS con el DOS se realizó la metodología descrita por John A. Rotole y Peter Sherwood (31). En el DOS de TaN se identificaron las bandas correspondientes, seguido de esto se multiplicó la contribución de cada banda por el factor de scofield correspondiente, el cual reporta J. H. Scofield (32). Lo anterior se realizó con el propósito de tomar en cuenta la probabilidad de que ocurra el efecto fotoeléctrico (el cual es muy característico para cada banda de determinado compuesto) al realizar XPS. Después, se generó una gaussiana (ver figura 33) la cual representa la función respuesta del analizador de electrones. Esta función muestra cómo el instrumento interactúa con la señal de interés (en XPS) para obtener un resultado experimental (33). En base a esto, en este trabajo se obtuvo la función respuesta convolucionando el DOS del TaN con la gaussiana que se muestra en la figura 32. dicha convolución se obtuvo utilizando el software OriginLab. Además se observa una gran similitud entre la banda de valencia obtenida por XPS con la convolución de la función respuesta y el DOS del TaN. Por último, en la figura 33 se muestra la función respuesta utilizada para dicha convolución.

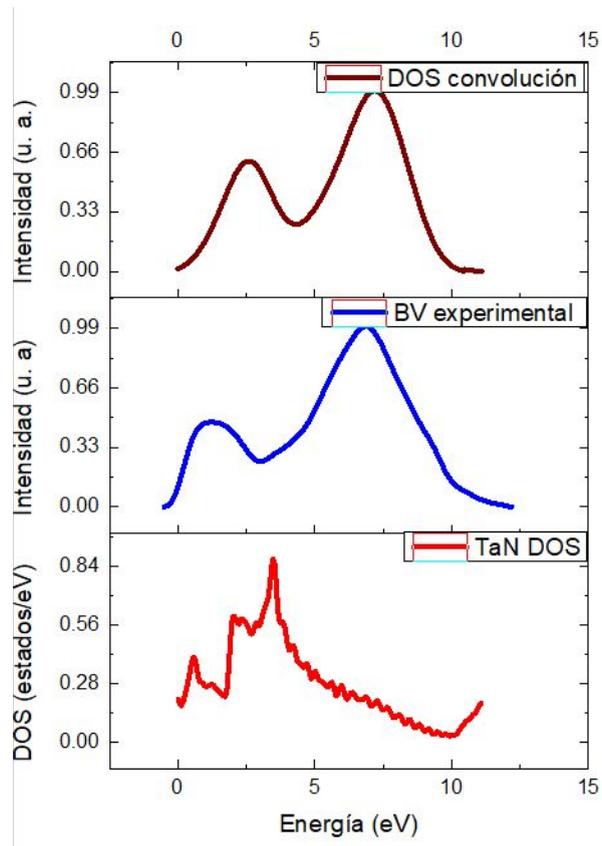


Figura 32. Comparación de banda de valencia obtenido por XPS con DOS teórica.

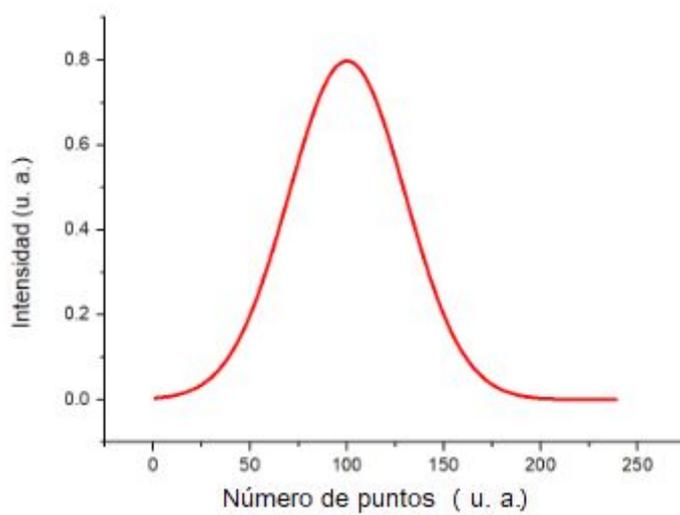


Figura 33. Función respuesta del analizador.

5. Conclusiones

En el presente trabajo se logró obtener películas delgadas de TaN_x utilizando la técnica de ablación láser. También, variando la presión de nitrógeno dentro de la cámara de ablación se

encontró que a 90 mTorr se obtuvo la estequiometría más próxima del TaN, ya sea que se depositen en sustratos de Si o MgO. La cuantificación realizada usando XPS mostró que a 710 °C se obtuvo el depósito con estequiometría próxima a la del TaN. Utilizando la técnica de difracción de rayos X nos indica que todos los depósitos presentan una fase policristalina FCC y, en algunos casos, con una fracción de la fase hexagonal. También se observa que a una temperatura de 800°C la película empieza a crecer preferencialmente en la dirección (200), podemos concluir esto debido a que la dirección (111) empieza a disminuir de intensidad con respecto a la (200). Posiblemente a mayores temperaturas el crecimiento preferencial se haga más notorio, pero habría que realizar más experimentos a mayores temperaturas. Inicialmente nuestra hipótesis era que la estructura FCC y parámetro de red de nuestro sustrato ayudaría a la película crecer preferencialmente en la dirección (200), como dicta la teoría en los crecimientos de películas tipo Frank-Van der Merwe, en vez de esto, podemos concluir que nuestro crecimiento es del tipo Volmer-Weber (VW) debido a que existe una mayor interacción entre los átomos depositados en lugar de una interacción átomos-sustrato. Los resultados de AFM sirvieron para calcular la velocidad de depósito, la cual fue de 3.75 nm/hr. Por otro lado, se obtuvo la gráfica de DOS teórica del TaN y se observó que la posición de la banda 4f tenía entre 1 a 2 eV de diferencia con respecto al 4f obtenido por XPS. El DOS cerca del nivel de Fermi se convolucionó con una función respuesta para encontrar una similitud con la banda de valencia obtenida experimentalmente por XPS.

Como trabajo a futuro se espera realizar un depósito de TaN por la misma técnica usando una temperatura de depósito entre 900 a 1000 °C. De igual forma obtener una nueva gráfica de DOS utilizando un potencial que considere el acoplamiento espín-órbita del TaN para poder correlacionar con los espectros de XPS de una forma más exacta, ya que en el DOS obtenido en este trabajo no se observa el doblete 4f del TaN, mientras que en el espectro de XPS sí se observó. Otro de los trabajos a futuro es realizar una simulación de una supercelda del TaN para poder realizar una sustitución de un átomo de oxígeno por uno de tantalio y de nitrógeno, así como colocar el oxígeno en un intersticial, esto con el propósito de calcular de forma teórica las entalpías de formación para cada estructura.

6. Bibliografía

- (1) Hugh O. Pierson. *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides, Properties, Characteristics, Processing and Applications*, Noyes Publications. New Jersey, 1996.
- (2) L. E. Thod. *Transition Metal Carbides and Nitrides*. Academic, New York, 1971.
- (3) Q. X. Jia, H. J. Lee, E. Ma, W. A. Anderson, and F. M. Collins: *J. Mater. Res.* 10, 1523. 1995.
- (4) M. A. Farooq, S. P. Murarka, C. C. Chang and F. A. Baiocchi: *J. Appl. Phys.* 65, 3017. 1989.
- (5) J. Li, J. W. Strane, S. W. Russell, S. Q. Hong, J. W. Mayer, T. K. Marais, C. C. Theron, and R. Pretorius, *J. Appl. Phys.* 72, 2810. 1992.
- (6) Brown. T. et. al. 2004. *Química La ciencia central*. Pearson Educación. 9na edición. p. 473-474
- (7) T. Fukuda, H. J. Scheel, *Crystal Growth Technology*. Wiley, New York, 2003.
- (8) Miller, J. C. y R. F. Haglund Jr. 1991. *Laser ablation mechanisms and applications*. Springer-Verlag. Berlin. 362 p.
- (9) Levine, I. 2005. *Química cuántica*. Quinta edición. Editorial Pearson Prentice Hall. p.553.
- (10) Wolfram, K., Holthausen, M. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Second Edition. p. 3-77.
- (11) Chaudhuri, S. et. al. 2013. *Fabrication of a superconducting tantalum nitride thin films using infra-red pulsed laser deposition*. *Journal of vacuum Science and Technology*. **31**, p. 4
- (12) Grumski, M. et, al. 2013. *Ab initio study of the stable phases of 1:1 tantalum nitride*. *El Sevier Acta Materialia*. 61 3799-3807 p.
- (13) Rajiv K. Singh y J. Narayan. 1990. *Pulsed laser evaporation technique for deposition of thin films: Physics and theoretical model*. *Physical Review B*. 14 (13):8843-8859 p.
- (14) Díaz, J. *Estudio de las propiedades estructurales y de transporte electrónico del sistema $P_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ en capas delgadas*. Tesis de doctorado en ciencias. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada. 2000. p. 28-29.
- (15) Valdez, K. *Caracterización de las propiedades mecánicas de películas delgadas de nitruro de tántalo sintetizadas por ablación láser*. Tesis de maestría en ciencias. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada. 2009. p. 14-16.
- (16) Tanuma S. Powell C. J. y Penn D. R. 1993. *Calculations of electron inelastic mean free paths (IMFP) iv. evaluation of calculated IMFPs and of the predictive IMFP formula TPP-2 for electron energies between 50 and 2000 eV*. *Surf. Interface Anal.* 20: 77-89 p.
- (17) Powell, C. J. , A. Jablonski, I. S. Tilinin, S. Tanuma y D. R. Penn. 1999. *Surface sensitivity of Auger-electron spectroscopy and X-Ray photoelectron spectroscopy*. *Journal of Electron Spectroscopy and related Phenomena*. 98-99: 1-15 p.
- (18) Scofield, J. H. 1976. *Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254*

- and Performance of PVD TiN/NbN superlattice coated cemented carbide tools in stainless steel machining. *Surface and Coatings Technology*. 105: 177-120 p.
- (19) Repoux M., Darque-Ceretti E., Casamassima M. Y Contour J. P. 1990. Determination of the intensity-energy response function of the ISA Riber MAC-2 electron. *Surf Interface Anal.* 16: 209-212 p.
- (20) Valdez, K. *Caracterización de las propiedades mecánicas de películas delgadas de nitruro de tantalio sintetizadas por ablación láser*. Tesis de maestría en ciencias. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada. 2009. p. 20-22.
- (21) Bining, G., Quate, C., Gerber C. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.* 56, 930.
- (22) Ihm, J., Zunger, A. 1979. Momentum-space formalism for the total energy of solids. *Solid State Phys.* 12. p. 4409.
- (23) Troullier, N. 1991. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B.* 43. p. 1993.
- (24) Hendrik, J., Monkhorst y James D. Pack. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B.* 13. 12. p. 5188-5191.
- (25) Shirley, D.A. *Phys. Rev. B*, 5, S. 4709, 1972.
- (26) Tougaard, S. *Practical algorithm for background subtraction*. *Surf. Sci.* 216: 343-360.
- (27) Shi, L., et al. *Synthesis and characterization of nanocrystalline TaN*. El Sevier. *Solid State Communications*. 2005. p. 117-120.
- (28) Bayer, B., et al. *Tantalum oxide catalysed Chemical Vapour Deposition of single and multi layer carbon nanotubes*. *RSC Adv.*, 2013,3, 4086-4092.
- (29) Yang, X., et al. *Controlled nitridation of tantalum (oxy)nitride nanoparticles towards optimized metal support interactions with gold nanocatalysts*. *RSC Adv.*, 2015,5, 89282-89289.
- (30) Thangavel, E., et al. *Synthesis and high temperature XRD studies of tantalum nitride thin films prepared by reactive pulsed dc magnetron sputtering*. El Sevier. 2011. 509. 22. p. 6400-6407.
- (31) Rotole, J., Sherwood, P. *Oxide-free phosphate surface films on metals studied by core and valence band X-ray photoelectron spectroscopy*. *Chem. Mater.* 2001. 13. p. 3933-3942.
- (32) Scofield, J. H. 1976. Hartree-Slater subshell photoionization cross-section at 1254 and 1487 eV. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 8. p. 129-137
- (33) Seah, M., Jones, M. 1984. Quantitative XPS: The calibration of the spectrometer intensity-energy response functions. *Surface and Interface Analysis*. Wiley Heyden Ltd. 6. No. 5. p. 242.

7. Participaciones en congresos

-Mención honorífica en la sesión de pósters del *International Conference Nanotech 2017*.

Realizado en Puerto Vallarta, Jalisco, México. Del 6 al 10 de noviembre del 2017.