

37  
2es.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

---

FACULTAD DE CIENCIAS

PRODUCCION Y CARACTERIZACION

DE PELICULAS DELGADAS DE NITRURO DE BORO

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
F I S I C O  
P R E S E N T A  
JUAN GABRIEL MORALES MORALES



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **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 está 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.

# TESIS CON FALLA DE ORIGEN

## INDICE

	Pag.
Introducción. . . . .	1
 <b>CAPITULO UNO</b>	
DEPOSITO DE PELICULAS POR LA TECNICA PECVD. . . . .	4
1.1 Descripción de la técnica PECVD. . . . .	5
1.2 Naturaleza del plasma. . . . .	10
1.2.1 Procesos elementales en el plasma. . . . .	11
1.3 Formación de las películas. . . . .	16
1.3.1 Procesos superficiales. . . . .	17
1.3.2 Crecimiento de las películas. . . . .	20
1.3.3 Incorporación de defectos durante el crecimiento. . . . .	27
1.3.4 Parámetros de depósito. . . . .	29
 <b>CAPITULO DOS</b>	
TECNICAS DE CARACTERIZACION. . . . .	32
2.1 Técnicas espectroscópicas. . . . .	32
2.2 IR, Espectroscopia vibracional infrarroja. . . . .	35
2.3 UV, Espectroscopia ultravioleta. . . . .	36
2.4 Espectroscopia de Rayos X (Difracción). . . . .	40
2.5 AES, Espectroscopia Auger. . . . .	43
2.6 Microscopia electrónica. . . . .	46
2.7 RBS, Espectrometría de retrodispersión de Rutherford. . . . .	48
ERDA, Espectrometría de dispersión frontal. . . . .	51
2.8 Elipsometría. . . . .	54
 <b>CAPITULO TRES</b>	
DESARROLLO EXPERIMENTAL. . . . .	57
3.1 Sistema PECVD utilizado para el depósito de películas de BN. . . . .	57
3.2 Operación del sistema de depósito PECVD. . . . .	64
3.3 Parámetros de depósito. . . . .	67

3.4	Equipo utilizado para el análisis y evaluación estructural de las películas de BN.	69
3.4.1	IR, Espectroscopía en infrarrojo.	69
3.4.2	UV, Espectroscopía en ultravioleta.	70
3.4.3	Difracción de Rayos X.	70
3.4.4	AES, Espectroscopía Auger.	71
3.4.5	Microscopía electrónica.	71
3.4.6	Análisis por RBS y ERDA.	71
3.4.7	Elipsometría.	72

#### CAPITULO CUATRO

##### RESULTADOS

4.1	Estructura y composición.	74
4.2	Tasa de depósito.	83
4.3	Propiedades ópticas.	83

#### CAPITULO CINCO

DISCUSION DE RESULTADOS.	93
CONCLUSIONES.	97
APENDICE A.	98
APENDICE B.	105
REFERENCIAS.	110

## INTRODUCCION

El Nitruro de Boro (BN) es un material que cristaliza en dos formas: en estructura cúbica centrada en las caras (c-BN) o en estructura hexagonal (h-BN) (1). Asimismo, es un material muy inerte químicamente, de baja densidad, transparente, alta conductividad térmica y extrema dureza (es el segundo material más duro conocido, después del diamante). También puede considerársele un aislante o bien un semiconductor del tipo III-V, de brecha óptica ancha ( $\approx$  5eV). Dadas tales propiedades, se ha investigado intensamente la formación de películas delgadas de BN motivadas por sus aplicaciones mecánicas, ópticas y electrónicas.

Las películas de c-BN se utilizan, en la industria mecánica, como recubrimientos protectores de filos en herramientas de corte, como recubrimientos incrementadores de dureza y como recubrimientos anticorrosivos (45).

En la industria óptica, se utilizan como recubrimientos protectores de lentes de alta calidad para aplicaciones en sistemas ópticos que trabajan en una amplia región del espectro electromagnético (visible, IR y cercano UV), incluyendo su utilización en máscaras para litografía de rayos X (50).

En la industria electrónica el h-BN es usado ampliamente como un material aislante resistente al calor. Ambas estructuras del BN son usadas como películas aislantes en las estructuras MIS (metal-insulator-semiconductor). Particularmente, en estructuras MIS basadas en compuestos III-V, como el arsenuro de galio (GaAs), se utilizan además como películas pasivadoras. También se les utiliza como películas incrementadoras de estabilidad en varios dispositivos, tales como FETs (field-effect-transistor), o bien pueden utilizarse como fuente difusora de boro con la cual se fabrican diodos planos. El c-BN es muy utilizado como recubrimiento duro protector para diodos, transistores y otros dispositivos monolíticos.

Estas no son el total de las aplicaciones de las películas de BN. Investigaciones recientes en varios campos de la Ciencia de Materiales requieren cada vez más de las propiedades que este

compuesto posee. Tal es el caso de la biotecnología, en la cual, dada su gran inercia química, las películas de BN (principalmente  $\alpha$ -BN) se convierten en biomateriales al ser utilizadas como recubrimientos de prótesis óseas, intentando de esta forma evitar el rechazo biológico natural.

Las aplicaciones potenciales de las películas de BN han estimulado, desde hace algunos años, una gran investigación sobre la síntesis de tales películas. En general, los procesos de producción pueden clasificarse en: procesos de depósito físico de vapores, o técnicas PVD (physical vapour deposition) y procesos de depósito por vapores químicos, o técnicas CVD (chemical vapour deposition). En los procesos PVD las películas se forman mediante el espurro de un compuesto o aleación que contenga boro, efectuado por un haz iónico (generalmente de nitrógeno) e inmerso en una atmósfera que contenga nitrógeno. Las técnicas CVD consisten en el depósito de películas sobre un sustrato caliente, mediante la descomposición térmica de gases fuente adecuados. Dada la importancia de la temperatura del sustrato, han sido desarrollados nuevos procesos CVD asistidos por plasma. En estas técnicas, los gases fuente utilizados son las mezclas: diborano ( $B_2H_6$ ) y amoníaco ( $NH_3$ ), tricloruro de boro ( $BCl_3$ ) y  $NH_3$ , decaborano ( $B_{10}H_{12}$ ) y  $NH_3$ ,  $BH_3NCC_2H_5$  y  $NH_3$  entre otras (49). En todas estas mezclas puede agregarse un gas inerte (generalmente argón).

En el presente trabajo, las películas de BN se producen mediante el proceso de depósito por vapores químicos incrementado por plasma, o técnica PECVD (plasma-enhanced CVD) empleando la nueva mezcla de gases; trifluoruro de boro ( $BF_3$ ), hidrógeno ( $H_2$ ) y nitrógeno ( $N_2$ ).

En el Capítulo 1 se hace una descripción general de la técnica PECVD para el depósito de películas delgadas; también se mencionan los principales procesos que ocurren en el plasma precursor al depósito, los posibles mecanismos de formación de las películas así como de la incorporación de defectos durante el crecimiento y los parámetros que determinan sus propiedades.

En el Capítulo 2 se exponen los aspectos teóricos relevantes de las técnicas que se utilizan en la caracterización de las

películas de BN.

En el Capítulo 3 se hace una descripción detallada del sistema de depósito que fué utilizado para obtener las películas de BN. Se explica la operación del mismo y se ven los aspectos importantes sobre la preparación de los sustratos así como las condiciones bajo las cuales fueron depositadas las películas; también se mencionan las características y precisión del equipo utilizado para la evaluación de las mismas.

En el Capítulo 4 se muestran los resultados experimentales encontrados en el desarrollo del trabajo. Se exponen los resultados obtenidos de las medidas de los diferentes equipos de caracterización presentando gráficas que muestran el comportamiento del índice de refracción, tasa de depósito y banda óptica en función de los distintos parámetros de preparación utilizados en los depósitos. Asimismo se muestran los espectros de composición de las películas obtenidos por los equipos correspondientes.

El Capítulo 5 está dedicado a la discusión de los resultados obtenidos, en donde se presentan directrices para explicar el depósito de las películas así como los resultados obtenidos.

Al final de este texto se dan las principales conclusiones que se derivan del trabajo desarrollado.



## CAPITULO UNO

### DEPOSITO DE PELICULAS POR LA TECNICA PECVD

En años recientes se ha notado un creciente interés en usar descargas luminiscentes (glow discharges), también llamadas plasmas, a bajas temperaturas para provocar reacciones químicas que por técnicas convencionales serían muy difíciles o bien, imposibles. Esto da como resultado el desarrollo de nuevos procesos y, consecuentemente, nuevos materiales (1).

Los procesos que utilizan plasmas para producir películas delgadas de materiales inorgánicos se han considerado desde hace más de dos décadas (2). En sus inicios, estas técnicas se desarrollaron lentamente debido a que sólo unos pocos de los materiales depositados resultaron con propiedades aplicables, aunando a esto la preocupante irreproducibilidad del plasma.

En la actualidad los procesos de depósito de películas por plasma son técnicas fundamentales tanto en la industria microelectrónica como en la industria macroelectrónica, potencialmente importantes para la fabricación de nuevos dispositivos y la síntesis de nuevas clases de materiales.

El éxito que han tenido estas técnicas se basa en las siguientes ventajas: (1) se pueden depositar a bajas temperaturas las películas semiconductoras o aislantes más importantes para dispositivos hechos por multicapas, de manera que los pasos en los procesos previos no son afectados (recuérdese que las altas temperaturas favorecen la interdifusión entre los distintos componentes de un dispositivo de multicapas). (2) los depósitos se pueden hacer sobre grandes áreas, sobre sustratos de muy diversos materiales y geometrías y a costos relativamente bajos; de hecho, esta capacidad para producir dispositivos en grandes áreas dió origen al término macroelectrónica. (3) en lo que respecta a la irreproducibilidad de las películas, se ha argumentado que el material producido por plasma (normalmente amorfo) es en sí irreproducible. Sin embargo, el argumento opuesto, sobre el cual hay consenso, es que el problema de la no

reproducibilidad se debe a un deficiente control de los depósitos y que puede ser resuelto mediante la adecuada parametrización de éstos (a).

### 1.1 Descripción de la técnica PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) (1,2,7,8)

En esta técnica el material fuente para producir el depósito se abastece en fase gaseosa a la cámara de reacción, la cual es continuamente evacuada por medio de una bomba de vacío. Estos gases fuente son generalmente compuestos moleculares que sin suministrarles energía, no son condensables por sí mismos o por el hecho de mezclarse. El depósito se lleva a cabo en un plasma producido por la aplicación de un campo eléctrico de suficiente intensidad. El no-equilibrio natural del plasma (electrones de alta temperatura y temperatura de gas baja) provoca la descomposición de los gases precursores, creándose radicales que se condensan sobre un sustrato que se encuentra a una temperatura determinada para formar un sólido. El material depositado por PECVD presenta propiedades físicas, químicas y estructurales diferentes a los materiales similares depositados por otras técnicas; así, las películas depositadas por PECVD son de naturaleza compacta y producen poros en menor densidad comparadas con las técnicas de depósito usuales, tales como evaporación y esputreo.

El término PECVD enfatiza la similitud de esta técnica con la técnica CVD, cuya única diferencia es que en esta última los gases precursores son descompuestos suministrándoles energía térmica mientras que en el depósito por plasma, los gases son descompuestos por impacto de electrones. Precisamente esto es lo que permite que las reacciones en la técnica PECVD puedan ocurrir a temperaturas considerablemente más bajas.

La técnica PECVD presenta muchas variantes. Las variaciones pueden ser respecto a la frecuencia del campo eléctrico aplicado para producir la descarga. Se han usado frecuencias en un rango que va desde 0 Hertz (descarga DC) hasta varios Megahertz

(descarga Rf), incluyendo frecuencias intermedias tales como: 60 Hz (frecuencia de línea de potencia), Kiloherztz y frecuencias en el rango de microondas. Otras variantes tienen que ver con el acoplamiento de la potencia eléctrica con el plasma. Este se puede hacer capacitivamente usando electrodos externos o internos, respecto a la cámara de depósito. De toda esta gama de variantes, la técnica PECVD más común es aquella en la cual la energía eléctrica se acopla al plasma capacitivamente con electrodos internos y el campo eléctrico es de radiofrecuencia igual a 13.56 MHz (potencia Rf). Cabe señalar que esta frecuencia de 13.56 MHz ha sido asignada por las autoridades de comunicación internacional con la finalidad de que se pueda radiar cierta cantidad de energía sin interferir con los medios de comunicación.

Los motivos que han llevado a seleccionar esta configuración son varios. Respecto a la frecuencia, se ha mostrado (4) que a altas frecuencias solo los electrones, por ser ligeros, pueden seguir al campo eléctrico alterno aplicado mientras que a bajas frecuencias, aun los iones pesados pueden seguir al campo eléctrico aplicado y golpear la superficie de los electrodos durante la mitad de cada ciclo. Otra ventaja que se tiene es que la descarga Rf es más eficiente que la DC para generar ionización y mantener la descarga (5). La presión mínima para generar una descarga aumenta al disminuir la frecuencia, de manera que la descarga DC esta limitada a un rango de presiones altas. Otra manifestación de este mismo efecto es que para una presión dada, la impedancia de una descarga disminuye al aumentar la frecuencia, así que se puede generar una mayor corriente a través de la descarga Rf para un voltaje dado. En lo que concierne al acoplamiento, se prefiere al capacitivo sobre el inductivo debido a que en el primero se requiere una potencia Rf más baja para iniciar y mantener la descarga. Además, los sistemas de acoplamiento capacitivo con electrodos internos son más versátiles y permiten crear en forma relativamente fácil campos eléctricos uniformes, dando esto como resultado que se puedan depositar películas uniformes sobre grandes áreas.

De manera general y dentro del contexto del presente

trabajo, la técnica PECVD o de descarga luminiscente consiste en el depósito de vapores químicos incrementado por plasma, siendo el plasma mantenido por una potencia eléctrica de radiofrecuencia, Rf ( 13.56 MHz ), acoplada capacitivamente con electrodos internos.

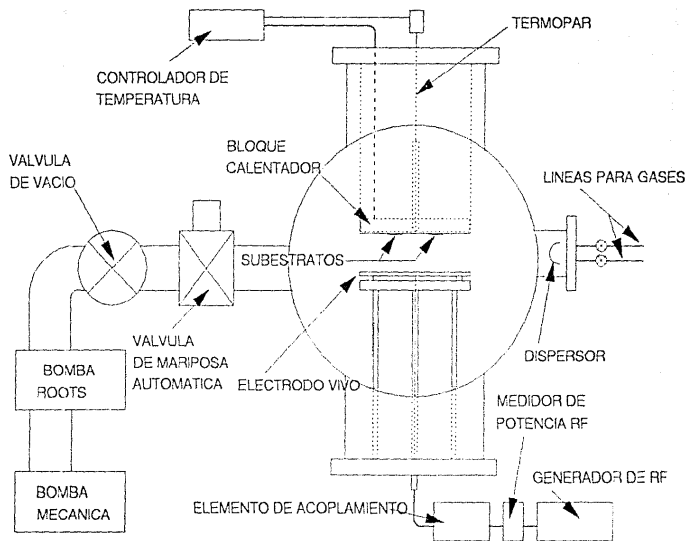
Un reactor característico para PECVD de este tipo es un sistema en el cual la descarga se genera entre dos electrodos paralelos, ambos en forma de disco. Aunque en algunas ocasiones pudiese variar, dependiendo del objetivo que se persiga, el sustrato generalmente va sujeto mediante un portamuestras al electrodo eléctricamente aterrizado (ánodo); las razones de flujo de los gases fuente que entran a la cámara de depósito son medidas y controladas por controladores de flujo de masa. La presión total del gas (mezcla) durante el depósito es medida por un manómetro y regulada por una válvula de garganta. La temperatura del sustrato se sostiene en el valor deseado para el depósito mediante un calentador alimentado por un controlador de temperatura.

La potencia eléctrica se proporciona utilizando un generador de radiofrecuencias y es acoplada a la descarga por medio de un circuito de acoplamiento entre el generador rf y la cámara de reacción; el propósito de esto es incrementar la disipación de potencia en la descarga. El prevacio de limpieza y la extracción de los gases de la cámara en el momento del depósito se hace mediante un arreglo de bombas usadas en forma cíclica. La Fig.1 muestra lo anterior esquemáticamente.

En este tipo de reactor, ya muy específico, aspectos geométricos tales como el área de los electrodos y su distancia de separación inciden de manera importante en la calidad de los depósitos. Es importante también la localización de la entrada y salida de los gases y si el electrodo donde van sujetos los sustratos es fijo o rota. Similarmente influyen otros aditamentos que pueda haber dentro de la cámara como anillo para confinar el plasma, mascarillas para sostener sustratos, etc.

Considerando un reactor para PECVD con una geometría dada, los parámetros relevantes para el depósito son:  
Ø las razones de flujo de los gases,

Fig. 1.1 Esquema de un sistema PECVD (descarga luminiscente) utilizado actualmente en el IIM-UNAM por el grupo de Semiconductores No-Cristalinos).



(i) la temperatura del sustrato durante el depósito.

(ii) la potencia disipada en la descarga y

(iii) la presión de la cámara durante el depósito.

La combinación de estos parámetros determina tasa de depósito, uniformidad, composición y las propiedades de la película. Debe señalarse que la tasa de depósito de las películas, definida como la razón del espesor al tiempo de depósito, se considera un parámetro que funciona como mediador entre las condiciones de depósito y las propiedades de las películas. Es decir, su valor generalmente depende de los parámetros de depósito mencionados anteriormente pero, a su vez, repercute sobre la calidad de las películas. Es claro que por cuestiones de eficiencia en los procesos es deseable tener tasas de depósito lo más altas posibles; sin embargo, en muchos casos tasas de depósito altas resultan en películas de calidad pobre. Comúnmente se debe mediar entre calidad y eficiencia aunque, en ocasiones extremas, se llega a sacrificar algunos de estos requerimientos.

A diferencia de otros métodos, en el método PECVD no es sencillo determinar las condiciones de depósito que producen películas con las características deseadas. Esto se debe a que en la práctica, dado el número de parámetros relevantes, es imposible cubrir todas las combinaciones posibles además de que los parámetros en general son interdependientes. Los problemas para controlar estos parámetros explican en cierto modo la mencionada irreproducibilidad del plasma.

Asimismo la limpieza tanto de los sustratos como del sistema de depósito es muy importante para producir material de buena calidad. En lo que concierne a la limpieza del sistema se sabe que el material depositado sobre los electrodos y aún sobre las paredes de la cámara (por depósitos anteriores) puede ser desprendido durante el siguiente depósito por efectos térmicos o del plasma. Esto genera partículas o compuestos que se distribuyen sobre todo el reactor y que al incorporarse a las películas en crecimiento, producen defectos y/o contaminación que deteriora su calidad. Debido a esto es necesario remover periódicamente el material depositado sobre las paredes y los electrodos de los reactores de depósito. En el caso extremo,

puede llegar a haber una competencia entre el depósito del material deseado y la incorporación del material contaminante.

### 1.2 Naturaleza del plasma (p.10)

Es bien sabido que, en condiciones normales, los gases prácticamente no conducen la corriente eléctrica por lo cual se les considera aislantes. No obstante, a temperaturas suficientemente altas o bien en un campo eléctrico fuerte, las propiedades del gas varían sustancialmente; éste se ioniza convirtiéndose en conductor de la electricidad. En el transcurso de la ionización, los átomos y moléculas neutros del gas pierden parte de sus electrones y se transforman en partículas de carga positiva, es decir, en iones. Precisamente tal gas ionizado es el plasma, éste contiene electrones, iones y átomos neutros. En ciertas condiciones se alcanza la ionización completa de todos los átomos que constituyen el gas.

El plasma que surge durante la descarga en un gas recibe el nombre de plasma de descarga gaseosa. Su estado se mantiene a expensas de la energía que cede la corriente de descarga que pasa por el plasma. Si el campo eléctrico exterior se liquida, el plasma de descarga gaseosa también desaparece con rapidez, transformándose en un gas normal.

Una importante descarga gaseosa es la llamada descarga luminiscente que podemos obtener en un tubo de descarga con una presión del gas relativamente pequeña, del orden de 0.7 Torr. Fig.2. Al plasma asociado a esta descarga se le llama plasma de descarga luminiscente o, simplemente, plasma.

En la descarga luminiscente la emisión de electrones por el cátodo se produce, fundamentalmente, debido a las colisiones de los iones positivos con el cátodo y el efecto en él de la radiación propia de la descarga. En ella podemos destacar tres sectores diferentes: catódico, anódico y columna positiva.

En el sector catódico los electrones, que crean la parte fundamental de la corriente eléctrica, surgen como resultado de la emisión del cátodo y la ionización del gas.

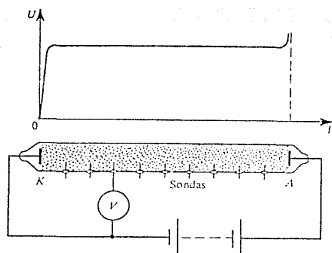


Fig. 1.2 Descarga Luminescente (Plasma).

El sector anódico se dispone directamente junto al ánodo del tubo y no emite partícula alguna, sino que se convierte en un colector.

El plasma que se extiende desde el sector catódico hasta el anódico, forma una "columna positiva" que se distingue del resto de las partes de la descarga luminescente por la constancia de las condiciones existentes a lo largo de toda su longitud. Las mediciones (por medio de sondas) muestran que la intensidad del campo eléctrico en la columna positiva es igual en todo lugar, por lo que la densidad de electrones e iones es también idéntica en todo lugar.

El plasma creado al producirse descargas de diversos tipos tienen propiedades iguales. En todos los casos en el plasma de descarga gaseosa transcurren los mismos procesos. No obstante, las propiedades del plasma dependen, como es lógico, de la intensidad de la corriente que pasa por el gas.

### 1.2.1 Procesos elementales en el plasma (9,10,11,12)

La transición de un gas al estado de plasma va acompañada por diversos procesos de interacción entre las partículas que lo forman. Dichos procesos se producen como resultado de los choques



de las partículas entre sí o cuando se someten a los efectos de la radiación. Además, las partículas del plasma pueden chocar con las superficies de las paredes que las rodean ya que, prácticamente es imposible aislar el plasma de forma ideal. Debido a los choques con las paredes las partículas del plasma pueden arrancar de ellas átomos que, penetrando en el plasma, crean en él impurezas de sustancias ajenas. Actualmente se realizan trabajos en búsqueda de condiciones que eviten el fenómeno indeseable de la contaminación del plasma.

En física del plasma toda interacción entre partículas se interpreta como un choque. Convencionalmente los choques entre partículas se dividen en dos tipos: elásticos e inelásticos. El choque lleva el nombre de elástico si las propiedades de las partículas que chocan quedan invariables después de la interacción. Especial papel desempeñan los choques debidos a los cuales las partículas se desvían a pequeños ángulos; éstos se producen cuando las distancias recorridas son grandes y entre las partículas la interacción es débil. Las interacciones de las partículas del plasma que conducen al cambio de las propiedades de una o más de ellas reciben el nombre de choque inelástico. A consecuencia de estos choques es posible que se produzcan procesos tales como por ejemplo ionización, excitación, disociación, etc. Todo proceso de choque entre partículas se caracteriza por su correspondiente sección diferencial.

#### Colisiones electrón-molécula.

Los electrones colisionando con cada molécula del gas crean las especies más importantes dentro del proceso del plasma. El choque entre un electrón energético y una molécula neutral del gas puede acompañarse de cualquiera de las siguientes reacciones: ionización, excitación, disociación y recombinación.

#### Ionización.

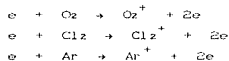
Este proceso consiste en el arranque de un electrón de un átomo o una molécula de gas. Se conocen dos tipos de ionización: en el plasma denso la ionización del gas surge por el efecto de los choques de electrones con átomos y moléculas neutros; en un

gas enrarecido en alto grado la causa de la ionización es la acción de la radiación de ondas ultracortas. También es posible la ionización de un gas por la influencia de los choques de los átomos entre sí o con iones pero, para esto, se requieren energías mucho más altas que cuando chocan átomos con electrones o durante la interacción con la radiación.

La razón entre el número de partículas ionizadas y el número inicial de partículas en el gas se denomina grado de ionización, designándose por  $\alpha$ . En el gas totalmente ionizado el grado de ionización  $\alpha$  es igual a 1. Si el plasma está débilmente ionizado  $\alpha \ll 1$ . El grado de ionización del gas es función de la temperatura y la densidad del plasma.

El proceso de ionización de los átomos tiene un carácter escalonado; primero, del átomo se separa el electrón exterior que es el que está más débilmente ligado al núcleo y a continuación, los siguientes electrones. Cada electrón desligado puede a su vez, ionizar otras partículas. A este proceso también se le llama "avalancha de electrones".

Ejemplos de reacciones de ionización son las siguientes:



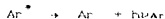
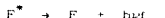
### Excitación.

El choque del electrón con una partícula del gas puede provocar la excitación vibracional o rotacional de ésta última, debido a lo cual la partícula tendrá una energía más alta que antes de chocar con el electrón. Esta excitación también es conocida como excitación electrónica. El átomo, ión o molécula excitados pueden pasar al estado de no excitación, de menor energía. A causa de tal transición se emite un cuanto de luz, i.e., un fotón; tal transición puede tener lugar si está permitida por las leyes de la mecánica cuántica.

La excitación también es posible que se produzca a expensas de los choques de iones con iones o bien de iones con átomos. No obstante, las excitaciones de este tipo surgen con valores mucho más grandes de la energía de las partículas en movimiento que al

haber choques de un electrón con un átomo o bien ión.

Reacciones ejemplo de excitación son las siguientes:



• Átomo excitado

El papel de las especies excitadas aún no es bien entendido. La luz emitida por las especies electrónicamente excitadas es una valiosa herramienta de diagnóstico del plasma.

### Disociación.

Este proceso convierte a cada molécula del gas relativamente inactiva en radicales altamente reactivos. Un radical es un átomo o una colección de átomos con su enlace químico incompleto. Un radical es eléctricamente neutro, por ejemplo:



La parte más importante de la química del plasma está constituida por procesos de radicales. Para una discusión más profunda de la química del plasma, el lector puede referirse a varios artículos en la literatura (3,14,15).

### Recombinación.

Esta constituye el proceso de unión de un ión y un electrón en una molécula o átomo neutros. Este proceso es inverso a la ionización.

A bajas presiones (a 7.5 T o menos) el retorno de las partículas ionizadas al estado neutro transcurre mediante la recombinación de electrones con iones positivos, con ello pueden tener lugar procesos de dos tipos. En unos casos se produce la recombinación directa del electrón libre con el ión positivo, debido a lo cual la energía excesiva del electrón se irradia en forma de un fotón; este proceso es inverso al de fotoionización. En otros casos la recombinación se produce durante la interacción simultánea de un ión positivo con dos electrones. En tal caso, uno de los electrones neutraliza al ión positivo mientras que el otro recibe la energía de ionización desprendida en el transcurso

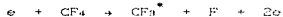
de dicho proceso y se aleja a velocidad elevada. Este proceso de recombinación resulta posible cuando la concentración de electrones en el gas es lo suficientemente alta.

En este mismo caso de bajas presiones, en el proceso de recombinación desempeñan un papel esencial las paredes que contienen al plasma, así como la introducción en la cámara de reacción de cuerpos aislados (sondas, rejillas, mascarillas, etc.). Con esto, la recombinación en las paredes adquiere tal importancia que la recombinación de iones en el seno del plasma incluso puede ser despreciada.

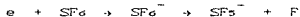
Para la recombinación es insuficiente en sí mismo el hecho de que se encuentren dos partículas del plasma con cargas opuestas, es necesario además que las velocidades de sus movimientos relativos no sean muy grandes. Cuando dicha velocidad es grande, las partículas pueden con facilidad pasar una junto a otra sin chocar. Precisamente por esta causa es que en los gases es posible la formación de iones negativos. Primero, los electrones libres se "adhieren" a las moléculas neutras de gas, creando con ellas iones negativos. A continuación, durante el encuentro de los iones negativos en movimiento lento con los iones positivos se produce la recombinación entre ellos.

Ya se ha dicho que el gas puede hallarse en estado de ionización total o parcial. Si el plasma ionizado no por completo se mantiene en condiciones exteriores invariables con respecto al tiempo, en él transcurrirán, simultáneamente, tanto los procesos de ionización como los de disociación y recombinación. Debido a esto, en el plasma se establece un estado tal que la velocidad de ionización del gas es igual a la de recombinación; la concentración de iones y electrones no varía con el tiempo. Este estado recibe el nombre de estacionario, a determinadas condiciones el estado estacionario del plasma coincide con el estado de equilibrio.

Como ejemplos de ionización y disociación podemos tener



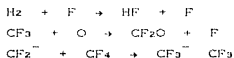
y como ejemplos de "adhesión" de electrones,



$$e + CCl_4 \rightarrow CCl_4^{\cdot -} + Cl^{\cdot -} + CCl_3$$
 en cada reacción se forman dos radicales, favoreciendo la recombinación.

#### Reacciones secundarias

Los electrones energéticos al colisionar con cada molécula del gas son responsables de la generación de radicales e iones. Sin embargo, estos radicales e iones pueden reaccionar consigo mismos y con otras especies, incluyendo las moléculas del gas, alterando totalmente el enlace químico esperado. Ejemplos de tales reacciones son:



### 1.3 Formación de las películas HD

La formación de películas delgadas por depósito sobre un sustrato es, básicamente, un fenómeno de cambio de fase que comprende nucleación y crecimiento con la coacción del sustrato. En principio, controlando la nucleación y el crecimiento puede obtenerse una película delgada de cualquier material y la estructura y composición de la película pueden ser determinadas por las técnicas de caracterización que se discutirán más adelante. En la práctica, la nucleación y el crecimiento de la película se ven afectadas por muchas variables presentes durante el depósito. El control y conocimiento (con muchas ocasiones empírico) de dichas variables adquieren una gran relevancia.

En general, las variables importantes que pueden ser controladas son presión de vacío, tasa de depósito, flujo de gases (en caso de procesos CVD), temperatura y estructura del sustrato. Una correcta elección de estas variables es crucial para la calidad de la película a ser depositada; hasta ahora, la respuesta a la pregunta de como especificarlas debe venir de un conocimiento de los efectos de estas variables sobre la nucleación y el crecimiento.

### 1.3.1. Procesos superficiales (16,17)

#### Condensación.

Es bien sabido que las propiedades que las propiedades de las películas pueden ser muy diferentes a las del material que recubren, especialmente si la película es muy delgada. Estas propiedades anómalas se deben a la peculiar estructura de la película, y esta estructura se debe a los procesos que ocurren en su formación. Las películas delgadas se preparan por medio del depósito del material, átomo por átomo, sobre el sustrato. Tales procesos de depósito involucran un cambio de fase y la formación de una película o depósito, estos fenómenos son estudiados por la termodinámica y las transformaciones de fase. El proceso más entendido de las transformaciones de fase es la condensación de la fase vapor. La producción de películas por depósito en vacío o por una reacción, en estado vapor, en un sistema de flujo gaseoso son los procesos prácticos más importantes en el área de los recubrimientos por condensación.

La condensación significa simplemente la transformación de un gas en un líquido o en un sólido. Termodinámicamente, el único requerimiento para que la condensación ocurra es que la presión parcial del material que formará la película, en fase gaseosa, sea igual o mayor que la presión de vapor en la fase condensada a una temperatura dada. Sin embargo, esto es cierto sólo si la condensación toma lugar sobre el material de la película que ya se condensó o en un sustrato del mismo material. Generalmente, el sustrato tendrá una naturaleza química diferente a la de la película. Bajo estas condiciones existirá una tercer fase, llamada fase adsorbida, en la cual los átomos de vapor serán adsorbidos en el sustrato, pero que todavía no estarán combinados con otros átomos adsorbidos.

#### Nucleación y crecimiento.

La condensación se inicia con la formación de pequeños cúmulos a través de la combinación de muchos átomos adsorbidos. Estos cúmulos son llamados núcleos y la formación de estos cúmulos es llamada nucleación. Ya que las partículas pequeñas

tienen una mayor presión de vapor (ecuación de Gibbs-Thompson (8)), se necesitará una relación de sobresaturación mayor que la unidad para que la nucleación ocurra. El proceso de agrandamiento del núcleo se llama crecimiento y éste dará lugar a la formación final de una película coherente. Frecuentemente la nucleación y el crecimiento ocurren simultáneamente durante la formación de la película.

No basta considerar el proceso de condensación como una simple lluvia al azar de bolas de material pegajosas sobre el sustrato. Por el contrario, habrá suficiente movilidad superficial de aglomerados sobre el sustrato para promover la formación de islas (conjuntos de núcleos) de material bien definidas. Después de la etapa de nucleación estas islas coalescen para formar una película continua, pero esto ocurrirá después de que se haya formado sobre el sustrato un espesor de varias monocapas del material a depositar.

#### Incidencia, adsorción y acomodamiento térmico.

En todas las teorías de nucleación de películas (8), la etapa inicial es el impacto de las moléculas de vapor sobre el sustrato. Después, las moléculas de vapor pueden adsorberse o adherirse permanentemente a la superficie del sustrato. Las moléculas pueden también adsorberse y reevaporarse en un tiempo finito o pueden rebotar fuera del sustrato. En general, los átomos de vapor llegan a la superficie con energías mayores a  $kT$ , donde  $T$  es la temperatura del sustrato y  $k$  la constante de Boltzman. Pueden ocurrir entonces dos eventos; que el átomo de vapor se equilibre térmicamente con el sustrato y se adsorba o bien, que éste rebote sin ceder toda su energía incidente al sustrato. Para el último caso, el coeficiente de acomodamiento térmico se define como

$$\alpha_T = \frac{E_v - E_r}{E_v - E} = \frac{T_v - T_r}{T_v - T} \quad (1.3.1.1)$$

y será menor a la unidad, en donde  
 $E_v$  = Energía incidente del átomo de vapor

$E_r$  = Energía del átomo desorbido antes del equilibrio con el sustrato

$E$  = Energía del átomo desorbido después de que ha alcanzado el equilibrio con el sustrato

$T_v$ ,  $T_r$ ,  $T$  = Las temperaturas correspondientes

Investigaciones teóricas recientes indican que para un átomo caliente que se impacta contra una red cristalina unidimensional, el coeficiente de acomodamiento será menor que la unidad sólo si la energía incidente es 25 veces mayor que la energía necesaria para la desorción, después de establecerse el equilibrio térmico con el sustrato. Se predice también que la probabilidad de un acomodamiento térmico completo, en  $\alpha_T = 1$ , se incrementa si la relación entre las masas de los átomos que chocan contra la superficie y la de los átomos de la red cristalina es grande.

Para el caso de una red tridimensional en el sustrato, se ha estimado que el acomodamiento térmico es completo si  $E_v$  es mucho menor que la energía necesaria para la desorción después de que se ha alcanzado el equilibrio térmico con el sustrato. Entonces, si la energía de activación para la desorción es, por ejemplo, 0.5 eV, el átomo incidente debería de tener a la llegada una energía equivalente a un exceso de temperatura de 6000 °K para que el acomodamiento térmico sea posible.

Se ha reportado que el tiempo necesario para que un átomo incidente pierda todo su exceso de energía y se acomode térmicamente con el sustrato es del orden de  $2/\nu$ , donde  $\nu$  es la frecuencia de vibración de la red cristalina del sustrato. Al parecer, excepto por los átomos que inciden levemente o que lo hacen con muy altas energías, los átomos de vapor incidente se equilibrarán inmediatamente con el sustrato. En los tratamientos subsiguientes se asume un equilibrio térmico inmediato.

Una vez que las moléculas de vapor han alcanzado un cierto número o densidad de población sobre el sustrato, se alcanza un estado estable y empieza la nucleación. La ausencia de nucleación indica que el flujo de moléculas de vapor incidentes se iguala con el flujo de reevaporación de moléculas condensadas.

La condensación de depósitos permanentes ocurrirá aún a altas velocidades de incidencia, ya que la interacción con los



átomos ya adsorbidos no puede ser ignorada. Los átomos adsorbidos pueden migrar a lo largo de toda la superficie del sustrato, colisionando con otros átomos ya adsorbidos o que están incidiendo en ese momento. Estas colisiones originan la formación de agregados o cúmulos (conjuntos de átomos unidos). Los agregados o cúmulos serán más resistentes a la reevaporación que los átomos aislados debido al enlace entre ellos; esta energía para el enlace es proporcionada por la energía liberada en la condensación. La estabilidad de pequeños cúmulos, constituidos por pocos átomos, está determinada no solamente por la energía de condensación sino también por la interacción entre estos cúmulos; ésto es porque tales cúmulos tienen un menor número de vecinos que los cúmulos grandes o que el grueso del material, además, la mayor parte del tiempo tienen muy pocos o ningún vecino cercano. La mayoría de las teorías de nucleación postulan la existencia de un estado estable entre los monómeros que se difunden por toda la superficie, en un tiempo  $\tau_a$ . Durante el proceso, éstos colisionan con otros monómeros y con cúmulos de diversos tamaños, produciéndose nuevos cúmulos cuyo tamaño dependerá de la interacción que hayan tenido. También se postula que una vez que los cúmulos han alcanzado cierto tamaño crítico, ya no se disocian en monómeros y crecerán para formar cúmulos condensados más estables que en un principio.

### 1.3.2 Crecimiento de las películas $u_{10}$

La secuencia general de las etapas de nucleación y crecimiento para formar una película continua, emerge de las teorías de nucleación (en menor parte) y de observaciones mediante la microscopía electrónica como sigue:

- 1) Formación de los monómeros adsorbidos.
- 2) Formación de los embriones subcríticos de varios tamaños.
- 3) Formación de los núcleos de tamaño crítico (etapa de nucleación).
- 4) Crecimiento de estos núcleos a dimensiones supercríticas con la resultante reducción de los monómeros en la zona de captura alrededor de ellos.

- 5) Simultáneamente con la etapa 4) habrá nucleación de cúmulos en áreas no agotadas de monómeros.
- 6) Los cúmulos se tocan y coalescen para formar nuevas "islas" ocupando áreas menores que la suma de las originales individuales, exponiendo superficie nueva de sustrato.
- 7) Los monómeros son adsorbidos en las áreas nuevas dando lugar a nucleación secundaria.
- 8) Islas grandes crecen juntas dejando canales u orificios de sustrato expuesto.
- 9) Los canales u orificios se llenan vía nucleación secundaria para dar una película continua.

Algunas de estas etapas se muestran en la Fig.1.3. Algunos autores resumen la secuencia anterior en cinco etapas de crecimiento de la película: nucleación, formación de islas, coalescencia de islas, formación de canales y formación de la película continua; esta es la secuencia mejor acogida actualmente. La etapa de nucleación ya se reseñó anteriormente, en las siguientes secciones se describirán con más detalle las etapas restantes del crecimiento de la película.

#### Etapa de islas.

Cuando un sustrato bajo impacto de monómeros se observa en el microscopio electrónico, se nota que la primera evidencia de condensación es la aparición repentina de núcleos de tamaños más o menos uniformes. Se ha observado también que el crecimiento de un núcleo es tridimensional, pero el crecimiento paralelo a la superficie es mayor que el normal a ésta. Probablemente esto se debe a que el crecimiento ocurre en mayor medida en el plano debido a la difusión superficial de los monómeros sobre el sustrato, habiendo menor aporte de material por impacto directo de material condensado desde la fase vapor.

#### Etapa de coalescencia.

La Fig.1.4 ilustra la manera de coalescer de dos núcleos redondos. La coalescencia ocurre en menos de 0.1 seg. para núcleos pequeños y se caracteriza por la disminución del área total del núcleo proyectada sobre la superficie del sustrato (con

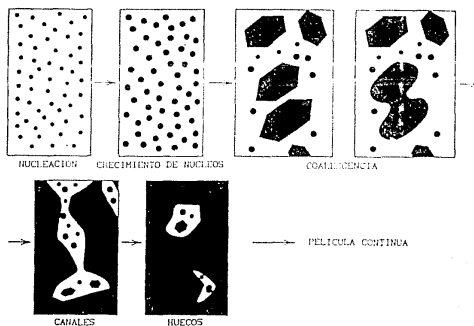


Fig.1.3 Esquemización del crecimiento de las películas

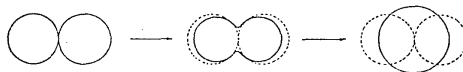
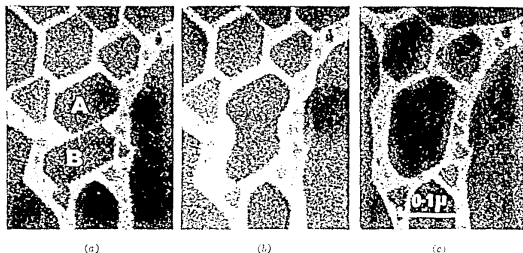


Fig.1.4 Esquemización del cambio de forma durante la coalescencia

un incremento en la altura del núcleo). Los núcleos que tienen una estructura cristalográfica bien definida, se redondean durante el evento. La isla compuesta vuelve a tomar su estructura cristalográfica si se le deja el tiempo suficiente antes de interactuar con sus vecinos. En la etapa de nucleación es característico el perfil triangular de los cristales, después de que la coalescencia ha tenido lugar se asume un perfil más hexagonal y frecuentemente tiene defectos. Una secuencia de microfotografías se muestra en la Fig.1.5 donde las islas A y B

han formado una isla compuesta que eventualmente volverá a su forma cristalográfica.



*Fig.1.5 Microfotografías electrónicas sucesivas que muestran el cambio de forma de las islas durante y después de la coalescencia. (a) Coro arbitrario, (b) 1 a 2 seg. y (c) 60 seg.*

El comportamiento tipo líquido que toma la coalescencia lleva al agrandamiento o expansión de las áreas no cubiertas del sustrato, dando como consecuencia nucleación secundaria entre las islas. Este efecto se vuelve notable cuando las islas primarias han crecido, en área, cerca de 1000 Å y continúa hasta que todos los huecos se han llenado. Un ejemplo de nucleación secundaria se muestra en la Fig.1.5.a con la isla situada a la izquierda de la isla A; un núcleo secundario creció hasta que toque a un vecino, y si esto pasa cerca de una isla muy grande, el núcleo secundario coalesce rápidamente y se incorpora por completo a la isla grande.

Se ha utilizado la teoría del sinterizado de partículas esféricas para explicar los cambios de forma durante la coalescencia, así como las fuerzas motrices del proceso (10). La fuerza motriz para los cambios en configuración que ocurren durante el sinterizado es proporcionada por el cambio de energía

superficial, debido a la formación de una región reentrante con una pronunciada curvatura en su base. El transporte de materia durante el sinterizado es posible por evaporación y condensación, difusión en volumen y difusión superficial.

La difusión en volumen y difusión superficial son los mecanismos principales para el transporte de masa durante la coalescencia. Sin embargo, toda la evidencia sugiere que el efecto de la difusión superficial es el predominante, cuanto mayor sea, más pequeñas son las partículas involucradas.

La fuerza motriz para todos los comportamientos tipo líquido es el resultado de la reducción en energía superficial, y si la energía superficial fuera independiente de la orientación cristalina, ésta actuaría para reducir el área superficial al mínimo. Las observaciones muestran que después de que toma lugar una reducción en la energía superficial en la coalescencia, una reducción adicional ocurre a través de la formación de planos preferenciales de unión, llevando a la formación de una estructura de tipo de islas con una bien desarrollada cristalografía. Estas formas cristalográficas luego se redondean cuando dicha isla coalesce. Esto puede entenderse en términos de una caída en la configuración de mínima energía; conforme dos islas vecinas se tocan y permiten un rápido intercambio de átomos entre ellas. También puede esperarse que las esquinas de islas triangulares y hexagonales sean las más efectivas fuentes de átomos móviles, así que tenderán a redondearse rápidamente para impedir la fuga de material por estos puntos.

Las etapas iniciales de la coalescencia aún en islas muy grandes ocurre en tiempos muy cortos; una isla que recién se ha formado por coalescencia continúa cambiando de forma a lo largo de un periodo considerable de tiempo. Su área también cambia durante y después del proceso de coalescencia. Así, una gran reducción en el área total del recubrimiento del sustrato ocurre en unos segundos, después de lo cual se da un gradual incremento de esta área. Conforme la coalescencia empieza, ocurre una reducción del área de las islas conjuntamente con un incremento en la altura de las mismas; esto reduce la energía total superficial. Si los valores relativos de las energías

superficiales tanto del depósito como del sustrato fueran tomados en cuenta, así como la energía interfacial entre estos, una isla tendría una forma de mínima energía con una cierta relación de energía a diámetro.

#### Etapa de canales.

Conforme las islas crecen, hay una tendencia decreciente para que éstas se tornen redondeadas después de la coalescencia. Siguen ocurriendo grandes cambios en forma pero éstos son limitados a las regiones inmediatamente vecinas, donde se están dando uniones de más islas. En consecuencia, las islas se vuelven elongadas y se unen para formar una estructura continua en la cual el material de depósito es separado por largos, irregulares y estrechos canales con anchuras de 50 a 200 Å. Conforme el proceso de depósito continúa, en los canales ocurre nucleación secundaria y los núcleos son incorporados en las islas vecinas conforme crecen y tocan los lados de los canales. Al mismo tiempo son punteados en algunas partes y se llenan rápidamente a manera de comportamiento líquido. Una secuencia de esto se muestra en la Fig. 1.6.

Eventualmente la mayoría de los canales son eliminados y la película se vuelve continua, pero contiene muchos huecos de forma irregular y pequeños. Dentro de estos huecos ocurre nucleación secundaria y el núcleo creciente es incorporado en las regiones continuas de los depósitos. Los huecos contienen núcleos secundarios que coalescen unos con otros para formar islas secundarias que tocan las paredes del hueco y coalescen con la película principal para dejar un hueco limpio más pequeño. Hay más nucleación secundaria en estos huecos hasta que éstos se llenan por completo.

#### Película continua.

Se dan considerables cambios en la orientación de las islas durante el crecimiento de las películas, particularmente durante la etapa de coalescencia. El mecanismo general de crecimiento de capas policristalinas es similar al de las capas epitaxiales, excepto porque los pares coalescentes de islas tienen una

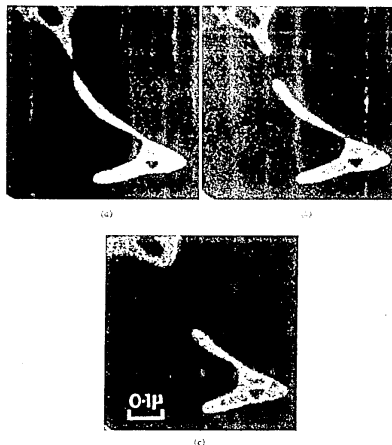


Fig.1.6 Microfotografías electrónicas mostrando el llenado de canales (a) 0 s, (b) 0.05 s y (c) 4 s.

orientación relativa distribuida al azar. Se ha encontrado que ocurre cierta recrystalización durante la coalescencia, ya que el tamaño de grano de un depósito completo es grande en comparación con el promedio de separación de los núcleos iniciales.

Por tanto, el tamaño de grano de una película continua es controlado por la recrystalización, la cual ocurre durante la etapa de coalescencia de núcleos o islas y no es controlado solamente por la densidad de islas.

### 1.3.3 Incorporación de defectos durante el crecimiento

(15,16)

Durante la etapa inicial del crecimiento de las películas, cuando las islas son todavía estructuras pequeñas, se observa que son cristales individuales perfectos. Tan pronto como las islas son lo suficientemente grandes y se tocan, los bordes de grano y los defectos de la red son incorporados dentro de la película, a menos que las islas coalescan y formen un grano sencillo o individual. Este fenómeno se observa frecuentemente aun cuando los dos núcleos iniciales tengan orientaciones completamente iguales. Inclusive, en películas policristalinas ocurre un proceso de recristalización continua, por lo menos, durante las etapas tempranas de formación de la película resultando con un número de granos por unidad de área menor que la densidad inicial de núcleos. Tarde o temprano un gran número de defectos se incorporan cuando estos granos crecen juntos, incluso cuando un cristal de la película crece epitaxialmente. Usualmente se estudian películas monocristalinas debido a que éstas muestran sus defectos más claramente que las policristalinas. Los defectos observados en estas películas y el modo de su formación son probablemente típicos de los que se debiera encontrar en cualquier depósito, ya sea en monocristal o no, con la posible excepción de que hubieran defectos de anillo (dislocaciones) y uniones gemelas de grano; dichos defectos se encuentran con mucho menor frecuencia en películas policristalinas de grano fino que en monocristales. Además, el área de borde de grano es mucho mayor en las películas policristalinas.

#### Dislocaciones y defectos menores.

El defecto más frecuente que se encuentra en las películas producidas por evaporación son las dislocaciones y se encuentran frecuentemente densidades del orden de  $10^{10}$  a  $10^{11}$  por  $\text{cm}^2$ . La mayor parte de la información sobre las dislocaciones en películas evaporadas proviene de las investigaciones de la microscopía electrónica sobre películas metálicas. Si se observa la aparición de dislocaciones durante el crecimiento de las películas, se encuentra que todas consisten en líneas cortas



pequeñas que corren en forma lineal a través de las capas de metal, particularmente en películas muy delgadas. Se ha observado que la mayor parte de las dislocaciones se incorporan durante la etapa de canales y huecos.

Los llamados defectos menores que también se observan frecuentemente en películas depositadas por evaporación, incluyendo circuitos de dislocaciones y otros, son generalmente atribuidos al colapso de vacancias. Un gran número de vacancias puede introducirse en las películas por dos medios: primero, cuando la temperatura efectiva, a la cual los átomos impactados son inmovilizados en la red cristalina, es considerablemente mayor a la temperatura del sustrato y segundo, las películas metálicas se forman frecuentemente por una rápida condensación provocando que la capa de átomos depositada sea cubierta por capas sucesivas antes de alcanzar un equilibrio térmico con el sustrato, de esta manera muchas vacancias pueden atraparse en la película.

Sin embargo, en lo que respecta a las películas producidas por PECVD, éstas presentan una estructura policristalina la cual, dependiendo del tamaño del cristal, puede ser microcristalina e incluso nanocristalina. Es por esto que los defectos anteriormente mencionados se presentan en menor cantidad que en las películas mayoritariamente cristalinas, llegando a no considerarseles. No obstante, no hay que olvidar que actualmente se producen películas cada vez más cristalinas por PECVD, en cuyo caso los defectos anteriores toman gran importancia.

#### Bordes de grano.

En general, las películas cristalinas poseen una gran área de borde de grano, ya que el tamaño de grano es pequeño debido a su estructura. En el caso extremo de una muy baja movilidad superficial, el tamaño de grano no será muy grande en comparación con el tamaño del núcleo crítico. El tamaño de grano dependerá entonces de los parámetros de depósito así como, si fué requerido, de la temperatura de recocido.

### 1.3.4 Parámetros de depósito (u.10)

#### Sustratos.

Aunque éste siempre acompaña a la película, el sustrato es a menudo ignorado o se refieren a él indirectamente. Desafortunadamente, no existe un sustrato ideal. Para aplicaciones específicas se requieren sustratos de distintos materiales que puedan ofrecer características aceptables para el propósito deseado. Idealmente, el sustrato proveería solamente soporte mecánico pero no interactuaría con la película, excepto en la adhesión. Sin embargo, en la práctica el sustrato ejerce una influencia considerable en las características de la película delgada.

Algunas características requeridas en los sustratos se resumen en la *Tabla 1*. Las propiedades consideradas comunmente pueden resumirse en composición, estabilidad, conductividad térmica y costo. Sin embargo, factores adicionales tales como estabilidad térmica, porosidad, esfuerzo mecánico y facilidad de manufactura pueden considerarse de manera específica.

#### Temperatura.

La formación de la película se lleva a cabo por la adsorción y enlazamiento de radicales neutrales dando lugar al crecimiento de ésta. El sustrato no es el único recipiente sino que hay un desperdicio de producto en todas las superficies.

La temperatura del sustrato puede disminuir dicho desperdicio y también minimiza la incorporación superficial de materiales ajenos a la película, como gases atrapados en la estructura. En general, una mayor temperatura produce una buena densidad de película y una mayor estabilidad química en la misma.

#### Presión.

La presión parcial de depósito en la cámara es del orden de  $8 \times 10^{-4}$  T o mayor. A estas presiones la trayectoria libre media de las partículas existentes en el plasma es menor que la distancia entre cátodos, por lo cual se da una gran cantidad de colisiones de las especies reactantes. Esto puede ocasionar la formación de

**Tabla 1 Características de sustrato y consideraciones relativas.**

Superficies atómicamente suaves	Muy importantes para capacitores y resistores de precisión. Garantizan fuerzas cohesivas menores y dispersión angular en películas magnéticas. Características relativas del sustrato se conservan aún en películas epitaxiales y óxidos cultivados.
Inertes a químicos	El ácido fluorhídrico se usa frecuentemente como un atacante; principalmente para atacar vidrios de base silicato.
Alta resistividad y superficial	Para minimizar la degradación de componentes debido a la migración de iones; para alta estabilidad e inercia durante los procesos que involucran campos eléctricos o magnéticos muy intensos.
Alta conductividad térmica	Para proveer control de la temperatura de superficie y permitir una alta densidad de componentes por medio de su capacidad para extraer calor.
Coefficiente de expansión térmica similar al de la película	Para reducir la tensión (stress) de la película debido a la diferencia en los coeficientes de expansión.
Alta resistencia mecánica	Para reducir los esfuerzos que surgen en el sustrato durante el proceso de depósito.
Alta resistencia al "shock" térmico	Los cambios repentinos en la temperatura del sustrato durante eventos tales como los enlaces pueden causar la fractura del mismo o bien, inducen esfuerzos sobre este.
Cero porosidad	Para minimizar el degasamiento durante el depósito en vacío y así reducir la contaminación de la película debida a la absorción de los residuos.
Alta temperatura de recristalización	Para prevenir cambios en la estructura superficial durante las operaciones de pulido en sustratos metálicos, y para inhibir la interdifusión en la interfase sustrato-película.
Excelentes propiedades de marcaje y corte	Sustratos muy grandes son frecuentemente cortados en porciones de dimensiones pequeñas antes o después del proceso de depósito.
Bajo costo	Especialmente importante en el estudio de películas altamente reactivas.

compuestos no estequiométricos; sin embargo, por medio de la activación en el plasma de las especies reactivas la probabilidad de las reacciones en las colisiones aumenta, formando compuestos con la estequiometría deseada. Asimismo, la presión de trabajo es un moderador de la densidad (o bien, cantidad) de material disponible para depositar.

#### Gases, flujo de gases.

Idealmente, se debería contar con gases de trabajo 100 % puros pero, desgraciadamente, esto no es posible. La pureza de los gases repercute de manera directa en la calidad de las películas, causando películas no estequiométricas, contaminación vía compuestos no deseados o bien elementos presentes en las películas opuestas al uso de ésta. El flujo de gases se mide en SCCM (standar cubic centimeter measurement) acostumbrándose medir el flujo total de gases que entran en la cámara.

#### Tiempo de depósito, tasa de depósito.

El tiempo de depósito es el tiempo durante el cual se mantiene el plasma, éste a su vez disocia moléculas en los gases fuente, permitiendo el depósito de película. La tasa de depósito se expresa en función del tiempo de depósito y el espesor de la película obtenida, por lo cual

$$\text{Tasa de depósito} = \frac{\text{espesor}}{\text{tiempo de depósito}}$$

Si el espesor se mide en Å y el tiempo en minutos, tendremos a la tasa de depósito expresada en Å/min.

## CAPITULO DOS

### TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Existe una gran cantidad de técnicas de caracterización de materiales. La utilización de una u otra depende de las propiedades que se espera el material a caracterizar posea. De manera general, podemos dividir estas técnicas de caracterización, de acuerdo al proceso (o procesos) que utilizan en: técnicas físicas, técnicas químicas, técnicas espectroscópicas y técnicas nucleares. Cabe señalar que una caracterización total del material incluye la utilización de más de una de estas técnicas; sin embargo, problemas tales como descentralización de los equipos de caracterización, recuérdese que los institutos de investigación trabajan de manera especializada, así, dan prioridad al conocimiento de ciertas propiedades del material (lo que decide la adquisición de equipo para este fin) y el costo de la misma provocan que la caracterización total del material sea lenta y se avance en ésta de manera parcial y sobre propiedades bien específicas.

#### 2.1 Técnicas espectroscópicas (20,21).

Existen muchas y diferentes técnicas espectroscópicas pero todas trabajan bajo el mismo principio básico. Este es que, bajo ciertas condiciones, los materiales son capaces de absorber o emitir energía. La energía puede tomar varias formas; usualmente ésta es radiación electromagnética, sin embargo también puede ser en ondas de sonido, partículas energéticas, etc. El resultado experimental o espectro, toma la forma de una gráfica de absorción o emisión (en el eje y) como una función de la energía (eje x). El eje de la energía se expresa comúnmente en términos de la frecuencia  $f$ , o bien de la longitud de onda  $\lambda$ , de la radiación utilizada. Dichos términos se interrelacionan por la ecuación

$$E = hf = hc\lambda^{-1} \quad (2.1.1)$$

donde  $h$  es la constante de Planck ( $6.6 \times 10^{-34}$  J·seg.),  $c$  es la velocidad de la luz ( $2.998 \times 10^{10}$  cm·seg<sup>-1</sup>)  $f$  es la frecuencia (en Hertz, ciclos/seg.) y  $\lambda$  es la longitud de onda (en cm.). Las unidades de  $\lambda^{-1}$  son cm<sup>-1</sup> o números de onda y  $E$  está expresada en Joules.

El espectro electromagnético cubre un enorme rango de frecuencias y, por tanto, de energía. Las técnicas espectroscópicas cubren diferentes y limitados rangos de frecuencia de este espectro, dependiendo del proceso y las magnitudes del cambio de energía que este envuelve, Fig.2.1.

A baja frecuencia, longitud de onda larga, los cambios de energía asociados son pequeños. (1 J·mol<sup>-1</sup> (1 J·mol<sup>-1</sup> = 11.97  $\lambda^{-1}$ ) pero quizá suficientes para causar la inversión del spin del núcleo o electrón en un campo magnético aplicado. Así, la resonancia magnética nuclear (NMR) opera en la región de radiofrecuencia, por ejemplo 100 MHz. (10<sup>8</sup> Hz.) y detecta cambios en el spin del núcleo.

A altas frecuencias y longitudes de onda cortas, el valor de los cambios de energía y el movimiento vibracional de los átomos en moléculas o sólidos puede ser alterado por la absorción o emisión de radiación infrarroja (IR). A mucho más altas frecuencias, las transiciones electrónicas dentro del átomo pueden ocurrir de un nivel de energía a otro. Para las transiciones electrónicas que involucran las capas exteriores (capas de valencia), la energía asociada usualmente se sitúa en las regiones visible y ultravioleta; sin embargo, para transiciones en capas interiores, las energías asociadas son mucho más altas y caen dentro de la región de rayos x.

Aunque muchas técnicas espectroscópicas se desarrollan inicialmente para aplicarse en materiales moleculares, éstas encuentran muchas aplicaciones en estudios de estado sólido. Las medidas espectroscópicas en sólidos complementan los resultados obtenidos de la difracción de rayos x; la espectroscopía da información sobre el orden local atómico o molecular, mientras

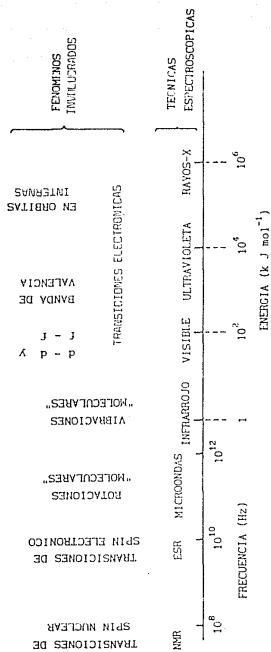


Fig. 2.1 Principales regiones del espectro electromagnético y las técnicas espectroscópicas asociadas.

que la difracción da información sobre el arreglo de los átomos, es decir, sobre la estructura atómica. Las técnicas espectroscópicas pueden utilizarse para determinar números de coordinación y simetrías; variaciones de orden local tales como impurezas e imperfecciones. Asimismo, materiales amorfos tales como vidrios y gels pueden estudiarse como si fueran materiales cristalinos. En contraste, las estructuras periódicas de cristales pueden determinarse por técnicas de difracción; sin embargo, dan una información media de la estructura local en la cual los defectos, las impurezas y pequeñas variaciones de orden local pueden pasar desapercibidas.

## 2.2 IR, Espectroscopía vibracional infrarroja (20,21,22).

Los átomos en los sólidos vibran a frecuencias de aproximadamente  $10^{12}$  a  $10^{13}$  Hz. Los modos vibracionales, incluyendo pares o grupos de átomos unidos, pueden ser excitados a estados de altas energías por absorción de radiación de una frecuencia adecuada. El espectro infrarrojo, IR, es una gráfica de intensidad de absorción como función de la frecuencia o el número de onda. En esta técnica la frecuencia se varía en un rango bien definido, obteniéndose así la cantidad de radiación absorbida o transmitida por la muestra.

Los espectros IR de sólidos son generalmente complejos con un gran número de picos, donde cada pico corresponde a una transición vibracional particular (22). Una asignación completa de todos los picos o modos vibracionales específicos es posible con materiales moleculares y, en casos favorables, es posible con sólidos no moleculares. El número de picos que se observa tiende a ser considerablemente menor que el número total de modos vibracionales. Para que un modo particular se active por IR, el momento dipolar asociado debe variar durante el ciclo vibracional; consecuentemente, los modos vibracionales centrosimétricos son inactivos en IR.

Los espectros IR son muy usados para una correcta identificación de grupos funcionales específicos, especialmente



en moléculas orgánicas. En sólidos inorgánicos de enlaces covalentes incrementan la intensidad de los picos en una pequeña cantidad.

Ya que los sólidos inorgánicos tienden a dar espectros vibracionales específicos, éstos pueden ser utilizados como medios de identificación. Consultando un archivo de espectros de referencia puede ser posible identificar espectros desconocidos.

Aparte de los posibles usos rutinarios de identificación de muestras, el espectro IR puede ser utilizado para caracterizar sólidos y proveer alguna información estructural. Para estos propósitos es necesario un profundo conocimiento de los espectros y, en particular, la asignación precisa de picos de modos vibracionales específicos.

### 2.3 UV, Espectroscopía ultravioleta (20.21).

A las transiciones de electrones entre niveles de energía más externos al núcleo se les asocian cambios de energía en el rango de  $\approx 10^4$  a  $10^5$   $\text{cm}^{-1}$ . Estas energías se sitúan en el siguiente rango: desde el cercano infrarrojo, pasando por el visible y llegando al ultravioleta (*Fig. 2.13*); siendo por tal motivo asociadas con color. Ocurren varios tipos de transiciones electrónicas que pueden ser detectadas espectroscópicamente, ilustradas en la *Fig. 2.2*. Los átomos A y B son vecinos en algún tipo de estructura sólida; éstos puede ser, por ejemplo, un anión y un catión en un cristal iónico. Las capas electrónicas internas se localizan sobre los átomos individuales. Las capas más externas pueden traslaparse formando niveles de energía no-localizados. Cuatro tipos básicos de transición se indican en la *Fig. 2.2*.

(1) Promoción de un electrón desde un orbital localizado en un átomo a otro orbital de mayor energía localizado en el mismo átomo. A la banda de absorción espectroscópica asociada a esta transición se le conoce como banda de excitación. Las transiciones en esta categoría incluyen (a) transiciones d-d y f-f en compuestos metálicos, (b) transiciones en capas exteriores en

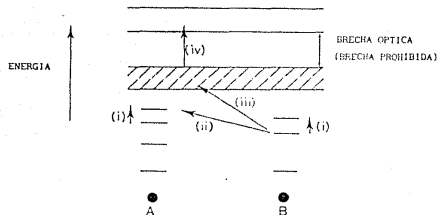


Fig.2.2 Posibles transiciones electrónicas en un sólido. Estas involucran electrones en orbitales localizados y/o en bandas no-localizadas.

compuestos metálicos pesados, por ejemplo  $6s-6p$  en compuestos de plomo(II). (c)transiciones asociadas con defectos tales como atrapamiento de electrones u hoyos, es decir, centros de color (F, H, etc.) en haluros alcalinos y (d)transiciones secundarias, por ejemplo, átomos de plata en vidrios fotocromicos.

4D Promoción de un electrón de un orbital localizado en un átomo a otro orbital de mayor energía, pero éste localizado en un átomo adyacente. La banda de absorción asociada es conocida como espectro de transferencia de carga. Las transiciones son usualmente "transiciones permitidas" de acuerdo con las reglas de selección espectroscópicas y, por lo tanto, las bandas de absorción son intensas. Las cargas transferidas en los procesos son, por ejemplo, responsables del intenso color amarillo de los cromatos; un electrón es transferido de un átomo de oxígeno en un  $(CrO_4)^{2-}$ , anión tetraédrico complejo, a un átomo de cromo central. En la transferencia de una valencia mixta de compuestos metálicos, por ejemplo en magnetita,  $Fe_3O_4$ , el proceso de transferencia de carga también ocurre.

4D Promoción de un electrón de un orbital localizado en un átomo a una banda de energía no localizada (o extendida) la cual es característica del sólido entero. En muchos sólidos la energía

requerida para causar tal transición es muy grande, pero en otros, especialmente aquellos que contienen elementos pesados, la transición ocurre en la región visible/ultravioleta por lo que los materiales son fotoconductivos; como por ejemplo los vidrios calcogenuros.

ω) Promoción de un electrón de una banda de energía (la banda de valencia) a otra banda de mayor energía (la banda de conducción). La magnitud de la banda óptica (también llamada brecha óptica y/o brecha prohibida) en los semiconductores puede determinarse espectroscópicamente; un semiconductor típico tiene una banda óptica de 1 eV, la cual cae entre las regiones visible y UV.

La banda óptica  $E_g$ , es un parámetro muy utilizado para la caracterización de películas semiconductoras. Si la película absorbe un cuanto de energía (fotón) los electrones de la banda de valencia, adquiriendo una energía suplementaria que supera o es igual a la "anchura" de la Banda Óptica, transitan a la banda de conducción. Si durante la interacción del electrón del semiconductor con el campo de radiación, sólo son posibles las transiciones electrónicas verticales o directas (z pag.) (para las cuales el vector de onda del electrón se conserva), la dependencia del factor de absorción  $\alpha_d$ , respecto de la energía se puede representar en la forma (z pag. 268)

$$\alpha_d = B C (h\nu - E_g)^{1/2} \quad . . . . . (2.3.1)$$

donde  $B = \frac{2\pi^2 (2m_r)^{3/2}}{c^2 h^2} P(\nu)$  es una constante,

con  $\bar{n}$  = índice de refracción de la película,

$m_r = \frac{m_o \cdot m_h}{m_o + m_h}$  es la masa efectiva reducida del electrón y del hueco,

$P(\nu)$  = probabilidad de transición del electrón (la cual se considera prácticamente constante en transiciones directas),

$h\nu$  = energía del fotón y

$E_g$  = banda óptica.

La correlación (2.3.1) se cumple en un intervalo limitado de variación ( $h\nu - E_g$ ). Como se aprecia en la Fig. 2.3,  $\alpha_d^2$  depende linealmente de  $h\nu$  en un cierto intervalo. La prolongación de esta recta hasta cortar el eje de las abscisas permite determinar la banda óptica,  $E_g$ , para transiciones directas permitidas.

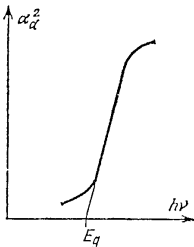


Fig. 2.3 Dependencia de  $\alpha_d^2$  respecto de  $h\nu$ .

El aspecto de un espectro típico de absorción visible o UV se muestra esquemáticamente en la Fig. 2.4. Este contiene dos principales características; sobre una cierta energía o frecuencia, conocida como punto de absorción, ocurre una absorción intensa. Ya que la transmitancia de la muestra cae esencialmente a cero en el punto de absorción, esto da lugar a una frecuencia límite que puede ser investigada. De esta forma, de los espectros visibles o UV se obtienen, de manera precisa, los puntos de absorción de la muestra de interés. Las transiciones

$\langle u \rangle$  y  $\langle u \rangle$  son responsables de la aparición del punto de absorción. La posición de este punto varía considerablemente entre los distintos materiales. En aislantes eléctricos secos e iónicos esto puede ocurrir en el ultravioleta, pero en materiales fotoconductores y semiconductores esto puede ocurrir en el visible o también en la región del cercano infrarrojo.

La segunda característica es la aparición de picos de absorción anchos asociados generalmente con transiciones del tipo  $\langle \sigma \rangle$ .

La espectroscopía visible y UV tienen una variedad de aplicaciones asociadas con la estructura local de los materiales. Esto se debe a que las bandas de absorción son sensibles a la coordinación de los átomos del material y al carácter del enlace entre ellos.

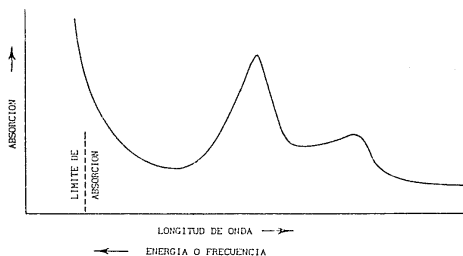


Fig.2.4 Esquemización de un espectro de absorción UV/visible típico.

## 2.4 Espectroscopía de Rayos x (Difracción)

(20 Cap. 3,22 Cap. 2)

Por analogía con la difracción de la luz por una rejilla

óptica, los cristales, con su estructura regular repitiéndose, serían capaces de difractar radiación que tenga una longitud de onda similar a la separación interatómica, es decir,  $\approx \text{Å}$ . Tres tipos de radiación son usadas para el estudio de difracción por cristales: rayos x, electrones y neutrones. De estos, los rayos x son los más usados, pero la difracción de electrones y neutrones tienen importantes aplicaciones específicas.

La longitud de onda de los rayos x utilizada comunmente es la característica radiación  $K\alpha$  emitida por el cobre. Al incidir los rayos x sobre un cristal, los átomos o iones de éste actúan como fuentes puntuales, dispersando los rayos x. Históricamente, dos enfoques han sido empleados en el estudio de la difracción por cristales, los propuestos por Max von Laue (1912) y W.L.Bragg. Sin embargo, en la actualidad se utiliza, de manera general, el enfoque propuesto por Bragg.

#### Ley de Bragg.

La tendencia de Bragg en la difracción es considerar a los cristales como construidos en capas o planos tales que cada uno actúa como un espejo semitransparente. Algunos de los rayos x son reflejados fuera del plano con un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia, pero el resto es transmitido para ser reflejado posteriormente por los planos subsiguientes.

La derivación de la ley de Bragg se muestra esquemáticamente en la Fig.2.5. Dos rayos x, 1 y 2, son reflejados por planos adyacentes, A y B, dentro del cristal y se desea conocer bajo que condiciones los rayos reflejados 1' y 2' están en fase. El rayo 22' tiene que viajar la distancia extra xyz comparado con el rayo 11', y para que 1' y 2' estén en fase, la distancia xyz debe ser igual a un número entero de longitudes de onda. La distancia perpendicular entre el par de planos adyacentes, el espacio d, y el ángulo de incidencia, o ángulo de Bragg,  $\theta$ , se relacionan con la distancia xy por

$$xy = yz = d \sin \theta$$

así

$$xyz = 2d \sin \theta$$

pero

$$xyz = n\lambda$$

por lo tanto

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{Ley de Bragg} \quad (2.4.3)$$

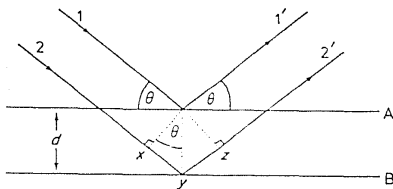


Fig. 2.5 Derivación de la Ley de Bragg para difracción de Rayos x.

Cuando la ley de Bragg se satisface, los rayos reflejados están en fase e interfieren constructivamente. A ángulos de incidencia diferentes al ángulo de Bragg, los rayos reflejados están fuera de fase y ocurre interferencia destructiva o cancelación. En cristales reales que contienen miles de planos y no solamente los dos mostrados en la Fig. 2.5, la ley de Bragg impone una condición estricta sobre los ángulos a los cuales puede ocurrir la reflexión. Si el ángulo incidente es incorrecto por apenas unas décimas de grados, la cancelación del rayo es generalmente completa.

Si se tiene un conjunto de planos, son posibles varias soluciones de la ley de Bragg, para  $n = 1, 2, 3$ , etc. Es costumbre, sin embargo, poner  $n$  igual a 1 y, para situaciones donde, digamos  $n = 2$ , el espacio  $d$  es dividido en dos en lugar de doblar el número de planos del conjunto; por lo tanto  $n$  se mantiene igual a 1 (nótese que  $2\lambda = 2d\sin\theta$  es equivalente a  $\lambda = (d/2)\sin\theta$ ). Es difícil dar una explicación de la naturaleza de las capas o planos semitransparentes que sea inmediatamente convincente, debido a que dichos planos son más un concepto que una realidad física.





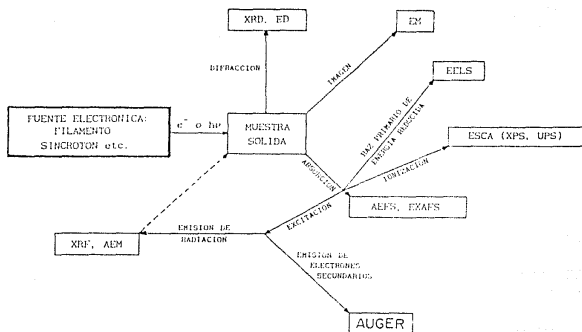


Fig.2.6 Diagrama que muestra la relación entre varias técnicas espectroscópicas de difracción y microscopía con electrones y rayos x.

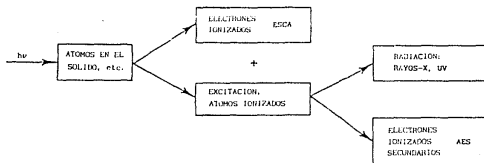
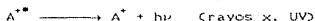


Fig. 2.7 Partículas origen de espectroscopía Auger y ESCA.



6



La energía puede ser emitida por radiación electromagnética, siendo este el método normal por el cual se producen los rayos x; sin embargo, por átomos ligeros, se generan fotones UV en su lugar. Alternativamente, la energía puede ser transferida a otro electrón (en una capa lejana) en el mismo átomo, el cual es entonces eyectado. Tales electrones ionizados eyectados son conocidos como electrones Auger y son característicos para cada elemento. Como puede notarse, el espectro AES se observa al mismo tiempo que el espectro ESCA. En la Fig. 2.8 se muestra un ejemplo esquemático de espectro AES. Dicho espectro es una gráfica de intensidad de electrones ionizados contra su energía, siendo a menudo muy complejo y difícil de interpretar.

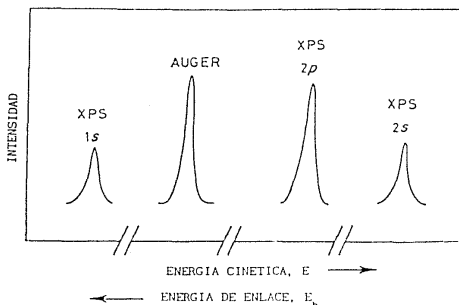


Fig. 2.8 Espectro esquemático de AES y ESCA (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy) de  $Na^{+}$  en un sólido que lo contiene. El pico Auger aparece debido a una vacancia inicial que es rellenada por un electrón  $2p$ , que a su vez ioniza otro electrón (Auger)  $2p$ .

Una de las principales aplicaciones del espectro AES es que permite cuantificar las concentraciones atómicas de los elementos presentes en el material en cuestión; de acuerdo con la siguiente ecuación (25):

$$C_k = \frac{I_k / S_k}{\sum_j I_j / S_j} \dots \dots \dots (2.5.1)$$

donde  $I_x$  = altura (en cm) del pico Auger del elemento correspondiente  
 $S_x$  = sensibilidad Auger de ese elemento (constante)  
 $\sum_j$  = se suma sobre todos los elementos detectados.

La sensibilidad Auger es constante para cada elemento y el valor de ésta aparece en tablas especializadas (25).

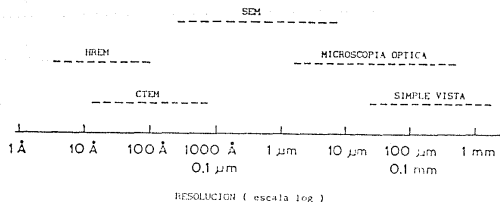
## 2.6 Microscopía electrónica (20,22 cap.2).

La microscopía electrónica es una técnica extremadamente versátil capaz de proveer información estructural en un rango considerable de amplificación. Por un lado, la microscopía electrónica de exploración, SEM (scanning electron microscopy), complementa a la microscopía óptica en el estudio de la textura, topografía y características superficiales de polvos y piezas sólidas. Pueden observarse características de tamaño mayor de algunas decenas de micrómetros y la calidad de la imagen dependerá de los instrumentos del SEM. Por otro lado, la microscopía electrónica de alta resolución, HREM (high resolution electron microscopy), es capaz, bajo circunstancias favorables, de dar información sobre la escala atómica. Se pueden llegar a observar imágenes directas de la red con resolución de hasta  $\approx 2$  Å, es decir, es posible ver los átomos individuales.

Los microscopios electrónicos se diseñan para ser de transmisión y de reflexión. En el microscopio electrónico de transmisión, TEM (Transmission electron microscopy) las muestras son, generalmente, más delgadas que  $\approx 2000$  Å. Esto se debe a que

los electrones interactúan fuertemente con la materia y son completamente absorbidos por muestras gruesas. La preparación de la muestra puede ser difícil, especialmente si no es posible obtenerla en laminillas delgadas. Las técnicas de adelgazamiento usadas, como el bombardeo iónico, no son siempre satisfactorias, especialmente para, por ejemplo, cerámicos policristalinos. Existe también el peligro de que el bombardeo iónico provoque una modificación estructural del sólido en cuestión; o bien que diferentes partes del material puedan ser atacados preferencialmente, en la dirección del haz iónico. Una posible solución es usar instrumentos de alto voltaje, es 1 MV. Las muestras obtenidas serían más delgadas debido a la mayor penetración del haz. Asimismo, si el sólido a ser examinado puede molerse en un polvo fino, entonces al menos algunas de las partículas resultantes sería lo suficientemente delgada como para ser vista. Las películas delgadas producidas por depósito representan una nueva alternativa para la producción de muestras para el TEM. El espesor de las películas puede ser controlado relativamente y así obtenerse en el rango establecido. Además, los nuevos materiales producidos por este método son, en sí mismos, excelentes muestras para el TEM.

En los instrumentos de reflexión el espesor de la muestra no representa mayor problema y no se requieren métodos especiales de preparación. Generalmente es necesario recubrir la muestra con una capa de metal, especialmente si aquella es un mal conductor eléctrico, para prevenir el acumulamiento de carga sobre la superficie. El principal instrumento de reflexión es el microscopio electrónico de exploración, SEM. Este cubre un rango de amplificación entre el límite bajo de resolución del microscopio óptico ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ) y el límite superior práctico de trabajo del TEM ( $\approx 0.1 \mu\text{m}$ ). Sin embargo, el SEM puede usarse para estudiar la estructura sobre un rango mucho más ancho de  $\approx 10^{-2}$  a  $\approx 10^2 \mu\text{m}$ . Los rangos de los diferentes tipos de microscopios se muestran en la Fig. 2.9.



*Fig.2.9 Rangos de trabajo de varias técnicas usadas para observar sólidos. CTEM = microscopía convencional de transmisión electrónica; HREM = microscopía electrónica de alta resolución; SEM = microscopía electrónica de exploración.*

## 2.7 RBS, Espectrometría de retrodispersión de Rutherford (26).

El modelo actual del átomo es aquel en el cual una nube de electrones rodea un corazón central cargado positivamente -el núcleo- que contiene  $Z$  protones y  $A-Z$  neutrones, donde  $Z$  es el número atómico y  $A$  el número de masa. Colisiones individuales, además de grandes ángulos de dispersión de partículas alfa por el núcleo cargado positivamente no solamente establecen este modelo, sino que también forman la base para una técnica analítica moderna, la espectrometría de retrodispersión de Rutherford, RBS.

De todas las técnicas analíticas, RBS es quizá la más fácil de entender y de aplicar porque está basada en la dispersión clásica en un campo central. Aparte del acelerador que provee un haz colimado de partículas con energías de algunos MeV (generalmente iones  $4\text{He}$ ), la instrumentación es sencilla. La Fig.2.10 muestra esquemáticamente la configuración bajo la cual se trabaja RBS. Se utilizan detectores semiconductores de partículas los cuales tienen un pulso de voltaje de salida proporcional a la energía de las partículas dispersadas por la

muestra hacia el detector.

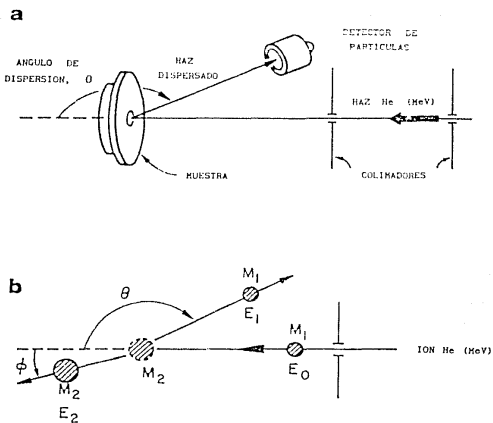


Fig.2.10 Esquemización de la configuración experimental para retrodispersión de Rutherford. Un haz colimado de iones  $\text{He}$  inciden sobre una muestra plana. Las partículas dispersadas a un ángulo  $\theta$  son detectadas por un detector de partículas nucleares de estado sólido, el sistema debe estar bajo vacío. (b) Representación esquemática de una colisión elástica de un proyectil de masa  $M_1$ , velocidad  $v$  y energía  $E_0$  con un blanco de masa  $M_2$  que se encuentra inicialmente en reposo ( $M_1 < M_2$ ). Después de la colisión, el proyectil y el blanco adquieren las velocidades y energías  $v_1$ ,  $E_1$  y  $v_2$ ,  $E_2$  respectivamente. Los ángulos  $\theta$  y  $\phi$  mostrados son positivos. Todas las cantidades están referidas al mismo sistema de referencia (del laboratorio).

La técnica es también la más cuantitativa a medida que los iones de helio son dispersados por impactos ceriados ( $\theta \approx 180^\circ$ ); tales colisiones son gobernadas por la bien conocida repulsión coulombiana entre el núcleo del proyectil, cargado positivamente, y el átomo blanco. La cinemática de la colisión y la sección diferencial de dispersión son independientes del enlace químico y, por consiguiente, las medidas de retrodispersión son insensibles a la configuración electrónica o al enlace químico dentro del blanco.

#### Cinemática de las colisiones elásticas.

En la espectrometría de retrodispersión de Rutherford, las partículas monoenergéticas del haz incidente chocan con los átomos del blanco y son retrodispersadas hacia el detector analítico del sistema, el cual mide la energía de las partículas. En la colisión, la energía es transferida de la partícula en movimiento al átomo blanco en reposo; la reducción en la energía de la partícula dispersada depende de las masas de la partícula y de los átomos del blanco, siendo esta pérdida de energía característica de los átomos del blanco.

La energía transferida en las colisiones elásticas entre dos partículas aisladas puede resolverse completamente aplicando los principios de energía y momento. Considerando lo descrito en la Fig. 2.10, se demuestra que la razón entre las energías  $E_1$  y  $E_0$  es

$$k = \frac{E_1}{E_0} = \left[ \frac{C M_z^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}{M_1 + M_z} \right]^{1/2} + M_1 \cos \theta \quad (2.7.1)$$

llamado factor cinemático de dispersión, dependiente de las masas y el ángulo de dispersión †.

Para colisiones donde  $M_1 = M_z$ , la partícula incidente permanecerá en reposo después de la colisión con toda la energía transferida al átomo blanco. Para  $\theta = 180^\circ$ , la energía  $E_2$  transferida al átomo blanco tiene un valor máximo dado por la relación general

† Ver Apéndice A.

$$\frac{E_z}{E_0} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \psi \quad (2.7.2)$$

En la práctica, cuando un blanco contiene dos tipos de átomos que difieren en sus masas por una pequeña cantidad  $\Delta M_2$ , la geometría experimental se ajusta para producir un gran cambio  $\Delta E_1$  en la energía de la partícula incidente después de la colisión. La habilidad para distinguir los dos tipos de átomos del blanco, bajo estas condiciones, es determinada por la capacidad del sistema experimental de medición de energía para resolver las pequeñas diferencias  $\Delta E_1$  en la energía de las partículas retrodispersadas.

Las señales provenientes de los detectores de partículas retrodispersadas son en forma de pulsos de voltaje. Las alturas de los pulsos son proporcionales a la energía de las partículas incidentes. La altura del pulso es analizada y se almacena en una gaveta o canal de pulsos con alturas y voltajes dados (de aquí la descripción alternativa multicanal analizador o, simplemente, multicanal). Los números de canal son calibrados en términos de la altura del pulso, por consiguiente hay una relación directa entre el número de canal y la energía.

#### ERDA (Electron recoil detección analysis)

##### Espectrometría de dispersión frontal izo:

En colisiones elásticas entre partículas, la partícula incidente no es retrodispersada cuando su masa es igual o más grande que la del átomo blanco. La energía incidente es transmitida primeramente hacia el átomo blanco más ligero en una colisión de retroceso. La energía del retroceso puede medirse colocando el blanco a un ángulo razante (típicamente  $15^\circ$ ) con respecto a la dirección del haz, moviendo al detector un ángulo frontal ( $\theta=30^\circ$ ) como se muestra en el inserto de la Fig. 2.11. Esta geometría de dispersión permite la detección de hidrógeno y deuterio con niveles de concentración atómica de 0.1% y en



cuertas superficiales menores que una monocapa. El espectro de retroceso para  $^1\text{H}$  y  $^2\text{H}$  (deuterón) de una película delgada de poliestireno se muestra en la Fig. 2.12.

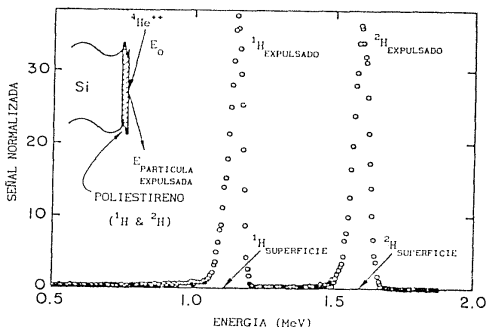


Fig. 2.11 Espectrometría de dispersión frontal por  $^1\text{H}$  y  $^2\text{H}$  (deuterio) de iones  $^4\text{He}$ , 3.0 MeV, incidentes sobre una película delgada de poliestireno ( $\approx 200 \text{ \AA}$ ) sobre silicio. El detector se coloca de forma tal que el ángulo de retroceso es  $\phi = 30^\circ$  y una película mylar de espesor  $10 \mu\text{m}$  se monta frente al detector.

La energía de retroceso proveniente de la irradiación con iones  $^4\text{He}$ , energía 3.0 MeV y ángulo de retroceso  $\phi = 30^\circ$  puede calcularse mediante la ecuación 2.7.2 y es 1.44 y 2.0 MeV para  $^1\text{H}$  y  $^2\text{H}$  respectivamente. Puesto que el núcleo de  $^2\text{H}$  retrocede desde la superficie, recibe una alta fracción ( $\approx 2/3$ ) de la energía incidente  $E_0$  mayor que el núcleo  $^1\text{H}$  ( $\approx 1/2$ ), debido a esto los picos están bien separados. Las energías de los retrocesos detectados son turnadas hacia valores menores que la posición calculada, debido a la energía perdida en la película mylar colocada frente al detector.

## 2.6 Elipsometría (27.20.20.31).

La elipsometría es una técnica conveniente y precisa para medir tanto el espesor como el índice de refracción de películas delgadas sobre superficies sólidas. Se basa en medidas de los cambios en el estado de polarización que sufre un haz de luz elípticamente polarizado al reflejarse sobre una superficie. Si la superficie reflejante está completamente limpia, sus constantes ópticas pueden ser calculadas a partir de estos cambios. Una película delgada transparente o semitransparente causa cambios adicionales de los cuales puede determinarse el espesor y el índice de refracción de la película (27).

La siguiente es la ecuación fundamental para determinar las constantes ópticas de una superficie, o el índice de refracción y espesor de una película mediante la técnica de elipsometría:†

$$\rho = \tan \psi \exp i\Delta \quad \dots \dots \dots (2.9.7)$$

Esta ecuación consiste, básicamente, en medir  $\tan \psi$ , el cambio en la amplitud relativa; y  $\Delta$ , el cambio en la fase relativa entre las dos componentes del campo eléctrico de la luz que incide sobre la superficie o película, ambos producidos por la reflexión (27,28). Las cantidades  $\psi$  y  $\Delta$ , son funciones de las constantes ópticas de la película y del sustrato, del espesor de la película, de la longitud de onda de la luz utilizada y del ángulo de incidencia.

Un elipsómetro es un instrumento electro-óptico de precisión diseñado especialmente para medir  $\psi$  y  $\Delta$  (28). Sus componentes se muestran en la Fig. 2.12 y el principio de operación se describe enseguida.

Un haz de luz monocromática, colimada y no polarizada de un laser, es transmitida a través de un polarizador. Este convierte el haz en uno linealmente polarizado. El compensador, que es un prisma birrefringente, se utiliza para convertir la luz linealmente polarizada en luz elípticamente polarizada. Como se sabe (20), un compensador tiene dos ejes perpendiculares a la dirección de propagación de la luz, uno rápido y uno lento.

† Ver Apéndice B.

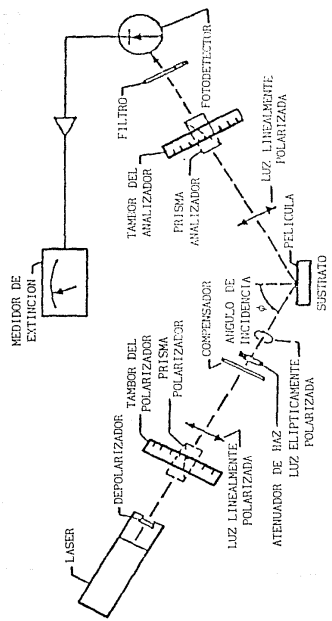


Fig.2.13 Esquema de los componentes y funcionamiento de un elipsómetro.

Obviamente, la componente del eje rápido es transmitida a una velocidad mayor que la componente del eje lento. Así, para que el compensador convierta la luz polarizada linealmente en luz polarizada elípticamente, el eje del polarizador debe hacer un ángulo distinto de cero con alguno de los ejes del compensador. La orientación relativa entre estos ejes determina la elipticidad y el ángulo azimut (orientación del eje mayor de la elipse) de la luz elípticamente polarizada que incide sobre la muestra.

La luz, después de ser reflejada por la muestra, pasa por un analizador, que es un segundo prisma birrefringente, para ser finalmente detectada por un fotodetector que produce una señal eléctrica (corriente o voltaje) proporcional a la intensidad de la luz que recibe. El polarizador y el analizador están montados sobre tambores graduados que pueden rotarse en forma independiente. En general, al reflejarse la luz en la muestra se producen cambios en el ángulo azimut y en la elipticidad. Estos cambios se miden ajustando alternadamente el polarizador y el analizador hasta conseguir la extinción del haz reflejado (una lectura de intensidad mínima indicada por la salida del fotodetector). Es necesario señalar que si se rota únicamente el analizador, el medidor indicará intensidades mínimas en dos posiciones separadas  $180^\circ$ . Sin embargo, esos mínimos, en general, no corresponderán a una verdadera extinción ya que ésta sólo puede ser alcanzada si la luz reflejada es linealmente polarizada. De este modo, se debe ajustar la orientación del polarizador hasta que la luz reflejada sea linealmente polarizada y pueda ser extinguida por el analizador. El cambio en la diferencia de fase producido por la reflexión de la luz depende únicamente del ángulo entre el eje del polarizador y el eje rápido del compensador. Esto simplifica considerablemente la relación entre los ángulos  $\psi$  y  $\Delta$  en términos de los ángulos del analizador  $A_1$  y  $A_2$ , y los correspondientes ángulos del polarizador  $P_1$  y  $P_2$ , para los cuales ocurre la extinción de la luz reflejada. La dependencia explícita entre estos ángulos depende de las características y orientación específica del compensador. Generalmente se selecciona un compensador de un cuarto de onda, es decir, uno que produzca para la longitud de

onda de operación un corrimiento de fase de  $\delta=90^\circ$  entre las componentes del campo eléctrico, paralela al eje rápido y paralela al eje lento del polarizador. También, el compensador comúnmente se orienta de manera tal que su eje rápido haga un ángulo de  $+45^\circ$  con el plano de incidencia (los ángulos se definen positivos en la dirección contraria a las manecillas del reloj, viendo hacia la fuente de luz). Bajo estas condiciones, se demuestra (2.9.8) que las ecuaciones para  $\psi$  y  $\Delta$  son:

$$\psi = A_1 \quad (2.9.8)$$

$$\Delta = 90^\circ - 2P_1 \quad (2.9.9)$$

y, dado que  $\sin A = 180^\circ - A_1$  y  $P_2 = 90^\circ + P_1$ , las ecuaciones anteriores pueden escribirse como:

$$\psi = [180^\circ - (A_2 - A_1)]/2 \quad (2.9.10)$$

$$\Delta = 360^\circ - (P_1 + P_2) \quad (2.9.11)$$

Una vez conocidos los ángulos  $\psi$  y  $\Delta$ , se pueden determinar las constantes ópticas de una superficie o el índice de refracción y espesor de una película, según sea el caso.

## CAPITULO TRES

### DESARROLLO EXPERIMENTAL.

#### 3.1 Sistema PECVD utilizado para el depósito de películas de BN.

##### Descripción general.

El sistema en el cual fueron depositadas las películas de BN se muestra en la Fig.3.1. Este es un sistema de descarga luminiscente diseñado y construido por el Grupo de Semiconductores No-Cristalinos del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM), de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Se construyó para preparar por la técnica PECVD películas delgadas en base al silicio así como otros materiales. Las líneas gruesas señalan las líneas de gas utilizadas en el presente trabajo.

La conformación básica del sistema es la siguiente:

- Subsistema de suministro de gases.
- Subsistema de distribución de gases.
- Cámaras de reacción (cuatro).
- Dos subsistemas de bombeo, uno de alto vacío previo y otro de los gases de proceso (trabajo).
- Líneas de escape.
- Consola electrónica.

##### Subsistema de suministro de gases.

Consiste en cilindros de alta presión en donde están contenidos los gases fuente: trifluoruro de boro ( $\text{BF}_3$ ), hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) y nitrógeno ( $\text{N}_2$ ), además de otros gases. Estos últimos gases son de ultra alta pureza, mientras que el  $\text{BF}_3$  tiene una pureza de 99.5 %. La presión de cada uno de los tanques es reducida y se controla mediante un regulador apropiado. Los gases, cilindros y reguladores son de las marcas Matheson ( $\text{BF}_3$ ), Linde ( $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) y Union Carbide (reguladores) quienes garantizan la pureza de los

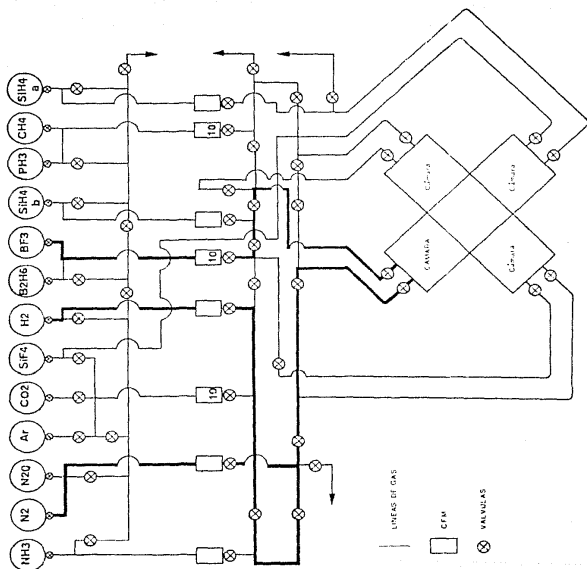


Fig. 3.1 Esquema del sistema de descarga luminiscente del grupo de semiconductores no-cristalinos del IIM.

gases y la calidad de los tanques y reguladores. Estos cilindros están colocados y sujetos en un mueble que se encuentra dentro del laboratorio bajo una campana con extracción permanente de aire, como medida de seguridad, previniendo fugas pequeñas de gas.

#### Subsistema de distribución de gases.

Como su nombre lo indica, permite llevar los distintos gases desde el regulador hasta cualquiera de las cámaras de reacción. Dicho subsistema está constituido por válvulas neumáticas (Nupro Company), válvulas manuales de diafragma y de fuelle (Union Carbide, Nupro Company) y controladores de flujo de masa, CFM (Vacuum General). Las líneas de gas están construidas con tubo de acero inoxidable sin costura, casi en su totalidad de 1/4" de diámetro. Las válvulas neumáticas normalmente están cerradas y solo se abren con una presión de 60 Psi de aire cuando se desea hacer un depósito; éstas funcionan como dispositivo de seguridad por lo cual están colocadas solamente en las líneas de los gases considerados más peligrosos por su toxicidad, corrosividad o flammabilidad. Las válvulas manuales son de acero inoxidable colocadas estratégicamente para abrir y cerrar líneas dirigiendo de esta manera los gases hacia la cámara deseada. Los CFM miden la razón de flujo de masa a través de mediciones de cambios en la conductancia térmica del gas que pasa por un elemento del controlador, generando una señal eléctrica proporcional al flujo. Las unidades del flujo son centímetros cúbicos estandar por minuto, SCCM (standar cubic centimeter per minute); es decir, a presión de una atmósfera (4760 Torr  $\approx 10^6$  Pa) y temperatura igual a 0°C. Las razones de flujo se programan desde la consola electrónica. En todas las conexiones se han hecho pruebas de fuga utilizando gas helio y periódicamente son sometidas a ésta.

#### Cámaras de reacción.

Son cuatro y están conectadas a los brazos laterales de una doble cruz de acero inoxidable con conexiones de vacío tipo CF



(con empaque de anillo de cobre presionado por tornillos y tuercas). El brazo inferior de la doble cruz está conectado a la bomba turbomolecular del subsistema de vacío previo mientras que el brazo superior tiene una tapa donde está conectada la cabeza de medición de un analizador de gases residuales, que es un espectrómetro de masas marca Balzers.

Entre las cámaras y la doble cruz hay válvulas electro neumáticas de compuerta de 150 mm de diámetro (Balzers), que permiten aislar o comunicar las cámaras con la doble cruz, de manera que con la misma bomba turbomolecular se puede bombear cualquiera de las cámaras de reacción y hacer un vacío de hasta  $10^{-7}$  Torr en la cámara seleccionada. En las Figs. 3.2 y 3.3 se muestran esquemáticamente las vistas plana y lateral de la doble cruz con las conexiones mencionadas anteriormente.

Como se observa en las figuras, el brazo lateral opuesto al que está conectado a la válvula electro neumática (a) lleva dos conexiones: (b) la primera (b) es una ventana de cuarzo que tiene una transmitancia constante en un amplio rango espectral y permite hacer mediciones del espectro de emisión óptica del plasma, para estudiar los radicales presentes durante el depósito; (c) la otra conexión lleva un medidor de presión (c) para medir el valor de ésta en el momento del depósito. Dos conectores más (d y e, Fig. 3.2) están soldados a la cruz a la altura de los electrodos y diametralmente opuestos. En uno hay una brida ciega donde van soldadas dos líneas que vienen del subsistema de distribución de gases para la entrada de éstos a la cámara. El otro es para la salida de los gases de la cámara y conducen al subsistema de bombeo, que será descrito más adelante.

Cada una de las cámaras de reacción es de acero inoxidable y tiene la forma de una cruz orientada en un plano vertical cuyos brazos son de 150 mm de diámetro. La construcción detallada de cada cámara de reacción se muestra en la Fig. 3.4. Se trata de un sistema de acoplamiento capacitivo de radiofrecuencia, RF, con dos electrodos (f y g) en su interior, siendo éstos placas paralelas circulares de acero inoxidable de 14 cm de diámetro y separadas 1.5 cm. El electrodo inferior (f) está sostenido con postes de cerámica aislante sobre la brida inferior de la cámara.

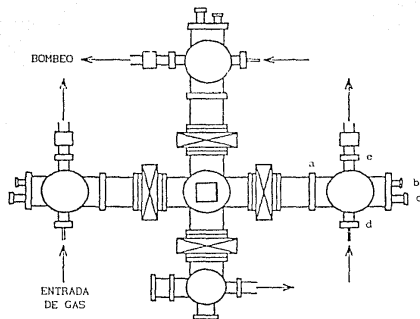


Fig. 3.2 Vista plana de la doble cruz y las cámaras de reacción.

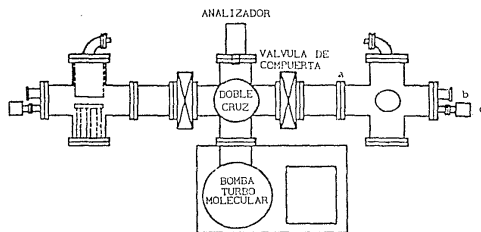


Fig. 3.3 Vista lateral de la doble cruz y las cámaras de reacción.

La conexión eléctrica para aplicar la Rf a este electrodo se hace mediante el pasamuro de material aislante (h). El electrodo superior está aterrizado y en él se montan los sustratos dentro de la cámara. Estos se sujetan generalmente con una tapa de acero inoxidable (o bien, una cintilla del mismo material), presionándolos para asegurar un buen contacto térmico. La tapa lleva recortes que exponen los sustratos al depósito. Encima del electrodo superior pero exterior a la cámara, se encuentra un calentador (j) y un termopar (k) que permiten controlar la temperatura del electrodo y, por ende, de los sustratos.

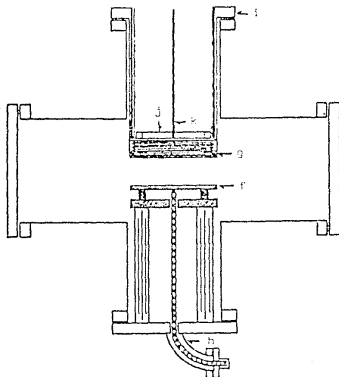


Fig.3.4 Detalles de la cámara de reacción; f y g - electrodos, h - pasamuros para Rf, i - bridas desmontables, j - calentador, k - termopar .

Las conexiones de la cámara (i) son del tipo ISO (canillo de centrado de acero inoxidable y empaque de vitón, presionado por cuatro mordazas). Estas conexiones permiten un rápido montaje o

desmontaje para colocar o sacar los sustratos en o desde la cámara, además de facilitar la limpieza de la misma. Cabe mencionar que todas las conexiones de las cámaras de reacción se someten periódicamente a pruebas de fugas con gas helio, para evitar la entrada de contaminantes.

#### Subsistema de bombeo de alto vacío.

Se constituye por una bomba turbomolecular (marca Pfeiffer) respaldada por una bomba de paletas rotatoria (Balzers). Este equipo tiene una velocidad de bombeo aproximada (para nitrógeno) de 500 litros/minuto y puede hacer un prevacío de limpieza en la cámara seleccionada de hasta  $10^{-7}$  Torr en poco más de una hora.

Una bomba tipo Roots (Leybold-Heraeus) respaldada también por una bomba de paletas rotatoria realiza el bombeo de la cámara de reacción durante el depósito de las películas. Durante la operación de esta bomba su aceite es reciclado a través de un equipo de filtraje (Pfeiffer-Balzers); éste contiene un filtro mecánico para eliminar partículas de polvo formadas por la reacción de los gases y un filtro químico para neutralizar los gases corrosivos. Entre la bomba Roots y la cámara de reacción están colocadas, en serie, una válvula de paso manual y una válvula motorizada de garganta (Vacuum General) conectada eléctricamente a una unidad de control (Vacuum General mod. 80-2) que recibe una señal del medidor de presión mencionado anteriormente. La válvula de garganta controla la presión en la cámara de reacción en el valor deseado.

#### Líneas de escape.

Van conectadas a la salida del subsistema de bombeo. Llevan los gases (en algunas ocasiones nocivos) producidos por las múltiples reacciones químicas que ocurren en el plasma, o los mismos gases fuente que no alcanzaron a reaccionar dentro de la cámara, hasta un quemador que se encuentra a la salida de las líneas de escape. Este quemador es alimentado con gas doméstico y ayuda a descomponer los gases residuales.

### Consola electrónica.

Mostrada en la Fig. 3.5, en ella se encuentra todo el equipo electrónico que permite un fácil control de flujos, presiones, temperaturas y potencia. Los equipos que contiene son:

- Generador de radiofrecuencia de 250 W, 13.96 MHz; marca RF Plasma Products mod. HFS-251.
- Acoplador de radiofrecuencia, marca RF Plasma Products mod. MN-500.
- Fuente de alimentación e indicador para el manómetro de capacitancia, marca MKS mod. PDR-5B.
- Fuente de alimentación e indicador para los controladores de flujo, marca Vacuum General mod. RF-4 (DM1400) Dynamass.
- Dos controladores de válvula de garganta motorizadas, marca Vacuum General mod. 80-E.
- Cuatro interruptores para abrir o cerrar las válvulas electro neumáticas de compuerta.
- Tres controladores de temperatura, marca Doric mod. 7012C.
- Analizador de gases residuales, marca Balzers mod. QMG OG4.
- Medidor de vacío tipo pirani, marca Balzers mod. IPG 100.

### 3.2 Operación del sistema de depósito PECVD.

El procedimiento general de operación del sistema que se siguió para el depósito de las películas de BN se describe a continuación. Se parte de la situación en donde todas las bombas del sistema están operando y las válvulas de todo el sistema están cerradas. Además, la cámara de reacción está completamente limpia y sin sustratos.

○ Se abre la cámara, se extrae el electrodo superior (el ánodo) y se colocan los sustratos de silicio, vidrio, NaCl y, si es necesario, bromuro de potasio (KBr) y cloruro de potasio (KCl). La colocación de estos sustratos se hace usando guantes estériles desechables para evitar contaminar tanto los sustratos como la cámara; asimismo, se hace lo posible por colocarlos en la parte central del electrodo. Al terminar esto se instala nuevamente el electrodo y se cierra la cámara.

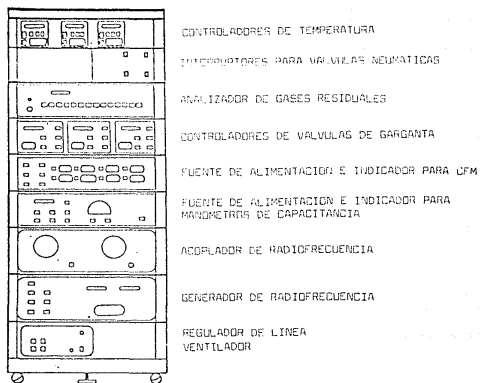


Fig.3.5 Consola electrónica del sistema PECVD.

ii) Se abren las válvulas de garganta y de paso correspondientes para que las bombas del proceso de vacío bombreen sobre la cámara. Cuando la presión llega aproximadamente a 0.1 Torr se cierra la válvula de paso a la cámara. No se debe permitir que la presión llegue a valores mucho más bajos dado que se corre el riesgo de contaminar la cámara con el aceite de la bomba de paletas rotatoria.

iii) Se abre la válvula electro-neumática de compuerta que comunica a la cámara a la bomba turbomolecular. Se enciende el calentador de sustratos y el controlador de temperatura correspondiente para obtener la temperatura deseada para el depósito. Se espera a que la presión total de la cámara alcance un valor del orden de  $10^{-7}$  Torr. En condiciones normales, generalmente se alcanzan estas presiones en 1 hr. tiempo suficiente para que además la temperatura del sustrato se estabilice alrededor del valor prefijado.

ω) Se programan los CFM para que en el momento de arranque establezcan los flujos deseados. Se abren las válvulas necesarias del subsistema de distribución de gases, incluyendo las válvulas de los tanques relevantes para que los gases lleguen a sus respectivos CFM. También se abren las válvulas entre los CFM y la cámara a excepción de las últimas (las que dan acceso a la cámara).

ο) Se cierra la válvula electro neumática de compuerta para aislar la cámara de la bomba turbomolecular. Se encienden los CFM y se abren las válvulas que permiten la entrada de los gases a la cámara. Se abre la válvula de paso para el bombeo con la bomba Roots y se acciona la válvula de garganta. Se espera un tiempo hasta que los flujos y la presión en la cámara se estabilizan en los valores deseados. Se dejan fluyendo los gases para purgar las líneas de posibles gases residuales o contaminantes.

υ) Se enciende el generador de radiofrecuencia (RF), se establece la potencia en el valor deseado para el depósito; el plasma debe encenderse. Si es necesario, se ajusta el acoplamiento entre el generador de Rf y el plasma. En este momento empieza el depósito.

φ) Transcurrido el tiempo requerido para el depósito, se baja la potencia en el generador de Rf hasta apagar el plasma. En este momento termina el depósito.

χ) Se apaga el calentador del sustrato y se inicia un flujo externo de aire sobre la cámara y el calentador para enfriarlos.

ψ) Se cierran todas las válvulas de las líneas, comenzando por las más próximas a los tanques hasta llegar a las válvulas de acceso a la cámara. Antes de que la presión de la cámara baje demasiado, se cierran la válvula de garganta y la válvula de paso asociada para impedir el bombeo con la bomba Roots a presiones menores de 0.1 Torr.

ω) Se activa nuevamente la válvula electro neumática de compuerta comunicando la cámara con la bomba turbomolecular, esperando hasta que la temperatura de los sustratos haya llegado a un valor próximo al valor ambiental.

α) Se interrumpe el flujo externo de aire, se cierra la

válvula electropneumática y se admite aire (o nitrógeno, si se requiere) a la cámara de reacción. Finalmente se abre la cámara y se extraen los sustratos con las películas depositadas siguiendo las indicaciones de  $\odot$ . Se guardan los sustratos en sobres para la caracterización posterior de las películas.

### 3.3 Parámetros de depósito.

#### Características y limpieza de sustratos.

Las películas de BN fueron depositadas sobre los siguientes sustratos.

$\odot$  Trozos de silicio cristalino de aproximadamente  $1 \times 0.5 \times 0.03$  cm, cortados de obleas de 3" de diámetro de silicio tipo n, orientación (1,1,1) y resistividad de  $200 \Omega \cdot \text{cm}$  pulidas por una cara. Antes de depositar la película de BN, los trozos fueron sometidos a un régimen de limpieza hecho con base en esquemas establecidos (3334). Este proceso consiste en lo siguiente.

$\odot$  Agitación ultrasónica durante 10 minutos en acetona ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ), a temperatura ambiente.

$\odot$  Enjuague con agua deionizada ( $15 \text{ MQ} \cdot \text{cm}$ ) circulante a temperatura ambiente.

$\odot$  Agitación ultrasónica durante 10 minutos en propanol absoluto,  $(\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3)$ , a temperatura ambiente.

$\odot$  Secado del trozo con gas  $\text{N}_2$  limpio y seco.

$\odot$  Limpieza por radiación UV durante 5 minutos.

$\odot$  Limpieza por plasma de hidrógeno (una vez colocados dentro de la cámara) por 5 minutos.

La finalidad de esta limpieza fué que la superficie del silicio cristalino, sobre la cual se depositaron las películas de BN, quedara libre de grasa.

$\odot$  Vidrios corning 7059 (borosilicatos) ultraplano, de dimensiones  $2.5 \times 2.5 \times 0.15$  cm. Estos vidrios fueron sometidos a un régimen de limpieza igual al de los trozos de silicio.

$\odot$  Trozos de NaCl puro crecido en el IFUNAM, de aproximadamente  $1 \times 0.5 \times 0.2$  cm cortados de placas mayores. La regla



para el corte de los trozos era obtener, al menos, una cara lo más plana posible para depositar sobre ella la película de BN.

⊙ Placas circulares de KBr y KCl de 1.3 cm. de diámetro y 0.25 cm de grosor, comprados a la empresa Janos Technology Inc. Esta empresa garantiza la pureza de los cristales y que las caras son planas. Asimismo, la empresa las envía en bolsas de plástico selladas con un antihumedeciente dentro.

Cabe señalar que las placas de NaCl, KBr y KCl carecieron de un régimen metódico de limpieza, conformándonos con un manejo sumamente cuidadoso de éstas. Esto se debió a su solubilidad en varios líquidos y a que la radiación UV provoca en ellos centros de color (20,22).

#### Gases precursores.

Como se dijo anteriormente, los gases precursores fueron  $\text{BF}_3$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$ . La pureza de éstos, garantizada por la compañía a la que se adquiere (Matheson- $\text{BF}_3$  y Linde- $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) es: para  $\text{BF}_3$  del 99.5 % y para  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$  del 99.999 %. El flujo total, es decir, el flujo de la mezcla  $\text{BF}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2$  en la cámara se mantuvo constante en 105 SCCM; los flujos individuales se variaron proporcionalmente.

Dentro de la cámara, la reacción esperada es la siguiente,



Los flujos de  $\text{BF}_3$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$  se muestran en la Tabla 3.1.

#### Presión, temperatura, tiempo de depósito.

Previo a los depósitos, la presión base de la cámara fué de  $2 \times 10^{-5}$  T. Durante el depósito: su variación, la presión y la temperatura del sustrato fueron variados en los rangos cuyos valores se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Condiciones de depósito.

Parámetro	Valores utilizados
Tiempo de depósito	30, 60, 90, 120 y 180 minutos.
Temperatura de sustrato	200, 300, 400, 500 y 600 °C.
Presión	300, 600, 1200, 1800, 2000, 5000 y 10000 miliTorr.
Potencia	30, 60, 90 y 120 Watts.
Flujos de gases *	
Gas	SCCM
BF <sub>3</sub>	5
N <sub>2</sub>	10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90
H <sub>2</sub>	90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 10

\* El flujo total de los gases dentro de la cámara fue siempre de 105 SCCM.

### 3.4 Equipo utilizado para el análisis y evaluación estructural de las películas de BN.

#### 3.4.1 IR, Espectroscopía en infrarrojo (35).

Las medidas de transmitancia IR fueron hechas con un espectrofotómetro de transformada de Fourier (FT-IR) marca Nicolet, mod. 205, que opera en el rango de los números de onda de 400 a 4500  $\text{cm}^{-1}$  con un límite de detección mejor que 0.1 % T del nivel de ruido en la región espectral de interés. La resolución en número de onda es de 4  $\text{cm}^{-1}$ , la velocidad de barrido del espejo móvil del interferómetro de Michelson es de 0.032  $\text{cm}/\text{seg}$  y el sistema toma 60 barridos por minuto. Todos los espectros de transmisión se obtuvieron de las películas depositadas sobre silicio y NaCl, tomando como base un sustrato del mismo tipo sin película. Esto es, del espectro de transmisión

de un sustrato con película de BN se restó el espectro de transmisión de un sustrato sin película, corrigiéndose de este modo la absorción del sustrato. Antes de tomar los espectros, el equipo se calibró tomando el espectro de transmisión de una película patrón que incluye el fabricante para este fin.

#### 3.4.2 UV, Espectroscopía en ultravioleta 366.

Las medidas de transmitancia UV fueron hechas con un espectrofotómetro marca Shimadzu, mod. UV200 (P/N204-03900) que opera en el rango de longitudes de onda de 190 a 900 nm, con límite de detección de 0.1% T en la región espectral de interés y una resolución 0.1 nm. Todos los espectros UV se obtuvieron de las películas depositadas sobre NaCl y, al igual que en IR se toma como base un sustrato del mismo tipo además de calibrar el equipo con una película patrón, también suministrada por el fabricante.

#### 3.4.3 Difracción de Rayos X 1971.

El análisis por rayos X fue realizado en un difractómetro de rayos-X marca Siemens, mod. D3000 alimentado con 220 V (trifásica). Los rayos-X producidos son los característicos de la radiación  $\text{CuK}\alpha_2$ , considerándose la longitud de onda promedio  $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1.54178 \text{ \AA}$ . El método utilizado es el de difracción de polvos, colocando la película en el plano de trabajo del difractómetro como si fuera un polvo. Las condiciones de difracción fueron las siguientes: colimadores, para el cañón de rayos-X 2 mm, para el detector 0.2 mm y 0.5 mm;  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $70^\circ$ ; tiempo de paso 1 seg.; paso angular  $0.1^\circ$ ; rotación 15 RPM; temperatura ambiente. El voltaje aplicado (acelerador del tubo) fué de 30 KV y la corriente de electrones sobre el blanco de Cu fué de 20 mA.

#### 3.4.5 AES, Espectroscopía Auger (25).

El análisis superficial y de concentración de elementos en las películas de BN se realizó con una microsonda Auger (de barrido) marca Perkin-Elmer, mod. PHI-DES equipado para AES con un espejo analizador cilíndrico de un solo paso CMA (cylindrical mirror analyzer) y microscopía electrónica de barrido. La presión base fue de  $2 \times 10^{-10}$  Torr. La adquisición de datos y su análisis se realizó mediante un sistema computarizado establecido por el fabricante. El diámetro del haz electrónico fue de 100 nm y el área barrida de  $10 \times 10 \mu\text{m}$ , aproximadamente. La energía del haz fue de 3 KeV con una corriente de 100 nA. Los electrones Auger fueron detectados con un CMA, con una resolución de energía de 0.5 % y fue digitalizado en el modo E\*NCED (25). El análisis del perfil (concentración) de elementos se hizo después de erosionar las películas durante 20 minutos con iones de  $\text{Ar}^+$  de 2 kV. La velocidad de erosión bajo estas condiciones es de aproximadamente  $90 \pm 20 \text{ \AA}/\text{min}$ , por comparación con otras muestras. Una de las técnicas utilizadas para obtener las concentraciones de los elementos en las películas requiere la altura pico-a-pico de ciertos elementos en el espectro, dividido por su sensibilidad Auger y a su vez, dividido por la contribución correspondiente de todos los elementos mostrados en el espectro (ec. 2.5.1).

#### 3.4.5 Microscopía electrónica (30).

Las películas fueron examinadas por microscopía electrónica usando un microscopio electrónico de barrido JEOL-100. Para evitar que las muestras se cargaran eléctricamente, se depositó una película de oro sobre éstas.

#### 3.4.6 Análisis por RBS y ERDA (30)

Para los diferentes análisis por técnicas de origen nuclear se utilizó un acelerador de partículas Van de Graff de 5.5 Mev. Para retrodispersión de Rutherford (RBS) los protones fueron

acelerados por un potencial de 2.0 MV; los datos se obtuvieron mediante un detector de partículas de estado sólido. El programa RUMP (40) se utilizó sobre una gráfica apropiada de los datos experimentales. El perfil de hidrógeno se obtuvo utilizando espectrometría de dispersión frontal (ERDA) usando la reacción  $H(\alpha, p)^4He$  (41). Al bombardear la muestra con partículas alfa aceleradas por un potencial de 2.8 MV, los protones dispersados frontalmente son recogidos por un detector de estado sólido después de pasar a través de una película mylar de 11  $\mu m$  de espesor, la cual actúa como un filtro para las partículas alfa.

#### 3.4.7 Elipsometría (42).

El espesor y el índice de refracción de las películas fueron determinados por la técnica de elipsometría descrita en la sección 2.9. En este caso se utilizó un elipsómetro manual de ángulo variable marca Gaertner, mod. L117 que utiliza como fuente de luz un láser de helio-neón con un haz de 1mm de diámetro, longitud de onda de 6328 Å y con una potencia aproximada de 1 mW. Los tambores que permiten rotar el analizador y el polarizador de este elipsómetro están graduados para medir ángulos desde  $0^{\circ}$  hasta  $360^{\circ}$  con intervalos de  $1^{\circ}$ ; además, tienen una escala Vernier que permite medir hasta décimas de grado ( $0.1^{\circ}$ ). El ángulo de incidencia utilizado fue de  $70^{\circ}$ . Los valores tanto del índice de refracción como del espesor de las películas fueron calculados tomando lecturas de ángulos para el analizador y el polarizador iniciales y finales  $A_1$ ,  $P_1$  y  $A_2$ ,  $P_2$  respectivamente (para las cuales ocurre extinción del haz reflejado) e introduciendo estos valores al programa específico Oxido-Nitruro modelo LSP de la misma marca. Este programa calcula los ángulos  $\psi$  y  $\Delta$  en base a las ecuaciones 2.9.10 y 2.9.11; calcula el espesor y el índice de refracción con base a la ecuación 2.9.7 minimizando el error en  $\psi$  y  $\Delta$ . Todas las medidas fueron tomadas para películas depositadas sobre silicio cristalino y vidrio 7059. Para sustratos de silicio, los valores del índice de refracción  $N_0$  y el coeficiente de extinción  $K_0$  fueron 3.850 y

-0.02 respectivamente. Para el vidrio 7059 el valor del  $N_s$  fué el valor del índice de refracción dado por el fabricante (Corning) 1.54, el valor del  $K_e$  fué de  $-0.005$ .

La precisión especificada por Gaertner en la medida de espesores mediante este equipo es de  $\pm 0.5 \text{ \AA}$  hasta  $10 \text{ \AA}$ , sobre el rango total de medidas. En cuanto al índice de refracción la precisión esta sujeta a factores tales como medidas en regiones diferentes de la película y cambios reales de la película causados por factores ambientales externos como humedad o temperatura. Sin embargo, cabe mencionar que la precisión y la reproducibilidad de las medidas en las películas son excelentes entre distintos operarios cuando la muestra no es movida y el instrumento no es alterado.

## CAPITULO CUATRO

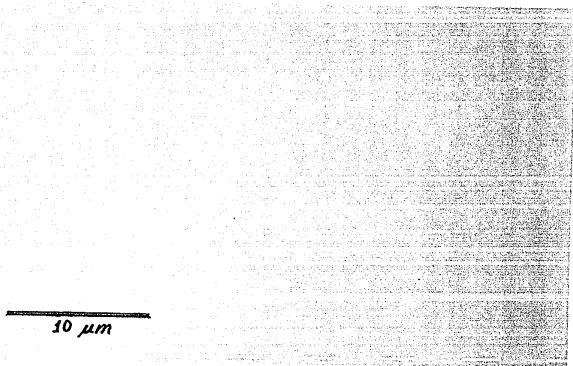
### RESULTADOS.

#### 4.1 Estructura y composición.

Las películas obtenidas fueron generalmente poco rugosas y uniformes con algunos agujerillos dispersos, como puede verse en la Fig.4.1. Sin embargo, algunas películas presentan esfuerzos internos (internal stress) considerables que provocan grietas y, posteriormente, el levantamiento de la película de la superficie del sustrato, especialmente para aquellas muestras preparadas a altas presiones. Fig.4.2. Las grietas fueron más notables en las muestras sobre los sustratos alcalino-haluros. Las películas se forman por partículas de tamaño nanométrico, como se observa en la Fig.4.3. El tamaño de las películas varía muy poco con diferentes condiciones de preparación.

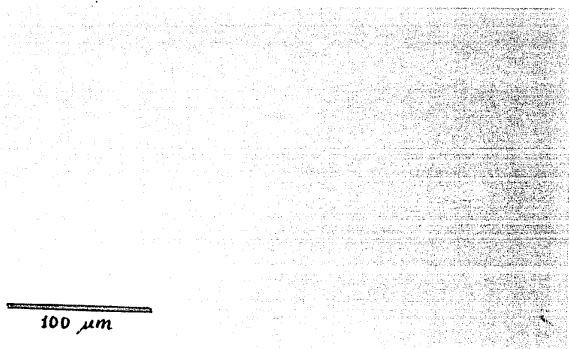
Las muestras depositadas sobre sustratos cristalinos dan un patrón de difracción de rayos-x el cual incluye los picos del sustrato, pero también un pico como el que se muestra en la Fig.4.4 que corresponde a una fase cúbica (41) o a una estructura del tipo de la wurzita (42), ambas conteniendo enlaces  $sp^3$ . En las muestras depositadas sobre haluros alcalinos, se detectan también estructuras de hidrogeno y fluor. Esto probablemente se deba a las reacciones inducidas por ácido fluorhídrico sobre tales sustratos.

La Fig.4.5 muestra un ejemplo de espectro RBS de una muestra de BN depositada sobre un sustrato de KBr. La concentración elemental se muestra en la Fig.4.6. Los bordes del espectro no son abruptos y hay una cantidad considerable de fluor sobre todo en la capa interfacial sustrato-película, sugiriendo la existencia de fases mixtas conteniendo fluor; dichas fases podrían ser las responsables de los picos mencionados en el último párrafo. El espesor total de las películas y su interfase fué determinado en 2350 Å, mientras que el espesor, medido por elipsometría, de una muestra preparada en la misma corrida sobre



*Fig. 4.1 Microfotografía electrónica de una película de Nitruro de Boro depositada sobre silicio [100], se observa una superficie suave pero con algunos agujerillos presentes.*





*Fig.4.2 Microfotografía electrónica mostrando como el esfuerzo interno se presenta en las muestras preparadas a altas presiones, está corresponde a un depósito con una presión de  $5 \times 10^3$  Torr.*

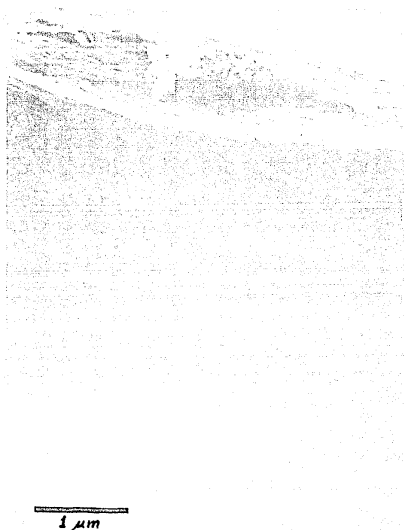


Fig.4.3 Vista lateral de una muestra delgada de BN depositada sobre silicio. Se observan cristales de tamaño nanométrico, nótese el levantamiento de la película. Los esfuerzos (stress) pueden ser los responsables de la grieta central.

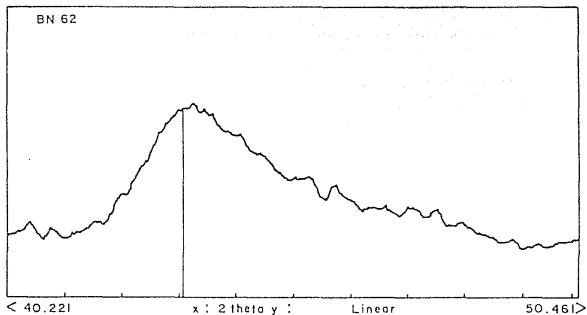


Fig. 4.4 Detalle de un patrón de difracción de rayos X típico de una película de BN depositada sobre silicio. La línea delgada indica la posición del nitruro de boro cúbico; sin embargo, un espectro similar se ha simulado considerando, predominantemente, una red de wurzita tipo BN.

NaCl fué de 1300 Å (el espesor determinado por elipsometría y por análisis RBS difieren en un 10 % en todas las muestras depositadas sobre c-Si).

En la Fig. 4.7 se muestra otro espectro RBS. éste se obtuvo de una muestra preparada sobre Si-c. Aunque el pico del nitrógeno es más pronunciado que el correspondiente al boro, no está bien definido y, por lo tanto, no fué posible realizar un análisis cuantitativo exacto. Desafortunadamente este fué el caso para todas las muestras examinadas con esta técnica.

La Fig. 4.8 es una gráfica que presenta el perfil del hidrógeno de algunas muestras de BN depositadas sobre silicio. El Area bajo la curva es proporcional al contenido de hidrógeno; como puede observarse, el contenido relativo varía con la razón de gas  $H_2/N_2$ .

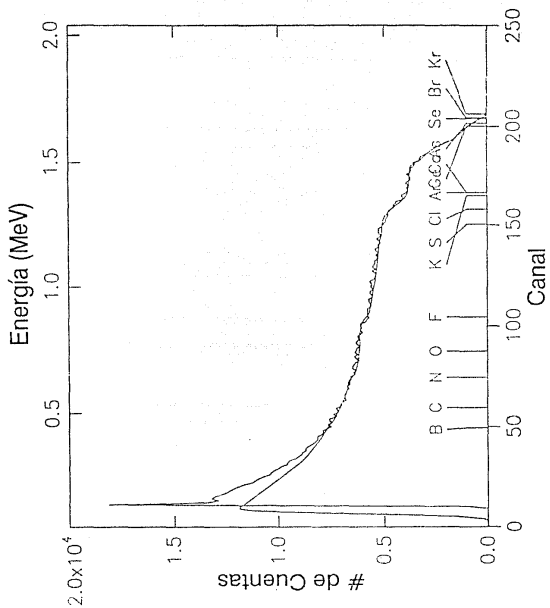


Fig.4.5 Espectro KBr de una muestra preparada sobre KBr. La línea suave indica la simulación. Se presentan las posiciones de varios elementos, nótese que el espectro comienza en una posición cercana al Br, indicando que algunos bromuros se expusieron directamente al haz iónico.

ESTO DEBE DE SER  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

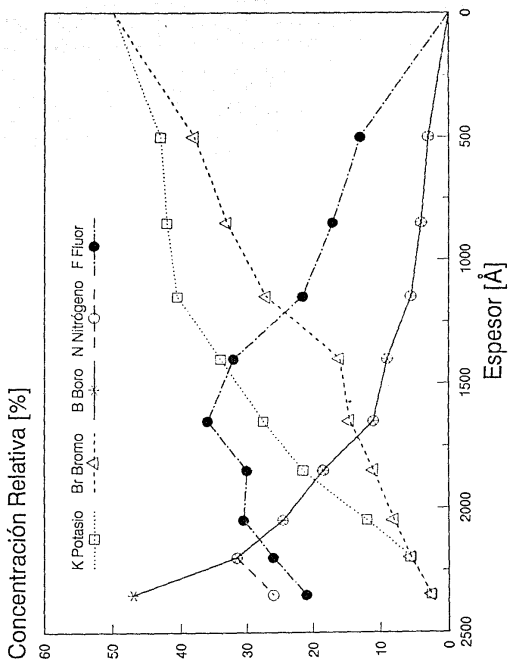


Fig. 4.6 Concentración relativa de elementos correspondientes al espectro previo. Éstas fueron calculadas usando el programa RUMF.

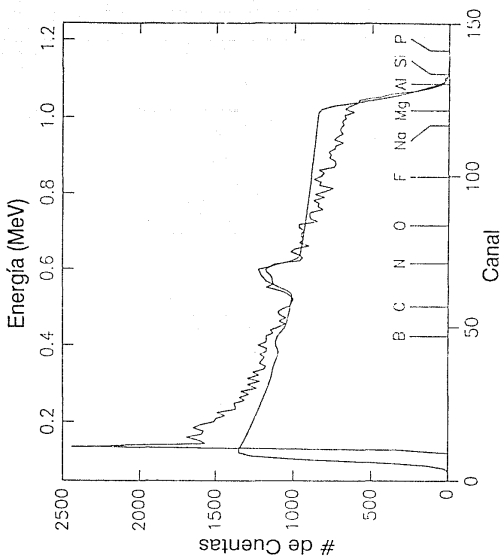


Fig. 4.7 Espectro RBS de una muestra de BN depositada sobre Si-c. La simulación se realiza considerando una doble capa de BN: la primera con 30 % boro, 70 % nitrógeno y 600 Å de espesor; la segunda con 50 % boro, 50 % nitrógeno y 500 Å de espesor. Se presentan varias posiciones de elementos. Nótese que en la pequeña señal producida por el boro, la simulación del pico es tan grande como el nivel de ruido, haciendo imposible calcular el contenido de boro.

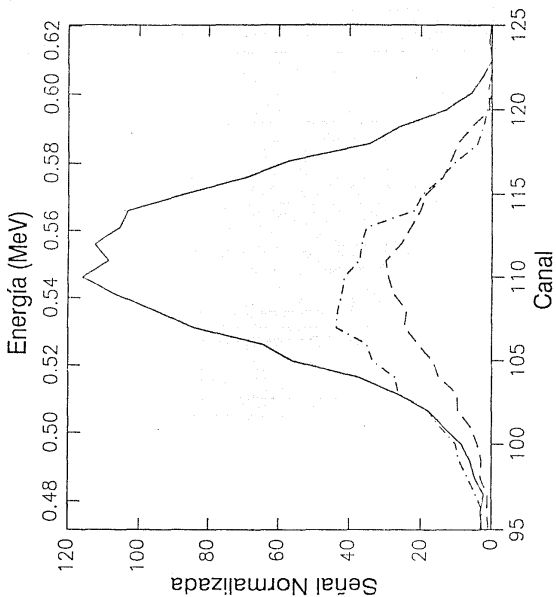


Fig. 4.8 Espectro de análisis por detección de partículas dispersadas frontalmente, ERDA, de diferentes muestras de BN preparadas con diferentes razones de gas  $H_2/H_2$ : 7/1 línea continua, 1/1 línea punto-segmentada y 1/3 línea segmentada. El área bajo los picos es proporcional al contenido de hidrógeno. Normalizando el área al pico más grande, las áreas relativas son: 1, 0.37 y 0.26 respectivamente. Todas las muestras fueron preparadas a 1.8 T.

En la Fig. 4.9 se presenta un espectro AES de una muestra de BN. Como puede observarse, además de boro y nitrógeno se tiene carbón y oxígeno, los cuales se consideran como impurezas de la película. Las concentraciones porcentuales que se indican se calculan con la ecuación 2.5.1.

El espectro infrarrojo de una muestra de BN depositada sobre NaCl se muestra en la Fig. 4.10. Se observa un gran pico a  $1067 \text{ cm}^{-1}$  asociado a una simetría cúbica (43) junto con otros a  $1376$  y  $800 \text{ cm}^{-1}$  asociados a una simetría hexagonal (43). De este espectro se calculó la razón c-BN/h-BN siguiendo el método usado por Saitoh y coautores en la referencia 43.

#### 4.2 Tasa de depósito.

La Fig. 4.11 muestra que un incremento en la temperatura aumenta la tasa de depósito de las películas. Puede observarse que la variación en la tasa de depósito es la misma para los sustratos de vidrio 7059 y silicio, pero la tasa sobre silicio es aproximadamente 10 % más alta que sobre vidrio.

La Fig. 4.12 muestra la relación entre la tasa de depósito y la potencia disipada en el plasma; la forma es típica de un proceso de crecimiento limitado, es decir, la tasa de depósito se satura alrededor de cierta potencia del plasma (40). Por el contrario, observamos que a 60 W la tasa de depósito sobre silicio es más alta que sobre vidrio 7059; sin embargo, a 30 y 120 W las tasas son aproximadamente iguales.

#### 4.3 Propiedades ópticas.

El índice de refracción y la tasa de depósito son graficadas contra la razón  $H_z/N_z$  en la Fig. 4.13. El segundo parámetro varía en forma logarítmica para las dos curvas, las cuales son dibujadas por mínimos cuadrados de acuerdo a la relación

$$D_r = D_0 - A \cdot \ln R \quad (4.3.1)$$

donde  $D_r$  es la tasa de depósito,  $R$  es la razón  $H_z/N_z$  y  $A$  y  $D_0$  son



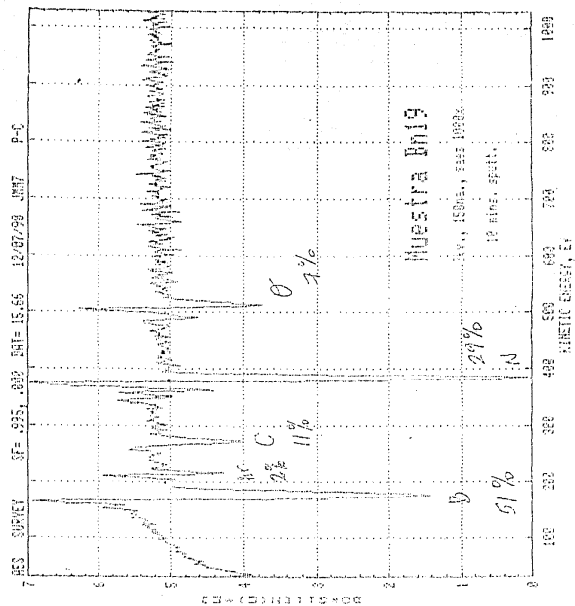


Fig. 4.9 Espectro AES de una película delgada de Nitruro de Boro contaminada con carbón y oxígeno. El pico del argón se debe a que la muestra se erosionó con iones de este elemento. Las concentraciones se obtienen de acuerdo a la ecuación 2.5.1.

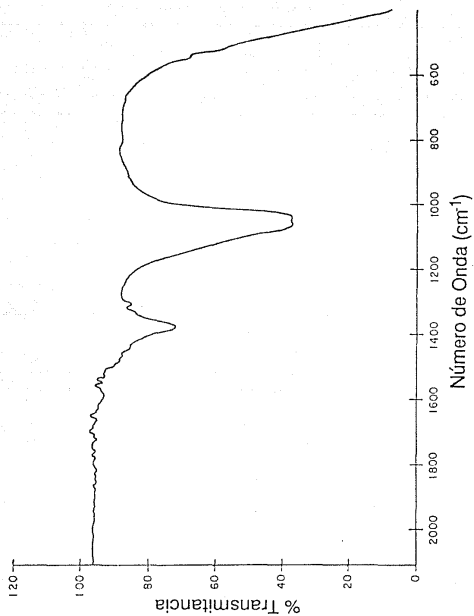


Fig.4.10 Espectro IR de una muestra de BN depositada sobre NaCl usando la razón de gas H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, 3/1. El pico a 1067 cm<sup>-1</sup> asociado a un modo vibracional cúbico, es mas grande que el pico a 1370 cm<sup>-1</sup> asociado al modo vibracional (en plano) del BN hexagonal.

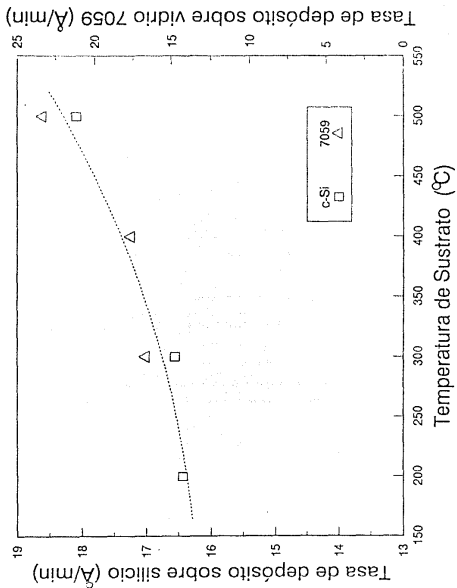


Fig.4.11 Tasa de depósito sobre silicio cristalino y vidrio corning 7059 como función de la temperatura del sustrato. Los otros parámetros de depósito fueron: potencia del plasma, 60 W; flujo  $BF_3$ , 5 SCCM; flujo  $N_2$ , 90 SCCM; flujo  $N_2$ , 10 SCCM; presión 600 mT.

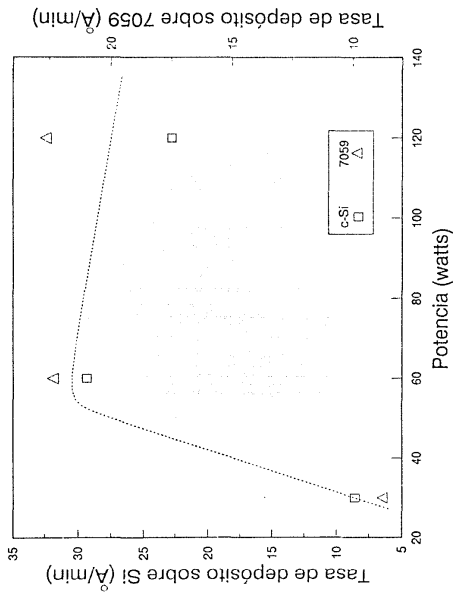


Fig.4.12 Tasa de depósito de muestras de BN sobre silicio cristalino y vidrio corning 7059 como función de la potencia disipada en el plasma. Los otros parámetros de depósito fueron: temperatura de sustrato, 300 °C; flujo BF<sub>3</sub>, 5 SCCH; flujo N<sub>2</sub>, 90 SCCH; flujo H<sub>2</sub>, 10 SCCH; presión 600 mT.

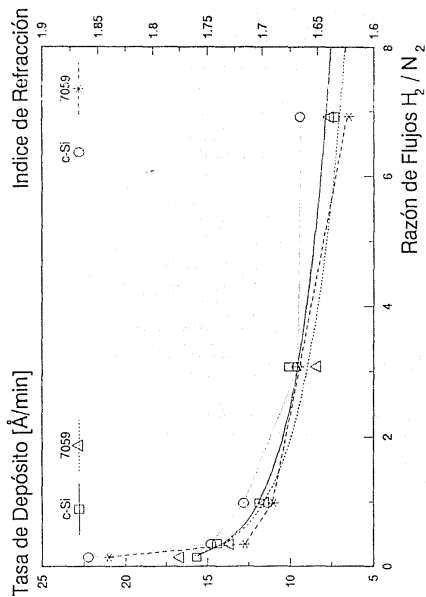


Fig. 4.13 Índice de refracción y tasa de depósito en función de la razón de gas H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Las curvas respectivas a la tasa de depósito se ajustaron de acuerdo a la ecuación 4.3.1. Ambos parámetros tienen un comportamiento similar. Todas las muestras fueron preparadas a 1,8 T.

constantes. El índice de refracción muestra un comportamiento similar para las películas depositadas sobre vidrio y silicio.

Cuando la presión de gas se incrementa, la tasa de depósito disminuye para las muestras preparadas sobre Si-c y vidrio 7059. Sin embargo, el índice de refracción de las películas depositadas en el segundo material no es afectado significativamente (Fig. 4.14). Como se dijo anteriormente, las muestras preparadas a altas presiones se agrietan o despegan del sustrato después de exponerlas al aire; desafortunadamente, las depositadas a 10 T lo hicieron tan rápidamente que fué imposible determinar de manera confiable su espesor e índice de refracción.

La Fig. 4.15 muestra la variación del índice de refracción y la banda óptica de muestras sobre silicio y NaCl, como función de la temperatura, respectivamente. Cuando la temperatura se incrementa también lo hace el índice de refracción, contrariamente a la banda óptica.

Uniendo resultados de composición y propiedades ópticas, la Fig. 4.16 presenta la variación de la razón boro-nitrógeno y la banda óptica como función de los flujos de hidrógeno y nitrógeno. La razón atómica boro a nitrógeno aparentemente alcanza un mínimo para el valor de la razón  $H_2$  a  $N_2$  de 50 SCCM.

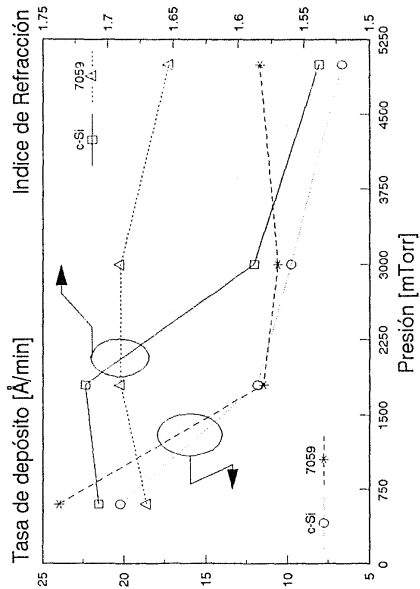


Fig.4.14 Índice de refracción y tasa de depósito como función de la presión de gas. Para las muestras preparadas sobre sustratos c-Si ambos parámetros disminuyen cuando la presión aumenta, pero el índice de refracción de las muestras depositadas sobre vidrio 7059 no es afectado significativamente.

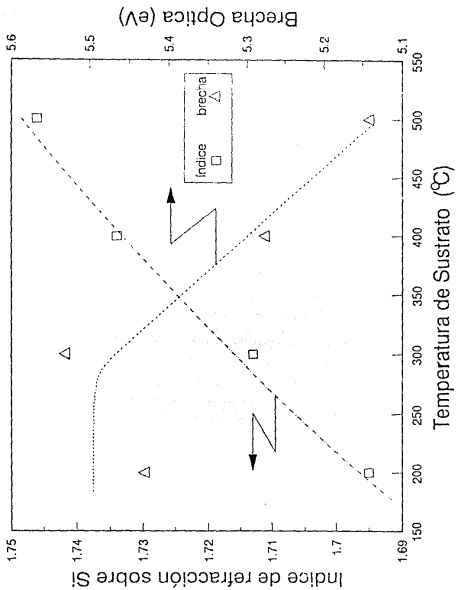


Fig.4.15 Índice de refracción (medido en películas depositadas sobre c-Si) y brecha óptica (medida en películas depositadas sobre NaCl) como función de la temperatura de sustrato. Los otros parámetros de depósito fueron: potencia plasma, 60 W; flujo BFa, 5 SCCM; Flujo Nz, 90 SCCM; flujo Hz, 10 SCCM; presión, 600 mT.



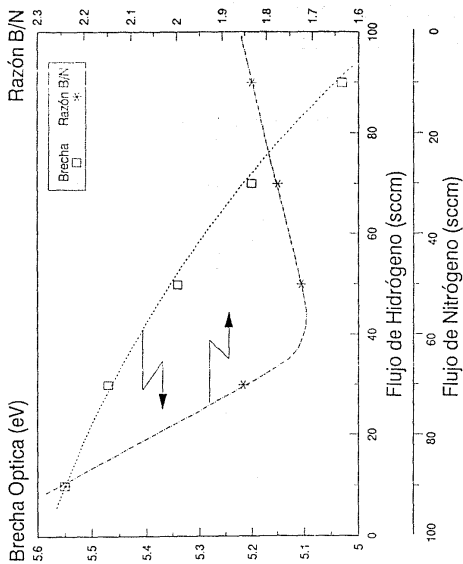


Fig. 4.16 Variación de la banda óptica y la razón B/N como función de los flujos de  $H_2$  y  $N_2$ . Los datos de la banda óptica se obtuvieron del espectro de absorción UV de algunas muestras. Las razones B/N se obtuvieron por análisis AES (Auger electron spectroscopy). Los otros parámetros de depósito fueron: potencia plasma, 60 W; temperatura sustrato, 300 °C; flujo  $BF_3$ , 6 SCCM; presión, 600 mT.

## CAPITULO CINCO

### DISCUSION DE RESULTADOS.

Las muestras preparadas de BN parecen ser una mezcla de cristales de dimensiones en decenas de nanómetros, con hidrógeno incorporado en la matriz. El contenido de hidrógeno parece incrementarse cuando la razón  $H_2/N_2$  se incrementa en el plasma, lo cual explica por qué el índice de refracción disminuye, puesto que al incorporarse una gran cantidad de hidrógeno en la red atómica se reduce la densidad de la película. Sin embargo, este efecto puede deberse a un cambio estructural que reduce el índice de refracción; índices de refracción más pequeños se han reportado para nitruro de boro cúbico (40). Los resultados obtenidos muestran que cuando la razón  $H_2/N_2$  fue incrementada, la altura efectiva del pico del difractograma de rayos-x a  $43.8^\circ$  (definida como la altura del pico dividida por el volumen de la muestra examinada) también se incrementó; cabe señalar que el ángulo de  $43.8^\circ$  en el difractograma corresponde a una fase cúbica del BN. Este hecho probablemente no se debe a una orientación preferencial, sino a un incremento en dicha fase cúbica. Considerando la razón entre los picos de IR a  $1007$  y  $1370\text{ cm}^{-1}$  (esto es, la razón fase cúbica a fase hexagonal (40)), también se observa un incremento con la razón  $H_2/N_2$ , como se muestra en la Fig. 5.1. Por consiguiente, esto sugiere que el crecimiento de BN cúbico es impulsado por altas concentraciones de hidrógeno en el plasma. Un efecto similar ha sido reportado por Saitoh y Yarbrough (40), aunque el pico de la fase cúbica en su material se encuentra alrededor de los  $1080\text{ cm}^{-1}$ .

Como puede observarse en la Fig. 4.14, el índice de refracción de las películas sobre silicio disminuye cuando la presión se aumenta, pero no se observa un cambio significativo para las muestras sobre vidrio 7059. Esta diferencia puede deberse al hecho de que las muestras preparadas sobre vidrio son

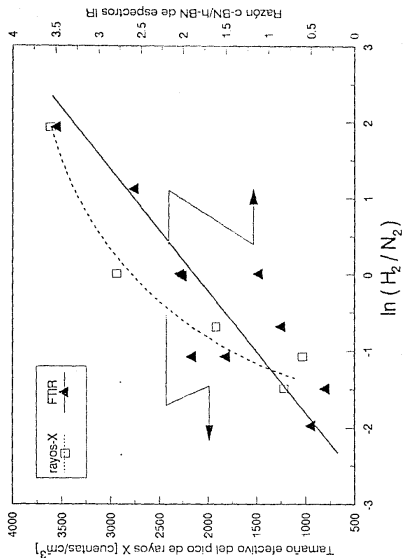


Fig.5.1 Gráfica de la altura efectiva del pico cúbico del difractograma de rayos-x y la razón c-BN/h-BN (determinada mediante los picos de los espectros IR) como función del logaritmo natural de la razón  $H_2/N_2$ . Las líneas se ajustan guiándonos por la vista. La forma del eje X se utiliza solo por claridad, para producir una mayor separación horizontal.

amorfas (47); por lo tanto, ya que la estructura no varía, el índice de refracción no es afectado apreciablemente. La razón entre los picos IR a 1067 y 1370  $\text{cm}^{-1}$  se incrementa con la presión, al menos en las películas depositadas sobre cloruro de sodio, sugiriendo que verdaderamente una mayor cantidad de fase cúbica reduce el índice de refracción de las películas de BN. Los resultados de rayos-x dados anteriormente confirman esta relación. Saitoh y Yarbrough reportan una relación similar entre la presión y la altura de los picos IR, aunque ellos utilizan presiones más altas en la preparación y fuentes diferentes para el boro y el nitrógeno (48).

Los hechos arriba mencionados indican que cuando el nitruro de boro es preparado por métodos asistidos por plasma, el crecimiento de fase cúbica predominante es generado por la presencia de hidrógeno y alta presión, posiblemente debido al ataque, vía bombardeo iónico y/o reacciones químicas, para el cual las fases hexagonales y amorfas tienen menor resistencia.

La relación de los picos en el infrarrojo es menor en las muestras depositadas en el c-Si que en las producidas sobre los cristales haluro alcalinos, los cuales tienen una estructura cúbica distinta. Tal estructura probablemente promueva el crecimiento epitaxial de la fase cúbica del BN.

Desafortunadamente el análisis de composición realizado por RBS no fué muy exacto debido a la pequeña señal proveniente del boro, la cual es además "apantallada" por la dispersión de fondo cuando la película es depositada sobre un sustrato cuyos componentes tienen un número atómico grande. Ya que las muestras obtenidas se agrietan fácilmente, ha sido imposible hasta ahora analizar una película de BN de manera aislada.

De las microfotografías electrónicas ha sido posible determinar que después de haber tomado los espectros RBS a las películas sobre los sustratos haluro-alcalinos, éstas presentan grietas que previamente no tenían. Esto indica que el bombardeo iónico aumenta los esfuerzos (stress) en las películas, lo cual produce una señal RBS proveniente del sustrato mismo que puede tomarse como una señal espuria de potasio y bromo confundándose con las señales provenientes de la película. Sin embargo, el

análisis EBE establece que el flúor ataca los sustratos de KBr, desplazando los átomos de bromo. Esta es la causa por la cual, en la interfase, la cantidad de potasio es siempre mayor que la de bromo, como lo indica la Fig.4.6. Si el espectro fuera solamente la suma de las contribuciones de los sustratos (expuestos) y la película de EN, la razón K/Br permanecería constante.

En cuanto a la tasa de depósito, las relaciones mostradas en las Figs. 4.11 y 4.12 nos indican que el crecimiento de la película es más una reacción superficial que una reacción de fase en el gas y que este proceso es probablemente controlado por las polarizaciones inducidas sustrato-plasma.

## CONCLUSIONES

Se han producido películas delgadas de Nitruro de Boro, conteniendo una fase cúbica, a partir de la nueva mezcla de gases Trifluoruro de Boro (BFA), Hidrogeno (H<sub>2</sub>) y Nitrógeno (N<sub>2</sub>), utilizando la técnica PECVD a baja temperatura.

La existencia de la estructura cubica no solamente depende de los parámetros de depósito, sino también de la estructura del sustrato.

La tasa de depósito de las películas es una función de la temperatura del sustrato y de la potencia disipada en el plasma, se comporta de una manera similar a la normalmente encontrada para los procesos PECVD. Se requiere de estudios adicionales para dilucidar si un material predominantemente cúbico puede ser preparado usando el presente método.

Similarmente, las propiedades ópticas de las películas, dependen de los parámetros de depósito así como de la concentración de impurezas. Se observa que la presión del gas y la razón de gas H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> tienen un efecto relevante sobre las siguientes características de las películas:

a) El índice de refracción de las películas depositadas sobre Silicio cristalino disminuye cuando la presión y la razón H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> se incrementan.

b) La razón entre los picos de absorción IR a 1067 y 1370 cm<sup>-1</sup> se incrementa con la presión y la razón de gas H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> presentes en el plasma.

Se atribuyen estos hechos al plasma y a los procesos químicos que promueven la formación de una fase cúbica y a la incorporación de hidrógeno en las muestras. Los esfuerzos internos (internal stress) son la causa de que las muestras se agrieten, planteando grandes dificultades para realizar el análisis por RBS. Asimismo, su baja sensibilidad para átomos ligeros provoca que las muestras de BN depositadas sobre sustratos con un número atómico grande sean extremadamente difíciles de analizar, desde un punto de vista cuantitativo.

APENDICE A

SECCION EFICAZ DE DISPERSION Y PARAMETRO DE IMPACTO

La identidad de los átomos del blanco se establece por la energía de la partícula dispersada después de la colisión elástica. El número  $N_s$  de átomos en el blanco por unidad de área se determina por la probabilidad de una colisión entre las partículas incidentes y los átomos del blanco, medidos por el número total  $N_i$  de partículas detectadas para un número dado  $Q$  de partículas incidentes sobre el blanco en la geometría mostrada en la Fig. A.1. La relación entre el número de átomos  $N_s$  y las partículas detectadas está dada por la sección eficaz de dispersión. Para un blanco delgado de espesor  $t$  con  $N$ -átomos/cm<sup>2</sup>,  $N_s = Nt$ .

La sección eficaz de dispersión diferencial,  $d\sigma/d\Omega$ , de un átomo blanco para dispersar una partícula incidente a través de un ángulo  $\theta$  dentro de un ángulo sólido diferencial  $d\Omega$ , centrado alrededor de  $\theta$ , está dada por

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} \cdot N_s = \frac{\text{Número de partículas dispersadas en } d\Omega}{\text{Número total de partículas incidentes}} \quad (\text{A.1})$$

En la espectrometría de retrodispersión, el ángulo sólido de detección  $\Omega$  es pequeño ( $10^{-2}$  estereoradianes o menos) así que se define el promedio de la sección eficaz de dispersión,  $\alpha(\theta)$ , como

$$\alpha(\theta) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot d\Omega \quad (\text{A.2})$$

donde  $\alpha(\theta)$  es llamada comunmente la sección eficaz de dispersión. Para un pequeño detector de área  $A$  a una distancia  $l$  del blanco,

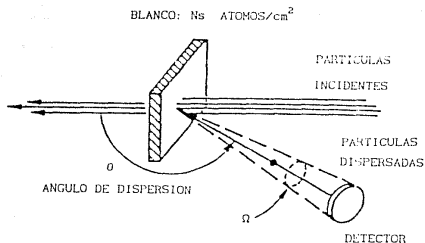


Fig. A.1 Esquemática simplificada de un experimento de dispersión para demostrar el concepto de sección eficaz de dispersión. Solamente se cuentan las partículas que son dispersadas dentro del ángulo sólido  $\Omega$  subtendido por el detector.

el ángulo sólido está dado por  $A/l^2$  en estereoradianes.

Para la geometría de la Fig. A.1, el número  $N_s$  de átomos del blanco/cm<sup>2</sup> depende de la producción,  $Y$ , y el número de partículas detectadas (idealmente, 100 % de eficiencia del detector que subtende el ángulo sólido  $\Omega$ ) por

$$Y = Q_D = \sigma(\theta) \cdot \Omega \cdot Q \cdot N_s \quad (A.3)$$

donde  $Q$  es el número total de partículas incidentes. El valor de  $Q$  es determinado por el tiempo de integración de la corriente de partículas cargadas incidentes sobre el blanco. De la ec. A.3 también se puede notar que el nombre de "sección eficaz de dispersión" es apropiado ya que  $\sigma(\theta)$  tiene dimensiones de Área.

La sección eficaz de dispersión puede calcularse de la fuerza que actúa durante la colisión entre el proyectil y el átomo blanco. Para la mayoría de los casos en espectrometría de retrodispersión, la mínima distancia de acercamiento durante la colisión cae dentro de la órbita del electrón, así que la fuerza



puede describirse como una repulsión coulombiana no apantallada de dos núcleos cargados positivamente, con cada carga dada por los números atómicos  $Z_1$  y  $Z_2$  del proyectil y el átomo blanco.

**Parámetro de impacto.**

La deflexión de las partículas debida a un cuerpo se trata como la dispersión de partículas por una fuerza central, en la cual la energía cinética de la partícula se conserva. Como se muestra en la Fig. A.2, podemos definir el parámetro de impacto como la distancia perpendicular entre el camino de las partículas incidentes y la línea paralela a través del núcleo blanco. Las partículas incidentes con parámetros de impacto entre  $b$  y  $b+db$  serán dispersadas a ángulos entre  $\theta$  y  $\theta+d\theta$ . Con fuerzas centrales, debe haber una simetría completa alrededor del eje del haz, así que

$$2\pi b \cdot db = -\sigma(\theta) 2\pi \sin\theta \cdot d\theta \quad \text{CA. 4)$$

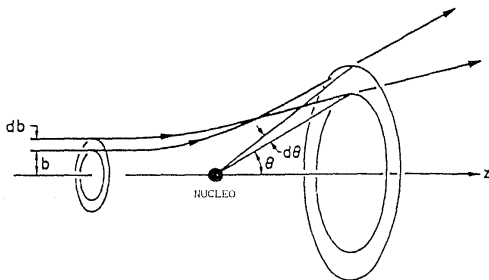


Fig. A.2 Ilustración esquematizando el número de partículas entre  $b$  y  $b+db$  empezando a deflexionarse en una región angular  $2\pi \sin\theta d\theta$ . La sección eficaz es, por definición, la constante proporcional;  $2\pi b db = -\sigma(\theta) 2\pi \sin\theta d\theta$ .

En este caso la sección eficaz de dispersión  $\sigma(\theta)$  relaciona la distribución inicial uniforme de parámetros de impacto con la distribución angular resultante. El signo menos indica que un incremento en el parámetro de impacto resulta en una fuerza menor sobre la partícula, así que hay una disminución en el ángulo de dispersión.

#### Dispersión por una fuerza central.

La sección eficaz de dispersión debido a una fuerza central puede calcularse para pequeñas deflexiones debidas al impulso que la partícula incidente cede al átomo blanco. Conforme la partícula con carga  $Z_1e$  se aproxima al átomo blanco, de carga  $Z_2e$ , experimenta una fuerza repulsiva que provocará que se desvíe de su trayectoria original (Fig. A.50). El valor de la fuerza de Coulomb  $F$  a una distancia  $r$  está dada por

$$F = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r^2} \quad (A.5)$$

Sean  $p_i$  y  $p_f$  los vectores momento inicial y final de la partícula. Como se observa en la Fig. A.4, es evidente que el cambio total en el momento  $\Delta p = p_i - p_f$  es a lo largo del eje  $z'$ . En este cálculo la magnitud del momento no cambia. Considerando el triángulo isósceles que forman  $p_i$  y  $p_f$  y  $\Delta p$ , tenemos

$$\frac{1/2 \Delta p}{M_1 v} = \text{sen} \left( \frac{\theta}{2} \right)$$

o bien

$$\Delta p = 2M_1 v \text{sen} \left( \frac{\theta}{2} \right) \quad (A.6)$$

Escribimos ahora la fuerza de Newton para la partícula,  $F = dp/dt$ , o

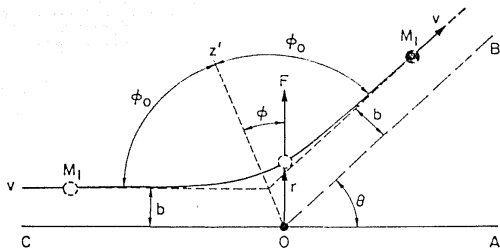


Fig. A.3 Geometría para dispersión de Rutherford. Se asume que el núcleo es una carga puntual situada en el origen. A cualquier distancia  $r$  la partícula experimenta una fuerza de repulsión. La partícula sigue la trayectoria hiperbólica que inicialmente era paralela a la línea OA a una distancia  $b$  para finalmente ser paralela a la línea OB, la cual hace un ángulo  $\theta$  con OA. El ángulo de dispersión  $\theta$  puede relacionarse con el parámetro de impacto por mecánica clásica.

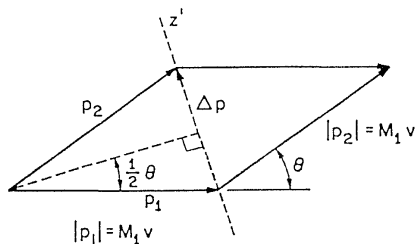


Fig. A.4 Diagrama de momentos para dispersión de Rutherford. Note que  $|p_1| = |p_2|$ , es decir, para dispersión elástica la energía y velocidad del proyectil es la misma antes y después de la colisión.

$$dp = F dt$$

La fuerza  $F$  está dada por la ley de Coulomb y su dirección es radial. Tomando las componentes a lo largo del eje  $z'$  e integrando para obtener  $\Delta p$ , tenemos

$$\Delta p = \int (dp)_{z'} = \int F \cos \phi dt = \int r \cos \phi \frac{dt}{d\phi} d\phi \quad (A.7)$$

donde se ha cambiado la variable de integración  $t$  por el ángulo  $\phi$ . Podemos relacionar  $dt/d\phi$  con el momento angular de la partícula cerca del origen. Puesto que la fuerza es central (es decir, actúa a lo largo de la línea que une a la partícula con el núcleo en el origen), no hay torque en el origen y el momento angular de la partícula se conserva. Inicialmente, el momento angular tiene la magnitud  $Mirv$ . Tiempo después, ésta es  $Mir^2 d\phi / dt$ . La conservación del momento angular nos da

$$Mir^2 \frac{d\phi}{dt} = Mirv$$

o bien

$$\frac{dt}{d\phi} = \frac{r^2}{vb}$$

Substituyendo este resultado y la ecuación A.5 en la ecuación A.6, obtenemos

$$\Delta p = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r^2} \int \cos \phi \frac{r^2}{vb} d\phi = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{vb} \int \cos \phi d\phi$$

o bien

$$\Delta p = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r^2} (\sin \phi_2 - \sin \phi_1) \quad (A.8)$$

De la Fig. A.3,  $\phi_1 = -\phi_0$  y  $\phi_2 = +\phi_0$ , donde  $2\phi_0 + \theta = 180^\circ$ . Entonces

$\text{sen}\phi z = \text{sen}\phi a = 2\text{sen}(90^\circ - \theta/2)$ . Combinando las ecuaciones (A.6) y (A.8), para  $\Delta p$ , obtenemos

$$\Delta p = 2Miv \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{bv} \text{ccos}\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{A.9})$$

Esto nos da una relación entre el parámetro de impacto  $b$  y el ángulo de dispersión:

$$b = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{Miv^2} \text{cot}\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E} \text{cot}\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{A.10})$$

De la ecuación (A.4), la sección eficaz de dispersión puede expresarse como

$$\sigma(\theta) = \frac{-b}{\text{sen}\theta} \frac{dL}{d\theta} \quad (\text{A.11})$$

y de las relaciones geométricas  $\text{sen}\theta = 2\text{sen}(\theta/2)\text{cos}(\theta/2)$  y  $d\text{cot}(\theta/2) = -1/2 d\theta/\text{sen}^2(\theta/2)$ ,

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E}\right) \frac{1}{\text{sen}^4(\theta/2)} \quad (\text{A.12})$$

Esta es la sección eficaz de dispersión derivada originalmente por Rutherford. Los experimentos de Geiger y Marsden en 1911-1913 verificaron la predicción de que el aumento de la dispersión era proporcional a  $(\text{sen}^4 \theta/2)^{-1}$  y a  $E^{-2}$ . Además, encontraron que el número de cargas elementales en el centro del átomo es aproximadamente igual a la mitad del peso atómico. Los experimentos que dieron origen a la visión del átomo como un núcleo cargado positivamente rodeado por electrones orbitándolo se han convertido ahora en importantes técnicas de análisis de materiales.

## APENDICE B

### OBTENCION DE LA ECUACION FUNDAMENTAL DE LA ELIPSOMETRIA.

El efecto de la reflexión sobre el estado de polarización de un haz puede ser descrito de manera conveniente considerando la reflexión de las componentes del campo eléctrico de la onda incidente, paralela y perpendicular al plano de incidencia denotadas por  $E_p(t)$  y  $E_s(t)$  respectivamente. Estas componentes satisfacen las ecuaciones de onda viajera

$$E_p(t) = E_p \exp[i(\omega t - kz + \alpha_p)] \quad (2.9.1)$$

$$E_s(t) = E_s \exp[i(\omega t - kz + \alpha_s)] \quad (2.9.2)$$

donde  $E_p$ ,  $E_s$  son las amplitudes y  $\alpha_p$ ,  $\alpha_s$  las fases correspondientes. El campo eléctrico resultante es el vector suma de  $E_p$  y  $E_s$ . Si la diferencia de fase entre estas componentes ( $\alpha = \alpha_p - \alpha_s$ ) es 0 o  $180^\circ$ , el haz es linealmente polarizado. Todas las otras diferencias de fase resultan en polarización elíptica (29).

Cuando la luz polarizada es reflejada por la muestra, la reflexión de la luz cambia tanto la fase como la amplitud de las componentes de la onda plana (30). Así, las componentes correspondientes de la onda reflejada, denotadas por  $R_p(t)$  y  $R_s(t)$  satisfacen las ecuaciones (2.9.1) y (2.9.2) pero con amplitudes  $R_p$ ,  $R_s$  y fases  $\beta_p$  y  $\beta_s$ . Los coeficientes de reflexión  $\rho_p$  y  $\rho_s$  se definen como:

$$\rho_m = R_m(t)/E_m(t) \quad m = p \text{ ó } s \quad (2.9.3)$$

o explícitamente en términos de las amplitudes y las fases,

$$\rho_m = (R_m/E_m) \exp(i\beta_m - i\alpha_m) \quad m = p \text{ ó } s \quad (2.9.4)$$

las diferencias de fase  $\beta_m - \alpha_m$  no son directamente medibles, pero formando el cociente  $\rho_p/\rho_e$  y arreglando términos se producen cantidades medibles (20) como

$$\rho_p/\rho_e = \frac{R_p/R_e}{E_p/E_e} \exp[i(\beta - \alpha)] \quad (2.9.5)$$

donde  $\beta = \beta_p - \beta_e$  y  $\alpha = \alpha_p - \alpha_e$  son las diferencias de fase entre las componentes p y e antes y después de la reflexión. Definiendo ahora

$$\Delta = \beta - \alpha$$

$$\tan \psi = (R_p/R_e) / (E_p/E_e) \quad (2.9.6)$$

$$\rho = \rho_p/\rho_e$$

la ecuación (2.9.5) se vuelve

$$\rho = \tan \psi e^{i\Delta} \quad (2.9.7)$$

Esta es la ecuación fundamental para determinar las constantes ópticas de una superficie o el índice de refracción y espesor de una película mediante la técnica de elipsometría, como se describe en la sección 2.9.

En el caso en que la luz se refleje sobre la superficie de un sustrato sin película, el coeficiente  $\rho$  de la ecuación (2.9.7) se calcula directamente de las ecuaciones de Fresnel (40). Si la reflexión ocurre sobre un sustrato con una película delgada encima,  $\rho$  se calcula a partir de las expresiones obtenidas por P. Drude en 1890 que incluyen el efecto de las reflexiones múltiples en las interfaces película-ambiente y película sustrato (27,28).

$$\rho_m = \frac{\Gamma_{12m} + \Gamma_{23m} e^{i\Delta}}{1 + \Gamma_{12m} \Gamma_{23m} e^{i\Delta}} \quad m = p, s \quad (2.9.12)$$

donde  $\Gamma_{12m}$  y  $\Gamma_{23m}$  son los coeficientes de reflexión de Fresnel para la interface ambiente-película y película-sustrato respectivamente; dependientes del índice de refracción del ambiente ( $N_1$ ), de la película ( $N_2$ ) y del sustrato ( $N_3$ ), del ángulo de incidencia ambiente-película ( $\phi_1$ ) y del ángulo de incidencia película-sustrato ( $\phi_2$ ). Por ejemplo

$$\Gamma_{12p} = \frac{N_2 \cos \phi_1 - N_1 \cos \phi_2}{N_1 \cos \phi_2 + N_2 \cos \phi_1} \quad (2.9.13)$$

$$\Gamma_{12s} = \frac{N_1 \cos \phi_1 - N_2 \cos \phi_2}{N_1 \cos \phi_1 + N_2 \cos \phi_2} \quad (2.9.14)$$

son los coeficientes de reflexión para las componentes paralela y perpendicular de la interfaz ambiente-película. La Fig. B.1 muestra los parámetros involucrados en todas las expresiones anteriores.

La cantidad  $r$  que aparece en la ecuación (2.9.12) representa

$$r = -4\pi i (b/\lambda) N_2 \cos(\phi_1) \quad (2.9.15)$$

donde  $b$  es el espesor de la película y  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz en el medio ambiente. En general, los índices de refracción son complejos, es decir, tienen una parte real y una parte imaginaria. Así, los índices están dados por  $N_i = n_i + ik_i$  ( $i = 1, 2$  ó  $3$ ); sin embargo, para un medio transparente la parte imaginaria (coeficiente de extinción  $k$ ) es nula y el índice de refracción es simplemente  $N_i = n_i$ .

Existen varios métodos para determinar el espesor de películas sobre sustratos reflejantes por medidas de elipsometría (90). Cuando los índices del sustrato y de la película son conocidos, una manera eficiente de calcular el espesor es resolver las ecuaciones elipsométricas directamente. Sustituyendo las ecuaciones (2.9.12)-(2.9.14) en (2.9.7) y agrupando términos



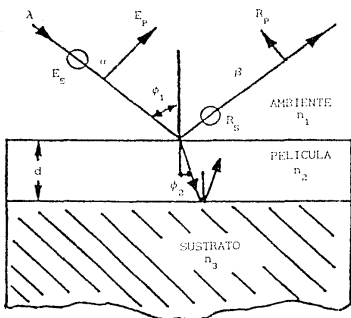


Fig.B.1 Reflexión desde una superficie cubierta por una película delgada transparente.

se obtiene una ecuación cuadrática de la forma

$$C_1(\exp b)^2 + C_2(\exp b) + C_3 = 0 \quad (2.9.16)$$

donde  $C_1$ ,  $C_2$  y  $C_3$  son funciones complejas de los índices de refracción, ángulos de incidencia,  $\Delta$  y  $\psi$ . Para un valor dado de los coeficientes, la ecuación (2.9.16) tiene dos soluciones para  $(\exp b)$  y por lo tanto, de la ecuación (2.9.15) se obtienen dos valores del espesor que pueden ser reales o complejos. En este caso se toma como solución correcta el espesor con menor parte imaginaria; la parte real se toma como el espesor  $b$  de la película y la parte imaginaria  $b_i$  es tomada como una medida relativa del error por.

Luego, la parte real  $b$  se usa para calcular  $\Delta$  y  $\psi$  mediante las ecuaciones (2.9.7) y (2.9.12) a (2.9.15). Como la parte imaginaria se ha eliminado, esos valores diferirán de los ángulos medidos experimentalmente por cantidades  $\delta\Delta$  y  $\delta\psi$ , de manera que  $b_i$ ,  $\delta\Delta$  y  $\delta\psi$  deben de estar dentro de los límites del error

experimental de  $\Delta$  y de  $\psi$  para que los resultados sean válidos (no).

Si no se conoce el índice de refracción ni el espesor de una película transparente, las ecuaciones elipsométricas no pueden ser resueltas para  $b$  y  $n_2=N_2$  en forma cerrada. Para este caso se tienen que suponer una serie de índices de refracción y los espesores se calculan de las medidas experimentales. Esos cálculos resultarán con términos de error, como los descritos arriba, de diferentes magnitudes. Después, los índices de refracción y espesores correctos se escogen dentro del rango de los errores experimentales  $\delta\Delta$  y  $\delta\psi$ . La magnitud de los rangos posibles de índices de refracción y espesores dependerá de la magnitud del error y de varios parámetros tales como  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ , etc. El índice de refracción de la película con su correspondiente espesor que produce los términos de error más pequeños es tomado como el mejor ajuste (no).

Dada la complejidad de los cálculos descritos, varios programas en diversos lenguajes como Fortran y Basic han sido escritos para computadoras IBM-compatibles, para facilitar el cómputo de los datos de las medidas elipsométricas. Los programas son en general suficientes para permitir su uso en la mayoría de las situaciones encontradas.

Como último aspecto cabe mencionar que aun cuando el índice de refracción es una propiedad intrínseca, es decir, no depende del espesor de las películas, es recomendable que las películas no sean demasiado delgadas, pues en este caso puede haber errores importantes en las medidas del índice de refracción. Espesores razonables y adecuados para evitar estos problemas son entre 800 a 1200 Å.

## Referencias

- [1] F. Jansen, *Plasma Deposited Thin Films*, J. Mart & F. Jansen editors, Chap. 1, CRC Press Inc, Florida (1980).
- [2] R. J. Joyce, H. F. Sterling and J. H. Alexander, *Thin Solid Films*, **1**, 481, (1967/68).
- [3] W. L. Johnson, *Solid State Technol.*, 191-199, Abril (1983).
- [4] M. Hirose, *Semiconductors and Semimetals*, J. I. Pankove editor, Vol. 21A, Chap. 2, Academic Press, New York (1984).
- [5] B. Chapman, *Glow Discharge Processes*, Chap. 5, Jhon Wiley & Sons (1980).
- [6] S. M. Ojha, *Physics of Thin Films*, G. Haas and R. E. editors, Vol. 12, 257- , Academic Press, New York (1982).
- [7] T. H. Muraiha and D. W. Hess, *Thin Solid Films*, **140**, (1986), 199-207.
- [8] J. C. Alonso, *Dióxido de Silicio Depositado por Plasma a Partir de una Nueva Mezcla de Gases*, Tesis Doctoral, UNAM, D.F. México, Enero 1991.
- [9] V. Milántiev, S. Tomko, *Física del Plasma*, Ed. Mir, Caps. 1, 2, 4., Moscú (1987).
- [10] Herman V. Hoopling, *Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology*, Technomic Publishing Co. Inc., Chaps. II, III, IV., (1983).
- [11] F. O. Sequeda, *Aplicación Plasma Procesos (PVD, CVD, Etching) to Thin Film Materials Technology*, Curso Corto, CINVESTAV IPN, México (Dic. 1985).
- [12] J. Morcillo Rubio, J. M. Orza Segado, *Estructura y Espectros Atómicos*, Ed. Alhambra, Cap. 5, España (1979).
- [13] F. K. McTaggard, *Plasma Chemistry in Electrical Discharges*, Elsevier, Amsterdam (1967).
- [14] M. Venugopalan, *Reactions under Plasma Conditions*, Vols. 1, 2., Wiley (Interscience), New York (1971).
- [15] T. M. Shaw, *Formation and Trapping Of Free Radicals*, A. M. Bass and Reinhard Glang editors, Academic Press, New York (1967).

- [16] Constantine A. Neugebauer, *Handbook of Thin Film Technology*, Leon I. Maissel and Reinhard Glang editors., McGraw-Hill Inc., Chap. 8, (1970).
- [17] K. L. Chopra, *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill, (1969).
- [18] Leopoldo Garcia Collin, *Introducción a la Termodinámica Clásica*, Ed. Trillas, Cap. 8, México (1985).
- [19] Fashley, D. W., J.S. Stowell, M. H. Jacobs and T. J. Law, *Phil. Mag.*, 10, 127, (1964).
- [20] Anthony K. West, *Basic Solid State Chemistry*, Jhon Wiley and Sons, Cap. 4, (1988).
- [21] Daniel C. Harris & Michael D. Bertolucci, *Electronics Spectroscopy*, Dover, New York (1989).
- [22] D. M. Adams, *Solid State Chemistry Techniques*, A. K. Cheema and P. Day editors, Clarendon Press, Cap. 9, Oxford (1987).
- [23] Richard A. Nyquist and Ronald O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3600-45 cm<sup>-1</sup>)*, Academic Press, New York (1971).
- [24] K. V. Shalimova, *Física de los Semiconductores*, Ed. Mir, Cap. 10, Moscú (1975).
- [25] Mario Farías, Dr. IFUNAM Ensenada, B. C. Mex., Comunicación Personal, Tel. 31657 44003.
- [26] Leonard C. Feldman and James W. Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Films Analysis*, North-Hollan, Chap. 2, (1986).
- [27] O. S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films*, Dover Publications, New York (1965).
- [28] E. Hecht and A. Zajac, *Optica*, Fondo Educativo Interamericano (1977).
- [29] K. F. Spainer (Kudolph Research), *Ellipsometry; A Century Old New Technique*, Industrial Research, September (1985).
- [30] F. L. McCrachin, E. Passaglia, R. E. Stromberg and H. L. Steinberg, *Journal of Research of the National Bureau of Standards, A. Physics and Chemistry*, 67A, 4, (1963).
- [31] Gaertner Scientific Corporation, *L117 Manual Ellipsometer*, (1990).

- [32] W. Pickin, A. Ortiz, M. García, D. Mendoza, J. C. Alonso, E. Martínez, S. Cruz, S. Muhl, *Sistema de Descarga Incandescente para la Preparación de Silicio amorfo Hidrogenado y Materiales Relacionados*, Informes Técnicos del Grupo de Semiconductores No-Cristalinos del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, D.F. Mex. (1987).
- [33] E. A. Irene, *J. Electrochem. Soc.*, 121, 1613. (1974).
- [34] G. G. Fountain, E. A. Kuddor, S. V. Hattangady and R. S. Markunas, *J. Appl. Phys.*, 63, 4744. (1988).
- [35] Nicolet Spectrophotometer FT-IR 5-MX, Instruction Manual.
- [36] Shimadzu Recording Spectrophotometer UV-260 CP/N 204-039000, Instruction Manual.
- [37] Siemens Diffraktometer D-5000, Instruction Manual.
- [38] Scan Electronic Microscopy Jeol-100, Instruction Manual.
- [39] Dr. Eduardo Andrade I., IFUNAM, Ciudad Universitaria, D.F. Mex., Comunicación Personal.
- [40] L. E. Dolittle, *Nucl. Inst. & Meth. Phys. Res.*, B15C(1986)225
- [41] E. Andrade, *Nucl. Inst. & Meth. Phys. Res.*, B56(1991)802.
- [42] International Centre for Diffractional Data Powder Diffraction File. Inorganic Phases, ICDD, Swathmore P.A., (1987).
- [43] W. Gissler, J. Glaup, A. Hoffmann, P. N. Gibson and D. G. Rickerby, *Thin Solid Films*, 199 (1989) 113.
- [44] H. Saitoh, T. Hirose, H. Matsui, Y. Hirotsu and Y. Ichinose, *Surf. and Coat. Tech.*, 30/40 (1989) 265.
- [45] S. P. S. Arya, A. D'Amico, *Thin Solid Films*, 157 (1988)267.
- [46] H. Saitoh, T. Hirose, H. Matsui, Y. Hirotsu and Y. Ichinose, *Surf. and Coat. Tech.*, 199 (1989) 265.
- [47] H. Saitoh and W. A. Yarbrough, *Appl. Phys. Lett.*, 58 (1991) 2482.
- [48] J. M. Méndez, S. Muhl, M. Farias, G. Soto and L. Cota-Araiza, *Surf. & Coat. Tech.*, 48 (1991) 402.
- [49] H. Saitoh and W. A. Yarbrough, *Appl. Phys. Lett.*, 58 (1991) 2228.
- [50] H. Miyamoto, M. Hirose and Y. Osaka., *Jap. Jour. of Appl. Phys.*, 22 (1983) 1216.