



Caracterización de películas delgadas de nitruro de aluminio (AlN) fabricadas por la técnica de erosión iónica

MANUEL GARCÍA MÉNDEZ*, SANTOS MORALES RODRÍGUEZ**, WENCEL DE LA CRUZ HERNÁNDEZ***, LUCIANO ELIÉZER RAMÍREZ VIDAURRI****

Por sus propiedades físicas y químicas, el nitruro de aluminio (AlN), un material muy versátil, posee una promisoriosa variedad de aplicaciones en el área de electrónica y optoelectrónica. El AlN tiene una conductividad térmica alta (de $260 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, esto es, comparable a la del aluminio, de $237 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$),¹ un ancho prohibido directo ($E_g = 5.9\text{-}6.2 \text{ eV}$) que le confiere propiedades luminiscentes, una dureza alta ($2 \times 10^3 \text{ kgf mm}^{-2}$), una temperatura de fusión alta (2400°C), así como una velocidad acústica alta.^{2,7} Como película policristalina orientada en el eje $\langle c \rangle$, el AlN se puede implementar como componente en circuitos de alta integración (por sus siglas en inglés, ULSI: ultra large scale integrated devices), sensores ópticos en el rango de ultra violeta (UV), así como en dispositivos óptico-acústicos.^{2,8} En estos dispositivos, el desempeño óptimo depende directamente de las propiedades cristalográficas y electrónicas de la película delgada de AlN.^{4,5,9-11} Por otra parte, las propiedades luminiscentes del AlN se pueden modificar por la presencia de impurezas de oxígeno. La luminiscencia es un proceso que se caracte-

riza por un espectro de emisión con una banda dominante centrada en 400 nm, aproximadamente. Esta emisión se atribuye a una recombinación de procesos relacionados con los dominios de oxígeno en la red de AlN.¹² La sensibilidad espectral del AlN dopado con oxígeno es muy similar a la de la piel humana, es susceptible de aplicar este material como dosímetro en el rango UV.¹² Asimismo, el AlN oxidado (AlNO) es muy estable químicamente, el cual se puede utilizar como recubrimiento protector o como película aislante en circuitos electrónicos. Una película delgada de AlNO puede reemplazar las películas convencionales de Si_3N_4 o de SiO_2 en celdas solares tipo p.²⁻⁶

Para fabricar películas delgadas existen diversas técnicas: depósito por vapor químico (CVD: chemical vapor deposition),¹³⁻¹⁵ epitaxia de haces moleculares (MBE: molecular beam epitaxy),^{16,17} depósito asistido por haz de iones (ion beam assisted deposition)^{a, 18,19} o erosión iónica reactiva (reactive magnetron sputtering), ya sea por corriente directa (DC) o radio frecuencia (RF). Entre to-

^a La palabra "deposición" no existe como tal en el idioma español, aunque aparece como modismo en algunos diccionarios. La palabra "depósito", refiriéndose al proceso donde un material en fase vapor recubre un sustrato, es el término técnicamente aceptado en la terminología de física de superficies y vacío.

*Laboratorio de Nanociencias y Nanotecnología, FCFM-UANL. mgarcia@fcfm.uanl.mx

**Programa de Posgrado en Ingeniería Física Industrial, FCFM-UANL.

***Centro de Ciencias de la Materia Condensada, UNAM.

****Instituto Tecnológico de Saltillo.

dos estos procedimientos, la técnica de erosión iónica DC permite crecer películas policristalinas de AlN a baja temperatura (200°C o incluso temperatura ambiente) orientadas en el eje «c», en una región amplia de sustrato (en el orden de cm² e incluso m² para aplicaciones industriales). La técnica de erosión iónica reactiva es barata (a diferencia de MBE) y no se requieren reactivos tóxicos o explosivos (a diferencia de CVD). Dada la simplicidad de sus componentes, su implementación es factible a escala industrial y las propiedades de las películas son similares a las que se obtienen por CVD y MBE.²⁰⁻²³ Sin embargo, para garantizar la reproducibilidad de resultados se requiere un control de diversos parámetros experimentales. En la técnica de erosión iónica reactiva, las propiedades de la película dependen de las condiciones experimentales de depósito, las cuales son: la temperatura del sustrato, la presión de trabajo, la proporción de gases reactivos, el flujo de gases y el ángulo de incidencia de las partículas que llegan al sustrato.

En un proceso de erosión iónica reactiva, las moléculas de un gas reactivo (argón, oxígeno, nitrógeno, en diversas proporciones) se combinan con los átomos erosionados provenientes de un blanco metálico (para DC) o cerámico (para RF) para formar un compuesto en la superficie de un sustrato. Las propiedades estructurales, ópticas y electrónicas, se pueden modificar dependiendo de las condiciones experimentales de depósito. Debido a la afinidad del AlN por el oxígeno,²⁴ es posible que la superficie de las películas contenga una capa de óxido que modifique las propiedades físicas y, en consecuencia, la estructura electrónica, lo que produce corrimientos en los picos de luminiscencia.^{25,26} De esta manera, es evidente la relevancia de una investigación que proporcione más resultados acerca de la correlación entre los parámetros experimentales de depósito y las propiedades estructurales, ópticas y electrónicas para películas delgadas de AlN, tanto oxidado como sin oxidar. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos del análisis de las propieda-

des estructurales y electrónicas correspondientes a un conjunto de películas delgadas de AlN fabricadas por la técnica de erosión iónica reactiva DC. El procedimiento de depósito comúnmente utilizado consiste en variar un parámetro mientras los demás se mantienen fijos. Para evitar incluir demasiados resultados, de todo el conjunto de experimentos se incluyen solamente los más ilustrativos. Es de interés analizar la influencia del oxígeno en el crecimiento de las películas.

Procedimiento experimental

a) Depósito de las muestras

Los depósitos se llevaron a cabo en una cámara de pirex conectada a un sistema de vacío que consiste en una bomba mecánica y una bomba turbomolecular (10 m³/seg de velocidad de bombeo). Dentro de la cámara se encuentra el magnetrón, donde se coloca el blanco a erosionar. El portasustrato está colocado 5 cm arriba del blanco. Entre el blanco y el sustrato se coloca un obturador. A su vez, el portasustrato tiene instalado un calefactor, donde la temperatura se mide con un termostato. El magnetrón se conecta a una fuente de DC, que permite controlar el voltaje de entrada. Un dispositivo de salida permite medir el voltaje, la corriente y la potencia sobre el blanco. Una conexión en la cámara permite la entrada de gases de alta pureza (Ar, N₂, O₂, He, 99.999% de pureza). El flujo de gases se controla con rotámetros individuales. La presión dentro de la cámara se mide con un Pirani (desde 1 bar hasta 6.6x10⁻³ mbar) y un cátodo frío (desde 6.6x10⁻³ mbar hasta 1.33x10⁻⁶ mbar). La presión base, antes de introducir los gases e iniciar los depósitos, fue de 1.33x10⁻⁶ mbar.

Como material blanco se utilizó un disco de aluminio (2.54 cm de diámetro, 0.317 de espesor, 99.9% de pureza). Se emplearon portaobjetos de vidrio como sustratos; los sustratos se sumergen previamente en acetona y se limpian con ultrasonido antes de colocarse en la cámara. Con el

sustrato y el blanco dentro de la cámara se llega a un vacío de 1.33×10^{-6} mbar, antes de inyectar los gases e iniciar los depósitos. Dentro de la cámara se limpia el blanco con una preerosión de argón, durante 20 min, con el obturador colocado entre el blanco y el sustrato. Después de la limpieza se inyecta la mezcla de gases y se comienza el depósito. Para el crecimiento del AlN se inyectó una mezcla de gases de $Ar+N_2$; para el crecimiento del AlNO, una mezcla de gases de $Ar+N_2+O_2$. El proceso se llevó a cabo a temperatura ambiente. Para tener condiciones estables de depósito, y evitar un arqueado eléctrico en el magnetrón, se realizaron varias pruebas preliminares, se varió el voltaje y la presión parcial de gases.

La tabla I describe las condiciones experimentales utilizadas para el crecimiento de las muestras. Se incluyeron cuatro muestras. El interés de análisis para las muestras 1, 2 y 3 se abocó a en caracterizar sus propiedades estructurales cuando las condiciones de depósito promovieron en las películas un crecimiento policristalino hexagonal. El interés de análisis para la muestra 4 se centró en analizar sus propiedades electrónicas por XPS, para obtener información acerca de la reacción que toma lugar entre el Al, el O_2 y el N_2 . Un estimado del espesor de las muestras 1, 2 y 3 se obtuvo por medio de espectroscopia elipsométrica. El espesor estimado fue de 1540, 2882 y 2061 Å, respectivamente.

Tabla I. Condiciones de depósito utilizadas para el crecimiento de las películas de AlN.

Muestra	Tiempo de depósito (min)	Voltaje (Volts)	Corriente (Amperes)	Potencia (Watts)	Presión ($\times 10^{-3}$ mbar)		
					P_{Ar}	P_{Ar+N_2}	$P_{Ar+N_2+O_2}$
1	10	300	0.5	150	9.3	12.5	*
2	15	300	0.4	120	9.5	12.2	*
3	15	300	0.2	60	9.4	10.3	11.9
4	10	370	0.5	200	26.6	28.9	*

b) Análisis de muestras

La caracterización estructural se llevó a cabo con difracción de rayos X (XRD). Se utilizó un equipo Philips X' Pert (ánodo de cobre, radiación $K\alpha$, $\lambda=1.54$ Å). Los difractogramas se obtuvieron con

escaneos $theta/2\theta$ (geometría de Bragg-Brentano), barriendo un ángulo 2θ desde 20 a 80 grados con un tamaño de paso de 0.005 grados. La indexación de los picos de difracción obtenidos por rayos X se comparó con los estándares de la JCPDS.²⁷ Posteriormente, se utilizó el programa de cómputo PowderCell para determinar la orientación preferencial de las películas. El ajuste de los parámetros de red se obtuvo por medio de un análisis de correlación múltiple con optimización de mínimos cuadrados, donde el ángulo y distancia entre planos eran las variables.

Las mediciones de XPS se obtuvieron con un equipo AES-XPS PHI 548 con ánodo dual de Al y Mg. El sistema tiene instalado un cañón de iones de argón operado a 4 KeV para limpiar la superficie de la muestra a analizar. Las mediciones se efectuaron con el ánodo de Mg, tomando primero un espectro general de 0-1250 eV en energía cinética, a una energía de paso de 100 eV. Después del espectro general, se continuó el análisis en alta resolución (1 eV de tamaño de paso) para las transiciones de Al2p, N1s y O1s. De los espectros de alta resolución se calculó la concentración atómica utilizando el área bajo la curva de cada transición y las secciones eficaces de fotoionización para cada elemento.^{28,29} Los espectros se ajustan por medio de mínimos cuadrados con una función gaussiana. Luego del ajuste, se realiza la deconvolución de espectros para encontrar los componentes individuales contenidos en la envolvente total de la transición. El centro de cada gaussiana es la energía de enlace (BE) de la transición, cuyo valor depende del entorno químico (por ejemplo, la BE del aluminio puede presentar corrimientos, dependiendo si el elemento está en estado metálico, Al-Al, o enlazado a oxígeno, Al-O o al nitrógeno, Al-N).

Resultados y discusión

Los difractogramas de rayos X se despliegan en la figura 1. Se observa que la muestra 1 no presenta características cristalinas bien definidas. Se obser-

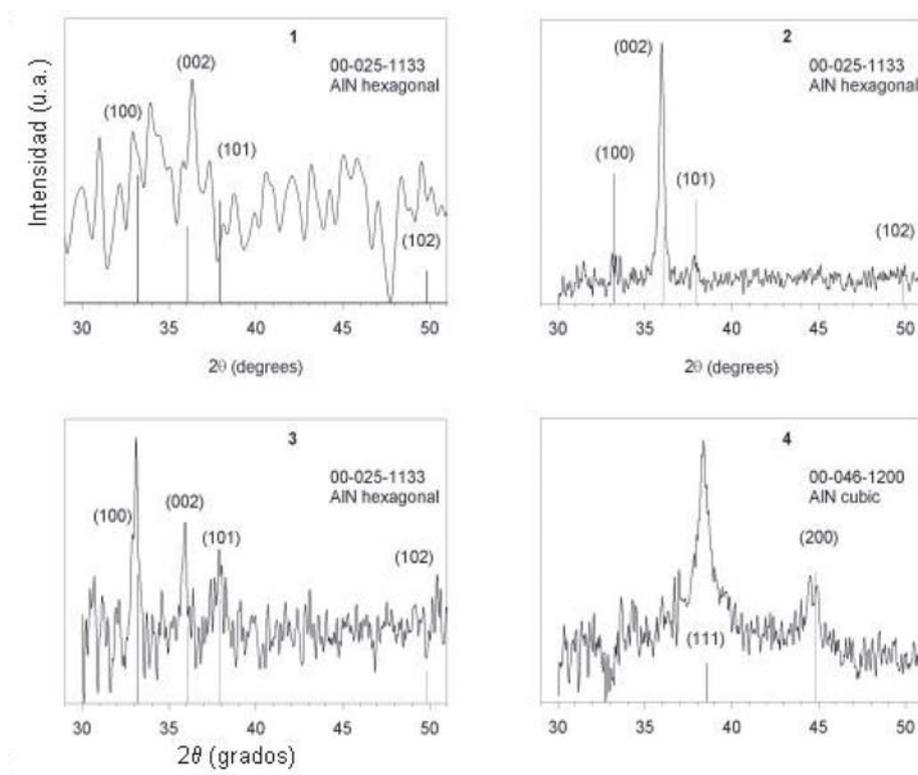


Fig. 1. Espectros de difracción de rayos X. En las gráficas se incluye el análisis de indexación de planos. Las condiciones experimentales de depósito se incluyen en la tabla I. La caracterización por XPS de la muestra 4 se presenta en la figura 2

van algunas reflexiones que sugieren un crecimiento de estructura hexagonal. En este caso, es posible que la película no tenga el espesor necesario que posibilite detectar una señal apreciable de sus reflexiones. Para la muestra 2, las reflexiones en $2\theta = 33.1^\circ$, 35.9° , 37.8° y 49.8° corresponden a los planos (100), (002), (101) y (102), respectivamente. El difractograma pertenece a una estructura hexagonal tipo wurzita (grupo 186, número 00-025-1133),²⁷ con parámetros de red $a=3.11 \text{ \AA}$ y $c=4.97 \text{ \AA}$. La reflexión de máxima intensidad en $2\theta = 35.9^\circ$ indica que la película se forma principalmente de cristales orientados de manera preferencial en la dirección «c», [0001]. Para la muestra 3, las reflexiones en $2\theta = 33.1^\circ$, 35.9° y 37.8° corresponden a los planos (100), (002) y (101), respectivamente. El difractograma de esta muestra también pertenece a una estructura hexagonal tipo wurzita (grupo 186, número 00-025-1133),²⁷

La reflexión de máxima intensidad en $2\theta = 33.1^\circ$ indica que la película se forma principalmente por cristales orientados de manera preferencial en la dirección «a», [-12-10]. Para la muestra 4, las reflexiones en $2\theta = 38.5^\circ$ y 44.7° corresponden a los planos (111) y (200), respectivamente. El difractograma pertenece a una estructura cúbica tipo zinc-blenda (grupo 225, número 00-46-1200),²⁷ con parámetro de red $a=4.04 \text{ \AA}$. La reflexión de máxima intensidad en $2\theta = 38.5^\circ$ indica que la película está formada principalmente por cristales orientados de manera preferencial en la dirección [111].

Las muestras presentan entre ellas diferentes características en cuanto a estructura y orientación cristalográfica. En este aspecto, en la bibliografía de consulta se reporta que las propiedades morfológicas de películas de AlN crecidas por erosión iónica dependen directamente de la energía

cinética de las especies y su migración superficial cuando arriban al sustrato:^{4,5} a una presión baja, las especies erosionadas (el aluminio) poseen suficiente energía cinética para formar capas de AlN de estructura hexagonal en la dirección «c». Un cambio en la presión dentro de la cámara contribuye a modificar la dirección, movilidad y camino libre medio de los átomos, alterando en consecuencia la dirección de crecimiento e incluso la microestructura final de la película. Para las muestras 2 y 3 se utilizó una presión similar, pero la muestra 3 se depositó introduciendo oxígeno. En este caso, hay una competencia entre el N₂ y el O₂ para reaccionar con el Al. El oxígeno al reaccionar con el Al forma dominios de Al_xO_y, induce a defectos de apilamiento en la película y produce un crecimiento amorfo.^{2,5,23,30} Esto parece también promover que la muestra 3, aunque hexagonal, haya crecido con orientación preferencial en el eje «a». Otro factor a tomar en cuenta es que tanto el oxígeno como el nitrógeno pueden reaccionar con el blanco, formando una capa electrostática, la cual pudo contribuir también a reducir la energía cinética de las especies erosionadas y, por ende, afectar el tipo de crecimiento. Asimismo, la reducción en la potencia entregada por el sistema (ver tabla I y comparar muestra 2 vs. muestra 3) se puede atribuir a la formación de la capa electrostática.

La capa electrostática contribuyó a disminuir la tasa de depósito del material: para un mismo tiempo de depósito (15 min para la muestra 2 y 3), la muestra 3 presenta un espesor menor.

En las condiciones de depósito de la muestra 4, la cámara estaba más saturada de argón que para las otras muestras (casi el triple). En este caso, las especies erosionadas reaccionaron para formar un arreglo cristalino de estructura cúbica.

En la figura 2 se presentan los espectros XPS de la muestra 4 (con la muestra 4 se puede inferir lo que ocurre a nivel superficie, cuando tiene lugar la reacción del Al con el N₂ y el O₂ en el sustrato, como si fuera la etapa inicial de crecimiento de una película). Se incluye la deconvolución de las transiciones de Al2p, N1s y O1s. Cada transición se compone de varias contribuciones que corresponden al Al, N, C y O en diferentes estados químicos. La transición de Al2p es la suma de tres componentes individuales: Al-N (73.9 eV)^{31,32} Al-O (75.6 eV).³¹⁻³³ y complejo Al-C-O (78.1 eV).³⁴ La transición N1s contiene una sola componente N-Al (397.8 eV).^{31,34} La transición O1s es la suma de dos componentes: O-Al (532 eV) y O-C (534.1 eV).^{31,32} En este caso, tanto el carbón como el oxígeno son impurezas dentro de la cámara. El origen de estas impurezas proviene de la parte del magnetrón denominada «zona oscura», la cual es un espacio físico entre el

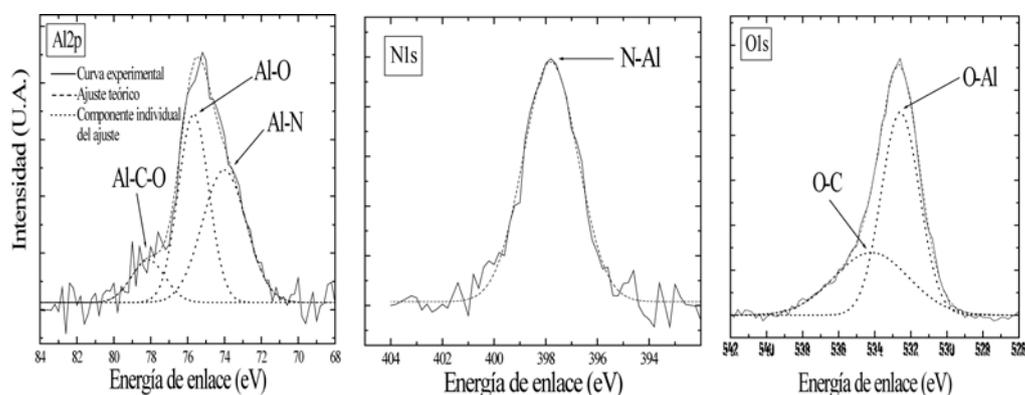


Fig. 2. Espectros XPS de alta resolución para las ventanas de Al2p, N1s y O1s. Las componentes deconvolucionadas (línea punteada) se indican en cada transición. La envolvente (línea rasgada) es la suma total de las transiciones. La línea sólida es la medición experimental. Los cálculos de concentración atómica se incluyen en la tabla II.

magnetron y una coraza que lo cubre. Aunque la presión de vapor del oxígeno y del carbón es muy alta y se utilizan presiones muy bajas antes de erosionar, algunas partículas se quedan aprisionadas en esta zona, donde el sistema de vacío no alcanza a evacuarlas. Este problema se presenta de manera frecuente en la técnica de erosión iónica

Los cálculos de concentración atómica (CA) se incluyen en la tabla II. La columna etiquetada como «Al+N₂+O₂» contiene el cálculo de CA, tomando en cuenta las transiciones de Al2p, N1s y O1s. La columna etiquetada como «Al+N₂» contiene el cálculo de CA, y toma en cuenta las transiciones de Al2p y N1s. La columna C(Al)/C(N) es el cociente de concentración entre aluminio y nitrógeno. Por otra parte, la concentración de Al, calculada a partir de la componente «Al-N», es de » 62.6 %. Y la concentración de N, calculada a partir de la componente «N-Al», es de » 37.3 %, lo cual produce un cociente C(Al)/C(N) de » 1.6: la alta presión de Ar disminuyó el número de átomos de disponibles de N para reaccionar con el Al.

Tabla II. Cálculos de concentración atómica obtenidos a partir de los espectros XPS correspondientes a la muestra 4.

CONCENTRACIÓN (porcentaje atómico)					
Al + N ₂ + O ₂			Al + N ₂		C(Al)/C(N)
Al2p	N1s	O1s	Al2p	N1s	
35.5	13.6	50.7	72.2	27.7	2.6

En el proceso de crecimiento de películas de AlN se ha reportado la existencia de óxido de aluminio AlO_x, a nivel de bulto. Basado en observaciones microestructurales de sección transversal por microscopía electrónica de transmisión (TEM), B.H. Hwang et al.,²³ propone un mecanismo de crecimiento para películas de AlN. En este modelo, el oxígeno reacciona favorablemente con el Al, y forma una capa amorfa de Al₂O₃, sobre la cual puede crecer otra capa de AlN. A su vez, la capa de óxido induce a defectos de apilamiento en la película como un todo. En términos energéticos,

es más probable formar Al₂O₃ en una reacción en fase gaseosa partiendo de Al+(3/2)O₂, que de AlN partiendo de Al+(1/2)N, porque en este caso DG (Al₂O₃)= -1480 KJ/mol, mientras que DG (AlN)= -253 KJ/mol.³⁵

En la tabla III se presenta la contribución en porcentaje de cada componente de la transición de Al2p. Se observa que el porcentaje de cada enlace, esto es, de Al-N y de Al-O es casi similar en ambos casos, de 44.6 y 44.2%, respectivamente.

Tabla III. Contribución en porcentaje para las componentes individuales de la transición de Al2p, correspondiente a la muestra 4.

COMPONENTE	PORCENTAJE (%)
Al-N	44.6
Al-O	44.2
Al-C-O	11.06

En los resultados, el oxígeno forma capas de óxido de aluminio, induce a fallas de apilamiento y es aplicable para la muestra 3. Por otra parte, los análisis XPS realizados en la muestra 4 indican la probabilidad muy similar del oxígeno y del nitrógeno para reaccionar y enlazarse con el aluminio durante el proceso de erosión iónica.

Conclusiones

Se fabricaron películas delgadas de nitruro de aluminio (AlN) y de nitruro de aluminio oxidado (AlNO) por medio de la técnica de erosión iónica reactiva.

Dependiendo de las condiciones de depósito, las muestras presentan crecimiento policristalino con microestructura hexagonal o cúbica. El oxígeno puede inducir un crecimiento amorfo de la película delgada al formarse capas de óxido de aluminio.

El oxígeno compite con el nitrógeno en términos energéticos para enlazarse al aluminio durante el proceso de depósito.

Resumen

Se utilizó la técnica de erosión iónica reactiva para fabricar un conjunto de películas delgadas de nitruro de aluminio (AlN) a temperatura ambiente. Las muestras se analizaron por medio de difracción de rayos X y de espectroscopia de fotoemisión de electrones (XPS: X-ray photoemission spectroscopy) para analizar sus propiedades estructurales y electrónicas, respectivamente. Dependiendo de las condiciones experimentales de depósito, las películas presentan crecimiento policristalino de microestructura hexagonal (tipo wurzita, simetría $P6_3m3$) o cúbica (tipo zincblenda, simetría $Fm3m$). Durante el depósito, el oxígeno compite con el nitrógeno en términos energéticos para enlazarse con el aluminio, tal como lo sugiere el análisis por XPS. Asimismo, el oxígeno puede inducir en las muestras un grado de crecimiento amorfo.

Palabras clave: Rayos X, XPS, Erosión iónica reactiva, Películas delgadas, Nitruro de aluminio.

Abstract

A set of aluminium nitride (AlN) thin-films was prepared by reactive magnetron sputtering at room temperature. The structural and electronic properties of the resulting samples were characterized using X-ray diffraction and XPS, respectively. Depending on the deposition conditions, films can grow polycrystalline with hexagonal (wurzite-like, $P6_3m3$ symmetry) or cubic (zinc-blend like, $Fm3m$ symmetry) microstructure. In the energetic way, there is competition between the oxygen and nitrogen to become attached to the aluminium, as suggested by the XPS analysis. Oxygen can induce an amorphous degree of growth on films.

Keywords: X-ray diffraction, XPS, Reactive sputtering, Thin films, Aluminium nitride.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por Conacyt (clave CO2-43707) y por Paicyt-UANL (clave CA1256-06). M. García Méndez agradece al Dr. Miguel Ávalos Borja, del CCMC-UNAM, Ensenada, por las facilidades otorgadas para llevar a cabo el análisis de muestras. Asimismo, a la M.C. Eloísa Aparicio Ceja, por haber realizado el análisis de rayos X de las muestras.

Referencias

1. J. Emsley. The elements. Clarendon Press. Tercera edición. 1988. Oxford, UK.
2. J. Chaudhuri, L. Nyakiti, R.G. Lee, Z. Gu, J.H. Edgar, J.G. Wen, Mater Charac 58 (2006) 8-9: 672-679p.
3. J. Olivares, S. González-Castilla, M. Clement, A. Sanz-Hervás, L. Vergara, J. Sangrador, E. Iborra, Diam Relat Mater 16 (2007) 4-7: 1421-1424 pp.
4. J.P. Kar, G. Bose, S. Tuli, Vacuum 81 (2006): 494-498 p
5. p.
6. K.H. Chiu, J.H. Chen, H.R. Chen, R.S. Huang, Thin Solid Films 515 (2007) 11: 4819-4825 pp.
7. K. Jang, K. Lee, J. Kim, S. Hwang, J. Lee, S.K. Dhungel, S. Jung, J. Yi, Mat Sci Semicon Proc 9 (2006): 1137-1141 pp.
8. G.M. Prinz, A. Ladenburger, M. Feneberg, M. Schirra, S.B. Thapa, M. Bickermann, B.M. Epelbaum, F. Scholz, K. Thonke, R. Sauer, Superlattices Microst 40 (2006): 513-518 pp.
9. T.P. Drüsedau, T. Neubert, A.N. Panckow, Surf Coat Tech, 163-164(2003): 164-168 pp.
10. V.M. Pantojas, W. Otaño-Rivera, J.N. Caraballo, Thin Solid Films 492 (2005): 118-123 p.
11. J.X. Zhang, H. Cheng, Y.Z. Chen, A. Uddin, S. Yuan, S.J. Geng, S. Zhang, Surf Coat Tech 198 (2005): 68-73 pp.
12. A.S. Gudovskikh, J. Alvarez, J.P. Kleider, V.P.

- Afanasjev, V.V. Luchinin, A.P. Sazanov, E.I. Terukov, *Sensors Actuators A-Phys* 113 (2004): 355-359 pp.
13. L. Trinkler, B. Berzina, A. Auzina, M. Benabdesselam, P. Iacconi, *Nucl Instrum B*, 580 (2007): 354-357 pp.
 14. Ayumu Sato, Kyoko Azumada, Toshiyuki Atsumori and Kazuhiko Hara, *J Crys Growth*, 298 (2007): 379-382 pp.
 15. Hitoshi Uchida, Masato Yamashita, Satoshi Hanaki and Takashi Fujimoto, *Vacuum*, 80(2006) 11-12: 1356-1361 pp.
 16. Naoyuki Takahashi, Yoriko Matsumoto and Takato Nakamura, *J Phys Chem Solids*, 67 (2006) 4: 665-668 pp.
 17. Shiro Iwata, Yoshiyuki Nanjo, Toshihiro Okuno, Satoshi Kurai and Tsunemasa Taguchi, *J Crys Growth*, 301-302(2007): 461-464 pp.
 18. P.D. Brown, M. Fay, N. Bock, S. Marlafeka, T.S. Cheng, S.V. Novikov, C.S. Davis, R.P. Champion and C.T. Foxon, *J Crys Growth*, 234(2002) 2-3: 384-390 pp.
 19. T. Matsumoto and M. Kiuchi, *Nucl Instrum B*, 242(2006) 1-2: 424-426 p.
 20. K. Lal, A. K. Meikap, S. K. Chattopadhyay, S. K. Chatterjee, P. Ghosh, M. Ghosh, K. Baba and R. Hatada, *Thin Solid Films*, 434 (2003) 1-2: 264-270 p.
 21. Y.Z. You, D. Kim, *Thin Solid Films* 515 (2007): 2860-2863 pp.
 22. J.R. Creighton, G.T. Wang, M.E. Coltrin, *J Crystal Growth* 298 (2007): 2-7 pp.
 23. Q.X. Guo, T. Tanaka, M. Nishio, H. Ogawa, *Vacuum* 80 (2006): 716-718 pp.
 24. B.H. Hwang, Ch.S. Chen, H.Y. Lu, T.Ch. Hsu, *Mat Sci and Eng A* 325 (2002): 380-388 pp.
 25. V.A. Lavrenko, J. Desmaison, A.D. Panasyuk, M. Deismaison-Brut, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 357
 26. G.A. Slack, L.J. Schowalter, D. Moreli, J.A. Freitas Jr., *J Crys Growth* 246 (2002) 287.
 27. F. Ansart, H. Ganda, R. Saporte, J.P. Traverse, *Thin Solid Films* 260 (1995) 38.
 28. Powder Diffraction File, JCPDS International Centre for Diffraction Data, ICDD, Newtown Square, PA, 1998.
 29. J.C. Vickerman (editor), "Surface Analysis: the principal techniques". John Wiley & Sons. 5a edición. 2005.
 30. J.H. Scofield, *Journal Electron Spectros* 8 (1976): 129-137 pp.
 31. Brien V, Pigeat P. *J Cryst Growth* 2007; 299: 189.
 32. A. M. Mahmood, R. Machorro, J. Heiras, F.F. Castellón, M.H. Fariás, E. Andrade, *Diamond and Related Materials* 12 (2003): 1315-1321 pp.
 33. P.W. Wang, S. Sui, W. Wang, W. Durrer, *Thin Solid Films* 295 (1997): 142-146 p.
 34. J.F. Moulder, W.F. Sticke, P.E. Sobol, K.D. Bomben, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy". 2a edición. Physical Electronics Division. Eden Prairie. 1992.
 35. G.L. Fisher, A.V. Walker, A.E. Hooper, T.B. Tighe, K.B. Bahnck, H.T. Skriba, M.D. Reinard, B.C. Haynie, R.L. Opila, N. Winograd, D.L. Allara, *Journal of the American Chemical Society* 124 (2002): 5528-5541 pp.
 36. Brien V, Pigeat P. *J Cryst Growth* 2007; 299: 189.

Recibido: 15 de noviembre de 2007

Aceptado: 16 de enero de 2008