

10  
2ej.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

EFFECTO DE LAS CONDICIONES DE PREPARACION EN LAS PROPIEDADES DE  
PELICULAS DELGADAS DE NITRURO DE BORO PRODUCIDAS POR DEPOSITO DE  
VAPORES QUIMICOS ASISTIDOS POR PLASMA

TESIS

Que Presenta:

JOSE CHAVEZ RAMIREZ

Para Obtener el Título de:

LIC. EN FISICA

MEXICO, D.F.

1994

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



## **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.

A mi madre

Francisca Ramírez Vda. de Chávez

A mis abuelos

José Ramírez Barajas  
Concepción Zendejas Vda. de Chávez

A mi hermano

J. Jesús Chávez Ramírez

A toda mi familia

A todos mis compañeros

A todos mis profesores

A la memoria de mi padre

A mi asesor

El Dr. Juan Manuel Méndez Acevedo.

## A G R A D E C I M I E N T O S

Quiero agradecer en primer lugar al Dr. Juan Manuel Méndez Acevedo por su excelente orientación y su ayuda, pero sobre todo por su gran humanidad como persona al dirigir esta tesis.

También quiero agradecer al profesor Manuel García Hipólito, al Dr. Sebastian López Romero por sus sugerencias desinteresadas y revisión de esta tesis respectivamente.

También quiero agradecer a la M. en C. Angeles Olvera por todas las facilidades para la realización de esta tesis.

También a la DGAPA por la beca otorgada para la realización de este trabajo en el proyecto IN-104191.

Así mismo deseo agradecer a los doctores Eduardo Andrade Ibarra, Doroteo Mendoza López y al M. en C. Augusto Cabrera Manuel por la revisión del manuscrito y hacer valiosas observaciones.

Finalmente quiero agradecer a toda aquella persona que tuvieron que ver en algo para la realización de esta tesis. En especial al Capitán Lorenzo Cárdenas y Familia por su apoyo incondicional.

GRACIAS A TODOS

## INDICE

	Pág.
CAPITULO 1	1
INTRODUCCION	1
CAPITULO 2	7
TEORIA ACERCA DE LA TECNICA PECVD	7
2.1 Ventajas de las técnicas asistidas por plasmas	7
2.1.1 Temperaturas de depósito	7
2.1.2 Lugares de depósito	7
2.2 Reproducibilidad de las películas	8
2.2.1 Calidad de las películas	8
2.2.2 La técnica PECVD en relación con otras técnicas de depósito.	9
2.3 Descripción de la técnica PECVD	9
2.3.1 Variantes de la técnica PECVD	10
2.3.2 Motivos de selección del método incandescente	11
2.3.3 Tipo de circuito usado en el depósito de películas delgadas.	11
2.4 Parámetros relevantes de depósito	13
2.4.1 Eficiencia de esta técnica (PECVD) en el depósito de películas delgadas.	14
2.5 Potencial autoinducido	15
2.6 Resumen de la técnica PECVD	19
2.7 Detalles de los depósitos realizados en esta tesis	20
CAPITULO 3	23
CARACTERIZACION	23
3.1 Elipsometría	23
3.1.1 Elipsometría, una técnica para caracterización de películas delgadas.	23

3.1.2	La reflexión en las películas delgadas	23
3.1.3	El Elipsómetro y su funcionamiento	25
3.2	Forma de hacer medidas elipsométricas	29
3.3	Espectroscopia de Infrarrojo	30
3.3.1	Espectroscopia de Infrarrojo como una técnica importante en el estudio de películas delgadas.	30
3.3.2	Principio de operación de la espectroscopia de infrarrojo.	30
3.3.3	Teoría de la espectroscopia de infrarrojo	30
3.4	Componentes de un espectrofotómetro IR	32
3.4.1	Principio de operación de un espectrofotómetro (FT-IR).	33
3.4.2	Equipo usado para medir las constantes ópticas de las películas	37
CAPITULO 4		38
RESULTADOS Y CONCLUSIONES		38
4.1	Resultados Experimentales en gráficas	38
CONCLUSIONES		46
APENDICE 1		61
REFERENCIAS		71

## CAPITULO 1

### Introducción.

Se puede decir que el estudio de películas delgadas empezó desde el siglo XVII con físicos como Sir Isaac Newton, Robert Hooke y Robert Boyle y desde entonces se ha reconocido su utilidad. En un principio su estudio estuvo dirigido hacia sus propiedades ópticas, sin embargo pronto se comenzaron a estudiar tanto sus propiedades mecánicas y químicas como eléctricas y magnéticas.

Sus propiedades ópticas hacen a las películas delgadas útiles en la fabricación de filtros y superficies antirreflejantes. Por otro lado algunas piezas de maquinaria son sometidas a fuertes esfuerzos mecánicos al mismo tiempo que están expuestas a sustancias corrosivas. Como es difícil encontrar materiales ideales para trabajar bajo éstas condiciones, muchas veces se construye la pieza de un material que resista el esfuerzo mecánico y se le recubre con una película delgada resistente al ataque químico y a la abrasión. El recubrimiento con películas delgadas es además útil para evitar lubricantes, así como para dar terminados decorativos a piezas metálicas o cerámicas. Un material muy útil para estas aplicaciones puede ser el BN ya que presenta propiedades especiales, que son las que le permite ser usado en ambientes muy severos.

En este trabajo se estudian películas delgadas de nitruro de boro (BN). El estudio de estas películas consistió esencialmente en encontrar una relación de las propiedades ópticas contra los parámetros de depósito de las películas de nitruro de boro; haciendo especial énfasis en los efectos de las condiciones de preparación en la razón entre los picos de la fase cúbica y hexagonal en el espectro infrarrojo.

## Propiedades y Aplicaciones de las películas de BN. [1,2]

La estructura de las películas delgadas de BN puede ser amorfa o policristalina ( hexagonal o cúbica ). La densidad de las películas de BN está entre  $1.7-2.1 \text{ g cm}^{-3}$  y su composición química depende de varios parámetros experimentales.

La importancia de la estructura del c-BN es que se puede usar sobre aleaciones ferrosas para hacer herramientas de alta velocidad, usadas para la producción de microcristalitos para cerámica de alta densidad, puede ser dopado para producir semiconductores tipo n ó p más fácilmente que el diamante. El BN ha sido analizado en base a cálculos termodinámicos que establecen su forma estructural, según los más recientes [2] es estable a presiones normales si la temperatura es más baja que 1000 grados centígrados.

Entre sus propiedades más importantes se encuentran las que se apuntan en la tabla #1. Es de especial interés notar la similitud que tiene el nitruro de boro cúbico (c-BN) con el diamante, tanto en sus propiedades mecánicas como en sus propiedades térmicas. Es de subrayar que el nitruro de boro cúbico (c-BN) es más estable, químicamente hablando, que el diamante, lo que le permite trabajar en ambientes más extremos.

Las películas delgadas de BN producidas en el pasado muestran las siguientes propiedades:

a) El c-BN resiste la oxidación a temperaturas entre 450 y 700 grados centígrados y es menos soluble en Fe debido a la estructura de este.

Además hay que considerar los siguientes factores:

i) Adherencia: La adherencia de las películas depende del material del sustrato y las condiciones de depósito.

ii) Deformación (stress): La deformación de la película depende de muchos parámetros experimentales; por ejemplo para películas preparadas por depósito químico, la deformación depende de la razón  $\text{NH}_3\text{-B}_2\text{H}_6$  y la temperatura de depósito .

iii) Dureza: Las películas de BN son tan duras que no es posible marcar el sustrato con una hoja de rasurar.



**TABLA 1. Propiedades Fisicoquímicas de c-BN y Diamante**

<b>Propiedades</b>	<b>c-BN</b>	<b>Diamante</b>
<b>Estructurales</b>		
Parámetro de la celda unitaria (Å)	a=3.615	a=3.567
Distancia interatómica (Å)	d=1.57	d=1.54
Densidad (g cm <sup>-3</sup> )	3.48	3.52
<b>Químicas</b>		
Elementos Dopantes	B,S,Si,Al,P,Be	B,N,(Be)
<b>Mecánicas</b>		
Dureza (Kg mm <sup>-2</sup> )	4500	9000
<b>Térmicas</b>		
Conductividad (W cm K)	13	20
Expansión (°C <sup>-1</sup> )	4.8	3.5
Estabilidad vs Oxidación (°C)	1200	600
Grafitización (°C)	> 1550	1400
<b>Ópticas</b>		
Índice de refracción (5893 Å)	2.117	2.417
Ancho de Banda (Directa) (eV)	6.1-6.6	5.47
<b>Eléctricas</b>		
Resistividad (Ω cm)	10 <sup>10</sup>	10 <sup>16</sup>

iv) Estabilidad térmica: la estabilidad térmica de las películas de BN depende de las condiciones de depósito.

b) Las propiedades ópticas:

1) El espectro de infrarrojo de una película depositada sobre silicio muestra tres bandas de absorción típicas, una en  $1060\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la fase cúbica, otra en  $1370\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración en el plano de la fase hexagonal, y para la vibración fuera del plano se observa un pico -de menor intensidad- en  $790\text{ cm}^{-1}$ .

ii) El índice de refracción, al igual que la brecha óptica varían de acuerdo a los parámetros experimentales y a la razón de boro-nitrógeno; los valores que se han reportado tanto para el índice de refracción como para la brecha óptica están entre 2.8 a 1.5, y 3.3 a 6.2 eV, respectivamente.

c) Las propiedades eléctricas:

i) las películas delgadas de BN son buenos aislantes eléctricos.

Ahora bien, conociendo sus propiedades nos llevan a ver el uso y ahondar más en las múltiples aplicaciones que tiene el BN y que se mencionan a continuación:

Aplicaciones: algunas aplicaciones importantes de películas delgadas de BN son las siguientes:

i) La película de BN en silicio, dopado el sustrato con boro cuando se calienta en una atmósfera de nitrógeno. Así, las películas de BN son útiles en un área restringida de difusión de origen del boro. Este método puede ser usado para fabricar diodos planos usando solamente un proceso de mascarado.

ii) Una aplicación de la películas de BN es como un aislante en una memoria del diodo semiconductor-metal-aislante (MIS).

iii) Otra aplicación importante de películas de BN es como sustrato transparente para máscaras de litografía de rayos X. La máscara de BN es económica y fácil de fabricar, altamente transparente a los rayos X de Pd en la transición L. Esta máscara es también ópticamente transparente para facilitar la doble registración.

iv) Las películas de BN pueden ser usadas como películas aislantes de alta calidad para estructuras (MIS) basadas en compuestos del grupo III-V tales como GaAs y esas estructuras son más convenientes para la aplicación de aparatos de alta frecuencia.

v) Las películas delgadas de BN muestran un gran campo de conductividad fuertemente no-ohmico estable. Una película de cerca de 100 nm de espesor puede ser usada en circuitos integrados como películas delgadas de tipo varistor o limitador de voltaje.

vi) Los recubrimientos de películas delgadas de BN son útiles para incrementar la dureza de los materiales como recubrimiento protector contra la oxidación de materiales básicos, como capas aislantes químicamente inertes y eléctricas para incrementar la estabilidad de muchos tipos de dispositivos. (por ejemplo el transistor de efecto de campo con estructura Pd-BN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> para la detección de H), como capacitor de película delgada y capas aislantes muy delgadas para tunelaje en estructuras de metal-aislante-metal [1,2].

Dentro de las aplicaciones potenciales podemos mencionar las siguientes:

a) como recubrimiento abrasivo, por ejemplo en herramientas de corte, especialmente las fabricadas con materiales ferrosos.

Como no es tan soluble como el carbón en el acero, lo hace un mejor candidato que el diamante para recubrir herramientas ferrosas que trabajen a altas temperaturas. b) para extender el tiempo de vida para muchas aplicaciones en ambientes severos.

c) en mecanismos electrónicos para disipar calor.

d) pueden ser dopadas tipo n ó p, en dispositivos electrónicos de gran velocidad, en transistores de alta temperatura.

e) se usan en mecanismos electro-ópticos, UV, IR, ventana en el visible y lentes de ventana de microondas.

Después de este capítulo introductorio donde se discuten propiedades y aplicaciones, en el capítulo 2 se explica la técnica PECVD, la cual fué con la que se hicieron los depósitos. En el capítulo 3 se habla acerca de las técnicas de caracterización por las cuales se estudiaron sus propiedades, estas comprenden a: la Elipsometría y Espectroscopía de Infrarrojo. En el capítulo 4 se presentan los resultados, con una discusión de los mismos y se dan las conclusiones a las que nos llevó este trabajo.

Finalmente, dado que es un técnica de gran relevancia para el estudio de películas delgadas y que desafortunadamente -por razones técnicas- no se pudo emplear plenamente para estudiar al nitruro de boro, en un Apéndice se explica la técnica de Retrodispersión de Rutherford (RBS).

## CAPITULO 2

El depósito de las películas delgadas fue realizado por el proceso de depósito de vapores químicos asistidos por plasma o PECVD de sus siglas en inglés, el cual se describe a continuación:

Los procesos que usan plasmas para producir películas de BN y de otros materiales inorgánicos a bajas temperaturas han sido considerados desde hace más de dos décadas. En sus inicios estas técnicas se desarrollaron lentamente debido a que sólo unos pocos de los materiales depositados resultaron con propiedades aplicables.

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

2.1 Ventajas de las técnicas asistidas por plasmas. El éxito que han tenido estas técnicas se basa en las siguientes ventajas:

### 2.1.1 Temperaturas de depósito.

Se pueden depositar a relativamente bajas temperaturas las películas aislantes o semiconductoras para dispositivos hechos por multicapas, de manera que los pasos en los procesos previos no son altamente afectados.

### 2.1.2 Lugares de depósito.

Los depósitos se pueden hacer sobre grandes áreas, sobre sustratos de muy diversos materiales y geometrías y a costos relativamente bajos.

## 2.2 Reproducibilidad de las películas.

Para llegar al gran desarrollo que actualmente tienen las técnicas de depósito de películas por plasma, los diversos grupos de investigadores dedicados a esto se han tenido que enfrentar a diversos problemas importantes. Uno de ellos se refiere a la reproducibilidad de los depósitos.

### 2.2.1 Calidad de las películas.

El otro, muy relacionado con el anterior, es que en general las películas depositadas por plasma han resultado ser de menor calidad que las mismas formadas a mayores temperaturas del sustrato por otros métodos. Al respecto, los problemas encontrados han sido principalmente en relación con la densidad, uniformidad y estabilidad de las películas.

Se han generado controversias acerca del origen de estos problemas. En lo que respecta a la irreproducibilidad de las películas se ha argumentado que el material producido por plasma 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 en los depósitos y que puede ser resuelto mediante la adecuada parametrización de éstos.

Respecto a la calidad de las películas, se ha mencionado que es un problema inherente a las bajas temperaturas de sustrato utilizadas, ya que en general resulta difícil depositar, a bajas temperaturas, películas con buena densidad y textura de materiales de elevados puntos de fusión o sublimación como el BN, el cual sublima a más de 2500 grados centígrados.

2.2.2 La técnica PECVD en relación con otras técnicas de depósito.

Finalmente, otro problema sumamente importante es el hecho de que no se cuenta con una teoría completa que describa la formación de las películas por PECVD y que por ende permita predecir las propiedades de éstas. Las películas depositadas por plasma han sido preparadas mediante un control empírico de las reacciones químicas que son producidas en el plasma. Existen diversos métodos que usan plasmas para el depósito de películas tales como el llamado espurreo reactivo, el método de depósito de vapores químicos asistidos por plasmas (PECVD) y un método más reciente denotado como método de depósito de vapores químicos asistido por plasma remoto (RPCEVD de las siglas del inglés). El método de depósito de vapores químicos asistido por plasmas remoto (RPCEVD), se puede considerar como una modificación de la técnica PECVD.

### 2.3 Descripción de la técnica PECVD.

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. El depósito se lleva a cabo en un plasma fuera de equilibrio producido por la aplicación de un campo eléctrico de suficiente intensidad. En el plasma se descomponen los gases precursores, creándose radicales que se condensan sobre un sustrato que se encuentra a una temperatura determinada (típicamente 200-400°C) para formar un sólido, muchas veces amorfo. El término PECVD enfatiza la similitud de esta técnica con la técnica CVD (depósito de vapores químicos), 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 permite, que las reacciones en la técnica PECVD puedan ocurrir a temperaturas considerablemente más bajas.

En ambas técnicas los materiales precursores son gases que rodean al sustrato (que puede ser tan grande como lo permita la cámara de depósito o la extensión del campo eléctrico), lo que en principio favorece hacer depósitos uniformes sobre grandes áreas. Sin embargo, para lograr esto en la práctica se requiere no sólo de una distribución uniforme de los gases o de la mezcla sino también de un fino ajuste y control de las condiciones de depósito.

### 2.3.1 Variantes de la técnica PECVD.

Dentro del método de descarga incandescente o PECVD existen 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 Hz (descarga dc) hasta varios Gigahertz (descarga de microondas), incluyendo frecuencias intermedias tales como: 60 Hz (la frecuencia de la línea de potencia), kilohertz, de radio frecuencia o r.f de megahertz, etc.

Otras variantes tienen que ver con el acoplamiento de la potencia eléctrica con el plasma. Este se puede hacer inductivamente a través de una bobina externa, o capacitivamente usando electrodos externos o internos. 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). Esta frecuencia de 13.56 MHz ha sido asignada por las autoridades en comunicación internacional con la finalidad de que se pueda radiar cierta cantidad de energía sin interferir con los medios de comunicación.



### 2.3.2 Motivos de selección del método incandescente.

Los motivos que han llevado a seleccionar esta configuración son varios. Respecto a la frecuencia, se ha mostrado que a altas frecuencias sólo los electrones por ser ligeros pueden seguir al campo eléctrico alterno aplicado [2], mientras que a bajas frecuencias aún los iones pesados pueden seguir al campo eléctrico y golpear la superficie de los electrodos durante la mitad de cada ciclo. La frecuencia crítica  $\nu_c$ , arriba de la cual los iones no pueden responder al campo eléctrico alterno, está dada por  $\nu_c = \mu_i E_0 / \pi d$ , siendo  $\mu_i$  la movilidad iónica,  $E_0$  la amplitud del campo eléctrico alterno y  $d$  el espaciamiento interelectrodos. Para valores típicos de estos parámetros los iones se vuelven inmóviles en una descarga incandescente generada a frecuencias arriba de aproximadamente de 1MHz. Así, se ha preferido, la descarga rf porque en ésta el bombardeo iónico sobre la superficie de los sustratos es mucho menor que en su contraparte dc o de frecuencias bajas. Otra ventaja que se tiene es que la descarga rf es más eficiente que la dc para generar ionización y sostener la descarga. La presión mínima para generar una descarga, aumenta al disminuir la frecuencia de manera que la descarga dc está 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, de manera que se puede generar una mayor corriente a través de la descarga rf, para un voltaje dado.

### 2.3.3 Tipo de circuito usado en el depósito de películas delgadas.

En lo que concierne al acoplamiento, se prefiere al capacitivo sobre el inductivo debido a que en el primero se requiere una potencia de 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. Por el contrario, en el acoplamiento inductivo se utilizan bobinas externas, lo que da como resultado, que la geometría de los reactores en este caso estén restringidas a formas tubulares de diámetro pequeño.

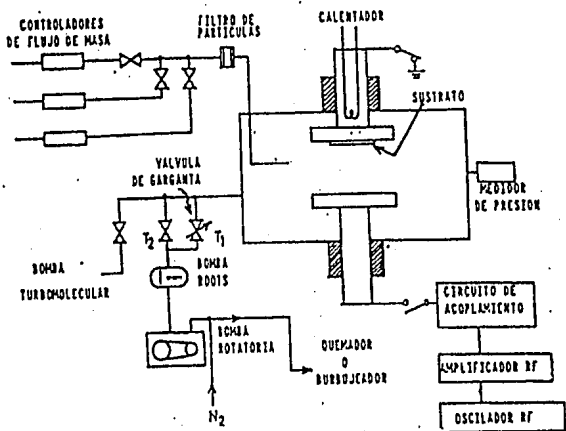


Fig. 2.1.1 Esquema de un sistema de descarga incandescente.

El método PECVD o de descarga incandescente en el contexto de este trabajo consiste en el depósito de vapores químicos asistido por plasma, siendo el plasma sustentado mediante una potencia eléctrica de rf (13.56MHz), acoplada capacitivamente con electrodos internos. A continuación, se dan más detalles sobre esta técnica.

Un reactor para PECVD muy común es un sistema en el cual la descarga se genera entre dos electrodos paralelos, ambos en forma de disco. Se muestra como está constituido (fig.2.1.1). 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 mediante un generador de radiofrecuencias y es acoplada a la descarga mediante el uso de un circuito de acoplamiento entre el generador de rf y la cámara de reacción, cuyo propósito 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.

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.

#### 2.4 Parámetros relevantes de depósito.

Considerando un reactor para PECVD con una geometría dada, los parámetros relevantes para el depósito son:

- a) Las razones de flujo de gases,
- b) La presión total del gas (mezcla) durante el depósito,
- c) La temperatura del sustrato durante el depósito y
- d) La densidad de potencia rf (definida como la potencia dividida entre el área de uno de los electrodos).

La combinación de estos parámetros determina la tasa de depósito, la uniformidad, la composición y propiedades de las películas. 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.

2.4.1 Eficiencia de esta técnica (PECVD) en el depósito de películas delgadas.

Desde luego, por cuestiones de eficiencia en los procesos es deseable tener tasas de depósito lo más altas posible, 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 alguno 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. La manera normal de proceder para hacer un depósito, es basarse en resultados empíricos obtenidos para depósitos similares al deseado, y/o en las predicciones de los pocos modelos teóricos con que se cuenta. Por ejemplo, respecto a la temperatura, se acepta que esta afecta la movilidad superficial de las especies que se condensan, así como su probabilidad de condensación.

Como todas las películas depositadas por plasma son crecidas por la condensación de diferentes especies, bien se puede esperar que la composición de la película, y por lo tanto sus propiedades, dependan de la temperatura del sustrato. Respecto a los otros parámetros como presión, razones de flujo y densidad de potencia rf, las tendencias acerca de las propiedades de las películas dependen más de la geometría y características de cada sistema. Sin embargo, hay algunas tendencias generales. Se sabe que las variaciones de estos parámetros inciden directamente en la tasa de depósito y uniformidad de las películas, y que para variar la tasa de depósito, de una manera controlada, es decir sin afectar demasiado la uniformidad de las películas, se requiere casi siempre de un cambio en más de un parámetro.

Así, normalmente sucede que aumentando la potencia rf aumenta la tasa de depósito pero llega a ser necesario un aumento en el flujo de los gases reactivos para mantener la uniformidad de las películas. Similarmente, para una potencia rf fija, una disminución en la razón de flujos generalmente baja la tasa de depósito pero puede requerirse una disminución en la presión de la cámara para tener una buena uniformidad se deben en parte al hecho de que los gases empleados son consumidos al crecer las películas. Cuando las especies del gas cambian a través del electrodo o entre varios pequeños electrodos (los sustratos), la intensidad de campo local y las propiedades de activación química de las especies condensables cambia, perdiéndose la uniformidad. La otra causa son las complejidades inherentes del control de la presión y flujos de gases en sistemas de vacío. Los problemas para controlar estos parámetros explican en cierto modo la mencionada irreproducibilidad en los depósitos por plasma.

### 2.5 Potencial autoinducido.

El circuito electrónico que describe al depósito de películas delgadas de BN por la técnica PECVD está ilustrado esquemáticamente en la figura 2.1.2(a).

Aquí se muestra una configuración esquemática del electrodo para una descarga luminiscente rf, donde la potencia de rf está acoplada capacitivamente a los electrodos de donde se tiene que al aplicar un potencial se ve lo que muestra la figura 2.1.2(a).

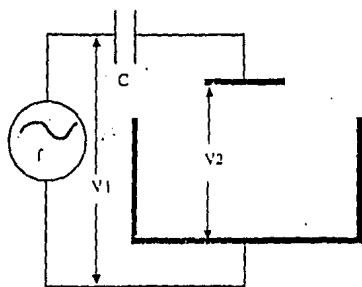
La figura anterior muestra a la corriente iónica y electrónica como función del potencial aplicado, de donde se ve que la gran movilidad electrónica es mayor que la iónica para un voltaje dado.

En la figura 2.1.2(a), el electrodo pequeño juega el papel del electrodo vivo y el electrodo grande es el electrodo conectado a tierra. Al aplicar el potencial se aceleran los iones y electrones, sin embargo la movilidad de los electrones es mayor que la de los iones ( $M_e > M_i$ ).

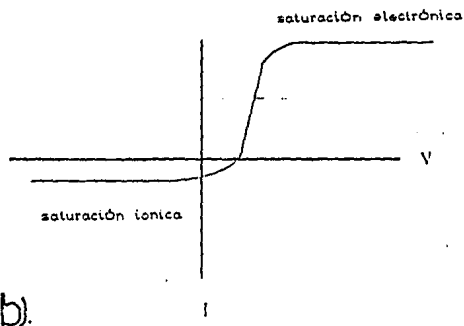
Lo cual implica que en los primeros ciclos la corriente electrónica es mayor que la corriente iónica, generando entonces un exceso de iones positivos que van a hacer que haya un decremento en el flujo de electrones y un aumento en el de iones hasta que llegan al equilibrio, es decir,  $I_e = I_i$ , puesto que hay una potencia finita que es dada por la fuente. En esta situación, promediando en el tiempo se tiene el caso dc como se ve en la figura 2.1.3.

Ahora bien,  $A_u$  es tal que a los iones al acelerarlos se les suministrará mayor energía en la región de la cubierta del cátodo que en la del ánodo.

En el electrodo vivo el bombardeo es más intenso y por lo tanto las películas depositadas en el electrodo vivo tenderán a tener propiedades diferentes a las del electrodo aterrizado.



a).



b).

Fig. 2.1.2 (a) Configuración esquemática de una fuente de poder AC acoplada capacitivamente a los electrodos.  
 (b) Relación que muestra la saturación electrónica y iónica.

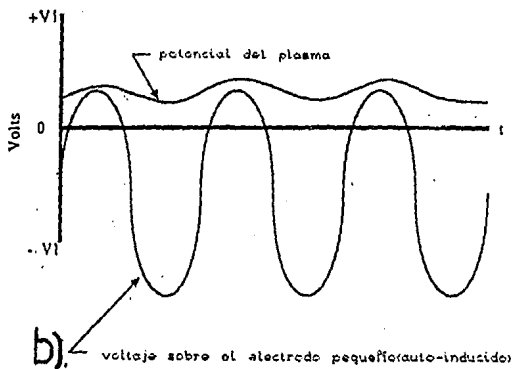
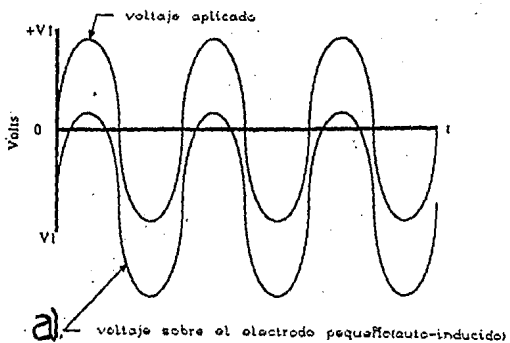


Fig. 2.1.3 (a) Potencial auto-inducido representado por una onda senoidal.  
 (b) Potencial auto-inducido sobre el electrodo pequeño.



Desde luego 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 en 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. Cabe mencionar que los efectos de los contaminantes se hacen más importantes para tasas de depósito bajas. En el caso extremo puede llegar a haber una competencia entre la incorporación de material deseado y el material contaminante.

#### 2.6 Resumen de la técnica PECVD.

Resumiendo, una reacción PECVD típica es un proceso complejo, en el cual muchas variables deben ser monitoreadas y controladas. Aunque cada una de estas influye de cierta manera en el resultado final, es realmente la interacción mutua entre las variables la que determina las propiedades del material. Algunas de estas variables están restringidas por el diseño del equipo, algunas son dictadas por consideraciones simples tales como uniformidad, y otras características son escogidas para ajustar ciertas propiedades de la película depositada. Los sistemas de depósito son un compromiso entre la competencia ingenieril y las restricciones físicas y químicas, con el fin de obtener los mejores resultados con la mayor eficiencia. El diseño de reactores para el depósito por plasma constituye en sí un tema de investigación de gran importancia.

## 2.7 Detalles de los depósitos realizados en esta tesis.

En trabajos anteriores se ha establecido que es posible producir BN en películas delgadas empleando técnicas PECVD usando  $\text{BF}_3$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$ . En esta tesis se examinan con mayor detalle los efectos de los parámetros de preparación y en especial el bombardeo iónico sobre el electrodo vivo consecuencia del potencial autoinducido descrito en la sección 2.5 [3,4].

En la tabla número 2 se muestran las condiciones a las cuales fueron depositadas las películas. Los valores experimentales se dan para la potencia en watts, temperatura en grados centígrados, presión en torr, y flujos de  $\text{BF}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , y Ar en centímetros cúbicos estandar por minuto (sccm de sus siglas en inglés).

Además, la geometría de los electrodos donde fueron depositadas las películas es circular con un diámetro medido de 13.7cm y 3.2cm de separación inter-electrodos. En la figura 2.1.4 se muestran los detalles del reactor utilizado, hay que hacer notar que las paredes de la cámara, que no aparecen en la figura, están conectadas a tierra haciendo que el reactor tenga electrodos asimétricos.

### Esquema del Sistema de Preparación

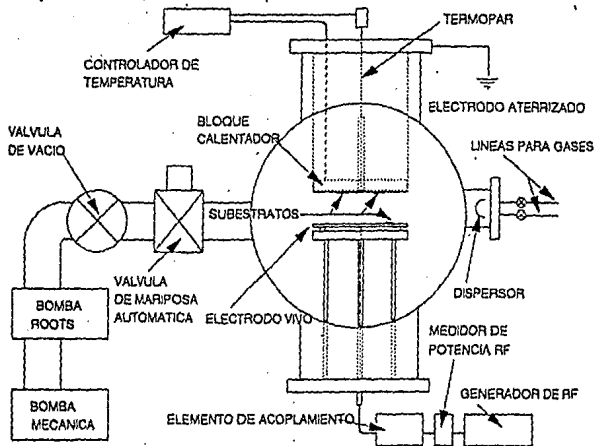


Fig. 2.1.4 Esquema que muestra el sistema de preparación.

Tabla No 2. Aquí se muestran los datos experimentales donde T se mantuvo constante en el electrodo vivo y del mismo modo en el aterrizado siendo esta última un 50% mayor en la escala Celsius. Las muestras con \* fueron preparadas en el electrodo vivo.

Muestra BN	Flujo (sccm) BF3	Flujo (sccm) H2	Flujo (sccm) N2	Flujo (sccm) Ar	Temp °C	Presión Torr	Pot. Incidente
901	5	25	25	1	200	5	75
91	5	25	25	1	360	5	75
911	5	25	25	1	360	5	75
92	5	2.5	50	0	300	5	75
*	5	2.5	50	0	300	5	75
93	5	2.5	50	1	300	5	75
*	5	2.5	50	1	300	5	75
*	5	2.5	50	1	300	5	75
*	5	2.5	50	1	300	5	75
94	5	50	5	1	300	5	75
*	5	50	5	1	300	5	75
95	5	25	25	1	300	5	150
*	5	25	25	1	300	5	150
*	5	25	25	1	300	5	150
*	5	25	25	1	300	5	150
96	5	25	25	1	300	5	125
*	5	25	25	1	300	5	125
97	5	25	25	1	300	5	100
*	5	25	25	1	300	5	100
98	5	25	25	1	300	5	50
*	5	25	25	1	300	5	50
99	5	25	25	1	300	2.5	75
*	5	25	25	1	300	2.5	75
100	5	25	25	1	300	1.2	75
*	5	25	25	1	300	1.2	75
101	5	25	25	1	300	10	75

## CAPITULO 3

### CARACTERIZACION.

Para la caracterización de las películas de BN hubo necesidad de usar un espectrofotómetro de infrarrojo, un elipsómetro y además hacer uso de la técnica nuclear de retrodispersión de Rutherford (RBS), estas técnicas se describen a continuación, para RBS ver apéndice 1:

#### 3.1 Elipsometría.

3.1.1 La elipsometría, una técnica para caracterización de películas delgadas.

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 esos cambios. Una película delgada transparente o semitransparente causa cambios adicionales de los cuales el espesor y el índice de refracción de la película pueden ser determinados.

#### 3.1.2 La reflexión en las películas delgadas.

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 respectivamente por  $E_p(t)$  y  $E_s(t)$ . Estas componentes satisfacen las ecuaciones de ondas viajeras:

$$E_p(t) = E_p \exp[i(\omega t - kz + \alpha_p)] \quad (3.1)$$

$$E_s(t) = E_s \exp[i(\omega t - kz + \alpha_s)] \quad (3.2)$$

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  $E_p(t)$  y  $E_s(t)$ . Si la diferencia de fase entre estas componentes ( $\alpha = \alpha_p - \alpha_s$ ) es 0 o 180 grados, el haz está linealmente polarizado. Todas las otras diferencias de fase resultan en polarización elíptica (la polarización circular es un caso particular de la polarización elíptica).

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. Así, las componentes correspondientes de la onda reflejada, denotada por  $R_p(t)$  y  $R_s(t)$  satisfacen las ecuaciones (3.1) y (3.2), pero con amplitudes  $R_p, R_s$  y fases  $\beta_p, \beta_s$ . Los coeficientes de reflexión  $\rho_p$  y  $\rho_s$  se definen como:

$$\rho_m = R_m(t)/E_m(t) \quad m = p \text{ ó } s \quad (3.3)$$

o explícitamente en términos de las amplitudes y las fases,

$$\rho_m = (R_m/E_m) \exp(\beta_m - \alpha_m) \quad m = p \text{ ó } s \quad (3.4)$$

las diferencias de fase,  $\beta_m - \alpha_m$ , no son directamente medibles, pero formando el coeficiente  $\rho_p/\rho_s$  y arreglando términos se producen cantidades medibles como:

$$\rho_p/\rho_s = (R_p/R_s)/(E_p/E_s) \exp[i(\beta - \alpha)] \quad (3.5)$$

donde  $\beta = \beta_p - \beta_s$  y  $\alpha = \alpha_p - \alpha_s$  son las diferencias de fase entre las componentes p y s después y antes de la reflexión. Definiendo ahora:

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

$$\tan \psi = (R_p/R_s)/(E_p/E_s) \quad \rho = \rho_p/\rho_s \quad (3.6)$$

la ecuación (3.5) se vuelve:

$$\rho = \tan \psi^{i\Delta} .$$

(3.7).

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, la cual 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, ambos producidos por la reflexión.

Las componentes  $\psi$  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.

### 3.1.3 El elipsómetro y su funcionamiento.

Un elipsómetro es un instrumento electro-óptico de precisión diseñado especialmente para medir  $\psi$  y  $\Delta$ . Sus componentes son mostradas en la fig 3.1.1. y el principio de operación es el siguiente:

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

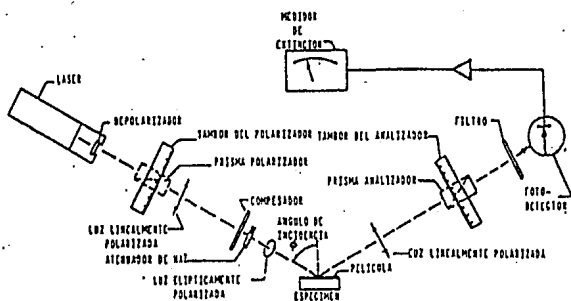


Fig. 3.1.1 Esquema de los componentes y funcionamiento de un elipsómetro.



La luz, después de ser reflejada por la muestra, pasa por un analizador, que es un segundo prisma birrefringente y finalmente es 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 y pueden ser rotados en formas independientes. 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 grados. Sin embargo, en general esos mínimos no corresponderán a una verdadera extinción, ya que esta sólo puede ser alcanzada si la luz reflejada es linealmente polarizada.

Así, se debe ajustar la orientación del polarizador hasta que la luz reflejada sea linealmente polarizada, y puede ser extinguida por el analizador. En términos prácticos, una condición necesaria para que ocurra extinción es que  $\beta$  sea 0 o 180 grados. Ahora bien, si  $\beta=0$   $\Delta=d$ , esto implica que 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 término 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 que 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  $\delta=90$  grados entre las componentes del campo eléctrico.

También, comunmente el compensador se orienta de manera tal que su eje rápido haga un ángulo de +45 grados con el plano de incidencia (los ángulos se definen positivos en la dirección contraria al movimiento de las manecillas del reloj, viendo hacia la fuente de luz). Bajo estas condiciones se demuestra que las ecuaciones para la  $\psi$  y  $\Delta$  son:

$$\psi = A_1 \quad (3.8).$$

$$\Delta = 90^\circ - 2\rho \quad (3.9).$$

o, dado que  $A_2 = 180^\circ - A_1$  y  $P_2 = 90^\circ + P_1$ , las ecuaciones anteriores se pueden reescribir como:

$$\psi = [180^\circ - (A_2 - A_1)]/2 \quad (3.10).$$

$$\Delta = 360^\circ - (P_1 + P_2) \quad (3.11).$$

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

En el caso de que la luz se refleje sobre la superficie de un sustrato sin película, el coeficiente  $\rho$  de la ecuación elipsométrica se calcula directamente de las ecuaciones de Fresnel.

Si la reflexión ocurre sobre un sustrato con una película delgada encima,  $\rho$  se calcula a partir de las expresiones obtenidas por P. Es decir:

$$\rho_m = (\Gamma_{12m} + \Gamma_{23m} e^D) / (1 + \Gamma_{12m} \Gamma_{23m} e^D) \quad m = p, s \quad (3.12).$$

donde  $r_{12a}$  y  $r_{23a}$ , son los coeficientes de reflexión de Fresnel para la interfase ambiente-película y película-sustrato respectivamente, que dependen 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 ( $\phi_2$ ).

Dada la complejidad de los cálculos descritos arriba, 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 situaciones encontradas.

### 3.2 Forma de hacer medidas elipsométricas.

Las medidas elipsométricas, se pueden hacer, en principio, haciendo incidir el haz de luz sobre la muestra, a cualquier ángulo distinto de cero. Sin embargo, es importante mencionar que el ángulo de incidencia debe ser escogido para dar la máxima sensibilidad en la medida del espesor de la película para este propósito, la sensibilidad se define como el cambio de la lectura  $p$  del polarizador o de la lectura  $A$  del analizador, con el espesor de la película, es decir,  $dp/db$  y  $dA/db$ .

Como último aspecto importante debe mencionarse que aún 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 medidas del índice de refracción.

En las medidas elipsométricas se supone que todas las interfaces son idealmente planas, sin embargo se han demostrado que para películas muy delgadas ( $<200$  Angstroms) esta aproximación falla debido a que la rugosidad de las interfaces se vuelve significativa en relación al espesor de la película. Independientemente de esto, el comportamiento de las ecuaciones elipsométricas es tal que para espesores pequeños, ligeras variaciones (una décima de grado) en los ángulos medidos para el polarizador y analizador, conducen a fuertes variaciones en los valores calculados para el índice de refracción. Espesores razonables y adecuados para evitar los problemas antes mencionados son entre 800 y 1200 Angstroms.

### 3.3 Espectroscopía de Infrarrojo:

3.3.1 Espectroscopía de Infrarrojo como una técnica importante en el estudio de películas delgadas.

La espectroscopía de infrarrojo (IR), se ha convertido en una técnica importante en el análisis estructural de sustancias orgánicas e inorgánicas en cualquiera de sus fases líquida, sólida o gaseosa. La información que proporciona sobre un compuesto cualquiera, se puede obtener mediante espectros de absorción, transmisión o reflexión que como se sabe están íntimamente relacionados.

3.3.2 Principio de operación de la espectroscopía de infrarrojo.

Los principios de operación de la espectroscopía IR son los mismos que la espectroscopía óptica. Cuando un haz de radiación monocromática de intensidad  $I_0$  incide sobre una sustancia, una fracción de esta radiación es transmitida, otra fracción es absorbida y otra más reflejada. La fracción de la luz absorbida es la que permite caracterizar al material ya que está determinada por el coeficiente de absorción  $\alpha$  del material y el espesor que presenta la muestra al paso de la radiación. Sin embargo, en la práctica la fracción de luz absorbida por una muestra se determina indirectamente midiendo la transmitancia  $T=I_t/I_0$ , y/o la reflectancia  $R=I_r/I_0$ , donde  $I_t$  e  $I_r$  son las intensidades de la radiación transmitida y reflejada respectivamente. La dependencia de cualquiera de estas fracciones respecto a la frecuencia espacial  $K=1/\lambda$  de la radiación constituye un espectro.

### 3.3.3 Teoría de la espectroscopía de infrarrojo.

Por cuestiones prácticas los métodos espectrofotométricos comúnmente el porcentaje de transmisión de radiación incidente al pasar por la muestra, de manera que la absorción normalmente se determina a partir de la transmitancia. En el lenguaje de los espectroscopistas la absorbancia  $A$  suele definirse como.

$$A = - \log (T) \quad (3.13)$$

De esta definición se observa que aún cuando la transmitancia solo toma valores entre 0 y 1 , la absorbancia puede tomar valores mayores que 1. Por ejemplo , para una transmisión del 1% . $T=0.01$  y  $A=2$ .

La relación entre la transmitancia  $T(K)$  y el coeficiente de absorción intrínseco  $\alpha(K)$  del material se conoce como ley de Beer-Lambert y se expresa como:

$$\log_e (T(K)) = - \alpha(K)b \quad (3.14)$$

donde  $b$  es el espesor que presenta la muestra en la dirección del haz. La importancia de esta ecuación, es que permite determinar el espectro de absorción  $\alpha(K)$  a partir del espectro de transmisión  $T(K)$ .

El coeficiente de absorción  $\alpha(K)$  se define como la probabilidad de absorción de un fotón por unidad de longitud. Si se supone que en el material existe una concentración  $C_i$  (#/cm<sup>3</sup>) de centros de absorción de naturaleza  $i$  , caracterizados por una sección eficaz  $\sigma_i$ (cm<sup>2</sup>), entonces el factor de absorción debido a estos centros está dado por:

$$\alpha_i(K) = \sigma_i(K)C_i \quad (3.15)$$

El coeficiente de absorción total  $\alpha(K)$  de la sustancia es la suma de los coeficientes de absorción parciales  $\alpha_i(K)$ ,

$$\alpha(K) = \sum_i \alpha_i(K) = \sum_i \sigma_i(K)C_i \quad (3.16)$$

Por lo tanto, el espectro de absorción total se compone de los espectros de absorción de los distintos centros de absorción. Ahora bien, como se sabe, los sólidos presentan distintos tipos de absorción dependiendo del rango de frecuencias de la radiación que se hace incidir sobre ellos.

En la región infrarroja que es la que aquí interesa, hay dos tipos fundamentales de absorción en sólidos: absorción por portadores de carga libres, y absorción por enlaces atómicos. Por ello la espectroscopía infrarroja permite analizar la composición y características de una gran diversidad de materiales. Las medidas en esta región espectral generalmente se utilizan como método de rutina para el análisis cualitativo de sustancias, sin embargo, el análisis se puede hacer cuantitativamente.

La instrumentación empleada en la detección de la radiación infrarroja es similar a la usada en los espectrofotómetros de UV y visible. El problema común a todas las aplicaciones espectroscópicas en infrarrojo es obtener una gráfica de alguna función de la intensidad de la radiación contra la frecuencia. Sin embargo no hay detectores de infrarrojo conocidos que puedan monitorear simultáneamente intensidad y frecuencia con la resolución necesaria. En esta región todos los detectores son integradores, es decir, promedian todas las frecuencias que reciben proporcionando una lectura de intensidad. Debido a este problema se han desarrollado dos tipos de espectrofotómetros de infrarrojo, los dispersivos y los de transformada de Fourier.

#### 3.4 Componentes de un espectrofotómetro IR.

Los tres componentes básicos que caracterizan a un espectrofotómetro IR dispersivo son: Una fuente de radiación IR que suministra la iluminación incidente sobre la muestra bajo estudio; un monocromador, que dispersa la energía radiante en sus varias frecuencias y permite una serie de rendijas o aberturas seleccionar una banda estrecha de frecuencias de salida; un detector que transforma la energía de la banda de frecuencias en señal eléctrica, que se amplifica lo suficiente para ser registrada.

Así, en este tipo de espectrofotómetro, variando la frecuencia enfocada sobre la rendija que va al detector se obtiene la gráfica de intensidad contra frecuencia.

El espectrofotómetro de infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR), opera de manera radicalmente distinta ya que en este se sustituye el monocromador y rendijas por un interferómetro de Michelson. Este último tipo de espectrofotómetro presenta múltiples ventajas respecto al dispersivo.

#### 3.4.1 Principio de operación de un espectrofotómetro (FT-IR).

El principio de operación del espectrofotómetro(FT-IR), es el siguiente. El corazón de este tipo de aparato es el interferómetro de Michelson mostrado en la fig 3.1.2.

que es un dispositivo que preserva información tanto de frecuencia como de intensidad. La radiación colimada de una fuente IR extendida A (con una mezcla de frecuencias en IR), se dirige hacia el interferómetro e incide sobre el divisor de haz B. Aproximadamente el 50,% de la radiación de la luz es transmitida hacia el espejo fijo, C. El resto de la radiación es reflejada y dirigida hacia el espejo móvil D. Cuando los dos haces son reflejados desde la superficie de ambos espejos, se recombinan en el divisor de haz donde ocurre interferencia constructiva o destructiva, dependiendo de la posición relativa del espejo en movimiento respecto al espejo fijo.

Considerando una sola frecuencia de la radiación, sucede que al mover el espejo D a una posición tal que la longitud de camino óptico B-C sea la misma que la B-D, los dos haces tendrán la misma fase e interferirán constructivamente. En este caso en el detector se observará una señal de intensidad máxima. La posición del espejo(D-1), es llamada el punto de diferencia de camino corto cero ó DCC.

Si el espejo se mueva a una posición tal que B-D es  $1/4$  de longitud de onda mayor que la longitud B-C, la diferencia de camino óptico total entre los dos haces será de  $1/2$  longitud de onda y por lo diferirán en fase 90 grados.

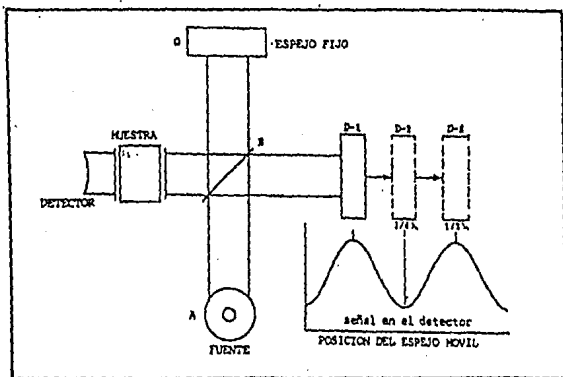


Fig. 3.1.2 Operación del interferómetro de Michelson en el cual se basa el espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).



En este caso habrá interferencia destructiva y la intensidad de la señal observada por el detector será mínima. Con cada desplazamiento subsecuente de  $1/4$  de longitud de onda se repetirá este mismo patrón de interferencia constructiva y destructiva, formando una onda senoidal o cosenoidal como se muestra en la misma fig 3.1.2.

Así, la radiación de una sola frecuencia resulta en un patrón de interferencia que es una onda senoidal modulada cuya frecuencia es determinada por la velocidad del espejo en movimiento. Para cualquier diferencia de campo óptico, o retardo  $X$ , la señal en el detector está dada por:

$$I(X) = 0.5 I(K) \cos(2\pi KX) \quad (3.17)$$

Este mismo proceso ocurre para cada longitud de onda  $\lambda$  o número de onda  $K$  de la fuente IR extendida. La señal en el detector resultante es la suma de todas las señales moduladas. Esta suma es llamada un interferograma y es la señal que observa el detector. Analíticamente se expresa como:

$$I(X) = 0.5 \int_{-\infty}^{\infty} I(K) \cos(2\pi KX) dK \quad (3.18)$$

Debe notarse que todas las frecuencias tienen un máximo en la posición de DCC, y es la única posición en donde todas las señales están en fase al mismo tiempo. Esto resulta en una señal muy grande en este punto, con una muy rápida cancelación fuera de él.

En la mayoría de interferómetros de Michelson usados para espectrometría(TF-IR), el espejo se mueve a una velocidad constante  $V(\text{cm/seg})$ . El retardo  $X$  después de que el espejo se ha movido por un tiempo  $t$  segundos después de pasar por el punto DCC es:

$$X = 2Vt \quad (3.19)$$

Sustituyendo este valor en la ecuación (3.18), se obtiene que el interferograma después de un tiempo  $t$  está dado por:

$$I(t) = 0.5 I(K) \cos(2\pi(2VK)t) \quad (3.20)$$

Comparando esta ecuación con la expresión estándar para cualquier señal cosenoidal como función del tiempo se ve que la frecuencia de la señal que llega al detector correspondiente a un número de onda  $K$  está dada por:

$$f = 2 V K \text{ (Hz)} \quad (3.21)$$

De estas dos últimas ecuaciones, se ve que el interferómetro modula cada longitud de onda, en una frecuencia que es directamente proporcional al número de onda. Normalmente la velocidad del espejo es de unos cuantos milímetros por segundo, de manera que las longitudes de onda de infrarrojo son moduladas a frecuencias de audio. Por ejemplo, Si  $V=1\text{mm/seg}$ , radiación de  $400 \text{ cm}^{-1}$  es modulada a 80 Hz y radiación de  $4000\text{cm}^{-1}$  es modulada a 800 Hz.

El interferómetro se puede pensar entonces como un medio para convertir las frecuencias de infrarrojo a frecuencias de audio, en donde los detectores y la electrónica son capaces de rastrear simultáneamente frecuencia e intensidad. La transformada de Fourier es simplemente un artificio matemático para extraer otra vez las frecuencias individuales para la presentación final del espectro de IR.

El espectro  $I(K)$  se calcula explícitamente reescribiendo la ecuación (3.19) en su forma compleja y calculando la transformada de Fourier compleja de  $I(X)$ :

$$I(K) = \int_{-\infty}^{\infty} I(X)\exp(-2\pi KX)dX \quad (3.22)$$

La característica importante del interferograma es que cada punto individual de esta señal contiene información sobre la región entera de infrarrojo.

3.4.2 Equipo usado para medir las constantes ópticas de las películas.

Para medir las constantes ópticas de las películas Usamos un equipo con las especificaciones siguientes:

- i) .- Un elipsómetro de la marca Gaertner L117.
- ii).- Un espectrómetro de Infrarrojo marca Nicolet 205 (FT-IR).
- iii).-Un espectrofotómetro de Ultravioleta UV-260 marca Shimadzu.

## CAPITULO 4

### RESULTADOS Y CONCLUSIONES

#### 4.1 Resultados:

Para la obtención de los resultados se hizo uso de la espectroscopía IR, UV-Vis y Elipsometría los cuales se explican a continuación:

a) La espectroscopía IR y la parte correspondiente a Elipsometría se presentan de manera explícita en el capítulo anterior.

b) Para la explicación del espectro de UV se hace mención al del sistema óptico o monocromador que tiene un espectrofotómetro de UV. Esta parte del espectrofotómetro de UV dispersa y difracta la luz proveniente de la fuente, selecciona una banda del espectro difractado y la divide en dos haces de igual intensidad. Está compuesto por un sistema de espejos, y dos rejillas de difracción, que separan a la radiación de la fuente en los haces monocromáticos que la componen, con un poder de resolución de hasta 0.2nm, y divide al haz en dos de igual intensidad [2,5].

Aquí, un haz incide sobre la muestra y el otro sobre el sustrato, se compara la señal y a partir de tal comparación se obtiene un espectro de absorción, y de este el valor de la brecha óptica usando un programa de cómputo [6].

Las gráficas representan a los parámetros de depósito de las películas y su efecto en las propiedades medidas:

#### Potencial autoinducido:

El potencial autoinducido se midió siguiendo a la referencia [7]. Como se vió en el capítulo 2, existe un potencial en nuestro reactor que tiene influencia en el depósito de las películas.

En la gráfica 4.1 se muestra una tendencia del potencial autoinducido a disminuir conforme aumenta la presión. Algo observado en plasmas excitados por radiofrecuencia [7] y que es debido a un menor grado de ionización, consecuencia de la disminución del camino libre medio de los electrones; asimismo esta disminución en su movilidad acarrea un menor desequilibrio entre la corriente inicial electrónica y la iónica, por lo que también el potencial del plasma tiende a ser menor y el bombardeo disminuye aún más.

En la figura 4.2 se ve que, conforme aumenta la potencia, también aumenta en términos absolutos el potencial autoinducido. En el electrodo vivo hay un mínimo aproximadamente en -96 V y 125W, y en el electrodo aterrizado su mínimo está aproximadamente en -65 V y 125W. La aparición de este mínimo puede obedecerse a un problema de sintonía, es decir a un mal acoplamiento del reactor con el generador a altas potencias, consecuencia de una alteración en la conductancia del gas debido a reacciones en la fase gaseosa.

#### Tasa de depósito.

Las muestras preparadas en el electrodo vivo se veían a simple vista más densas, es decir, más uniformes que en el aterrizado, ya que en el aterrizado se notaron ciertos agujeritos.

Del espesor, que se puede calcular con ayuda de la elipsometría, se sabe cual es la tasa de depósito que se define como:

tasa de dep = grosor/tiempo de depósito.

En la figura 4.3 se observa que, tanto para el electrodo aterrizado como para el vivo, hay una tendencia de la tasa de depósito a aumentar conforme aumenta la potencia, y luego ambos parámetros tienen un máximo y luego decrecen. Teniendo su máximo prácticamente en el mismo intervalo en que el potencial autoinducido alcanza su mínimo en términos reales o su máximo en términos absolutos. Este es un hecho interesante, pues liga la tasa de depósito con la intensidad del bombardeo iónico, y probablemente de neutros también, lo que implica que este bombardeo estimula la movilidad de las especies que hacen crecer el material.

En 4.4 se observa, que conforme aumenta la presión disminuye la tasa de depósito. Esto puede deberse a un incremento en la erosión de material hexagonal por agentes químicos presentes en el plasma, o bien a una disminución en la movilidad de las especies que hacen crecer la película, ya que como se vió en la figura 4.1 el potencial autoinducido disminuye con la presión y por lo tanto también el bombardeo.

En 4.5 se observa como aumenta la tasa de depósito conforme disminuye el % de H. Esto aparentemente implica que ya sea el hidrógeno o compuestos formados por este, e.g. el ácido fluorhídrico, erosionan el material, disminuyendo la tasa neta de depósito.

#### Índice de refracción.

Aquí  $n$  es un parámetro que depende tanto de la densidad como de la composición del material. Se ha reportado [1] que el índice de refracción del c-BN en forma de películas delgadas es cercano a 1.5 y el del h-BN a 1.8. Sin embargo otros autores, y las mediciones del material en bulto señalan hacia valores cercanos a 2.11 [8].

En la figura 4.6 se ve como al aumentar la potencia aumenta el índice de refracción, pero, aproximadamente en 100 Watts disminuye el índice de refracción.

#### Razón cúbico-hexagonal.

Los espectros infrarrojos típicos para las películas de nitruro de boro se muestran en las gráficas que corresponden a la figura 4.7.1 donde se ven los espectros de muestras depositadas sobre Si y NaCl. Se aprecian los picos de especial interés, estos son los correspondientes al c-BN y al h-BN en aproximadamente  $1065\text{ cm}^{-1}$  y  $1370\text{ cm}^{-1}$  que son representativos de estas fases [9]. Si bien el pico de la fase cúbica se ha identificado desde los  $1050$  a los  $1110\text{ cm}^{-1}$  [10, 11], su corrimiento está por lo general asociado a la existencia de esfuerzos internos que cambian el modo vibracional de esta estructura. Las alturas se obtuvieron midiendo la distancia entre la línea base y el punto máximo.

La razón cúbico hexagonal (cub/hex) se calculó dividiendo las alturas de los picos correspondientes a las vibraciones de la fase cúbica y hexagonal respectivamente, como se hace en la literatura [10]. La razón cúbico-hexagonal, es importante porque da una idea de la cantidad relativa de las fases. Como se ha mostrado [12], se ha detectado por análisis de rayos-X la presencia de una fase cúbica cristalina, en muestras preparadas en condiciones muy similares a las de este trabajo, que crece en cantidad, al aumentar la razón cub/hex observada en los espectros IR. por loque, si bien no existe una relación directa, sí se puede hablar de un aumento en la cantidad de fase cúbica cuando aumenta la razón cúb/hex [12].

Algunas muestras preparadas durante este estudio se sometieron a análisis por rayos-X, estas mostraron un pico alrededor de  $43^{\circ}$  que se puede relacionar con la fase cúbica o wurzitica (ambas con coordinación tetrahédrica) del BN [19], y por lo tanto mecánicamente duras.

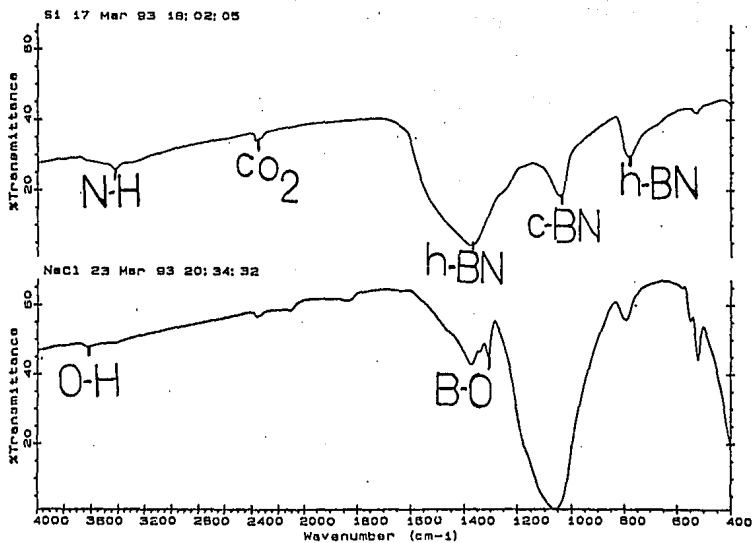


Fig. 4.1.1 Espectros típicos de infrarrojo para películas de EN depositadas en Si y NaCl.



En la figura 4.8 la razón cub/hex para las muestras preparadas tanto en el electrodo aterrizado como en el vivo sobre silicio, se grafica como función de la potencia, dicha razón tiende a disminuir después de un máximo en 75 watts. Este fenómeno es difícil de explicar sobre todo porque se aumenta el bombardeo con la potencia hasta 125 watts, y se esperaría que aumentara la razón cub/hex en la misma forma que lo hace el potencial autoinducido. En el electrodo aterrizado el cambio no es muy significativo, lo cual deja de lado la posible interacción química como explicación a este comportamiento. Es necesario un estudio más detallado de las condiciones del plasma cerca de los dos electrodos para aclarar este comportamiento. En la figura 4.9 se observa una tendencia de esta variable a aumentar, luego disminuye y vuelve a aumentar para el aterrizado y en el vivo sólo tiende a disminuir.

En la figura 4.10 se observa una tendencia de la razón cub/hex a aumentar conforme se aumenta la presión para las muestras preparadas en el electrodo aterrizado. En la figura 4.11 se ve la tendencia de la razón cub/hex a aumentar conforme se aumenta la presión para las muestras producidas sobre el electrodo vivo. Hay que notar sin embargo, que la magnitud de estas razones es mayor que para el caso de las muestras preparadas sobre el electrodo aterrizado. Este comportamiento creciente con la presión es difícil de conciliar con los estudios más recientes de depósitos de c-BN realizados por métodos físicos, donde el bombardeo que origina esfuerzos internos es el responsable de la estabilización de la fase cúbica [13], pero como se vio en la figura 4.1 el potencial autoinducido y por tanto el bombardeo disminuyen con la presión. De este modo sólo puede ser que el aumento en tal razón se deba a efectos químicos, donde un radical o ión formado a más altas presiones establezca los enlaces híbridos  $sp^3$ . Dada la complejidad de la química del plasma, en especial de uno que tiene 4 diferentes gases interactuando entre sí, sería muy aventurado señalar qué gas o especies son los responsables de este fenómeno, sin embargo es probable que como otros estudios han sugerido [14]- el hidrógeno atómico, en forma análoga al papel que juega en el crecimiento de diamante por métodos asistidos por plasmas, coadyuve a la formación de enlaces de coordinación tetrahédrica.

En la figura 4.11 se ve una tendencia a aumentar de la razón cub/hex conforme aumenta el tiempo de depósito. Aunque hay ciertas variaciones la tendencia es creciente, lo que sugiere un fenómeno dependiente del tiempo o del espesor en torno a la formación de la fase cúbica. Un fenómeno similar ha sido reportado por otros autores [13], siendo la causa el desarrollo de esfuerzos superficiales crecientes, a medida que el depósito y el bombardeo van creciendo.

En 4.12 se ve una tendencia de la razón cub/hex a aumentar conforme aumenta el % de H y es más notorio en NaCl que en Si. En general dicha razón era mayor para las muestras en sal que en silicio, lo que implica una influencia de la estructura del sustrato en la de la película. Esto parecería confirmar la hipótesis de que el hidrógeno, o especies formadas por él, estimulan el crecimiento de material con coordinación tetrahédrica.

#### Ancho de banda:

En una red cristalina, la banda de valencia corresponde a aquellos electrones que están enlazando dos sitios específicos. La banda con mayor energía (de conducción), representa a los electrones que son libres de viajar a través del cristal. La brecha óptica o banda prohibida, que se encuentra entre las dos anteriores, da el rango de energías que los electrones no pueden poseer en forma estable, cualquier electrón que alcance (por excitación térmica o interacción con radiación ionizante) una energía dentro de esta banda, perderá energía espontáneamente y caerá en la banda de valencia.

En 4.13 se observa como el ancho de banda óptica aumenta conforme aumenta la potencia y se nota como en el vivo empieza con un ancho de banda mayor que en el aterrizado. Esto es muy probablemente debido a que al aumentar la potencia y por tanto el bombardeo, se hayan removido defectos de la brecha prohibida, sean estos de origen físico o químico. En 4.14 se observa como aumenta la razón B/N conforme se aumenta el flujo de Ar y después hay una disminución en la razón B/N, también se observa una tendencia análoga para la razón cub/hex.

### Efecto del Argón.

Además hay que hacer notar que hubo diferencias en las propiedades de las películas preparadas con y sin argón. Ver figuras. 4.14 , la composición se midió con técnicas nucleares y por espectroscopia Auger [15]. El argón afecta seguramente la química del plasma, además de aumentar el potencial autoinducido (ver figura 4.1), lo que ocasiona que el arribo de otras especies a la superficie de los sustratos se vea modificado y por tanto se dé un cambio en la composición de las muestras, lo mismo que en la de razón cub/hex.

## CONCLUSIONES

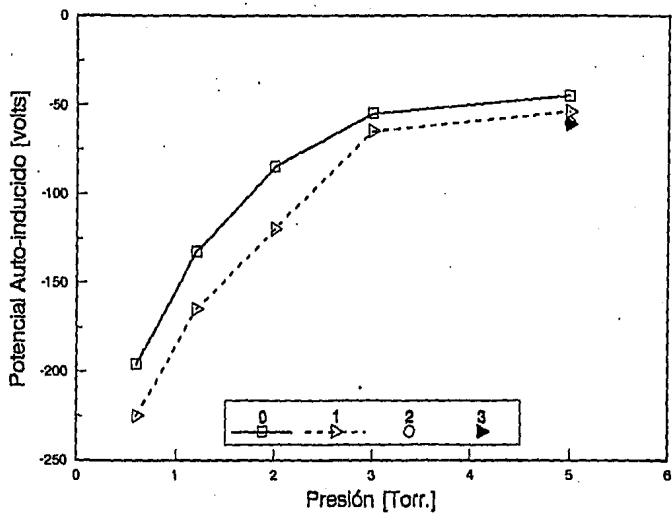
Se sintetizaron películas delgadas de nitruro de boro por el método PECVD ( depósito de vapores químicos asistidos por plasma ) usando los siguientes gases: Ar, BF<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, y N<sub>2</sub>.

La homogeneidad en el depósito de las películas depende del flujo de gases y del electrodo sobre el que se hayan depositado, siendo más uniformes en el electrodo vivo que recibía un bombardeo más intenso. Se notó también que el índice de refracción variaba, dependiendo de cual fuera el tipo de sustrato en el cual se hacían los depósitos.

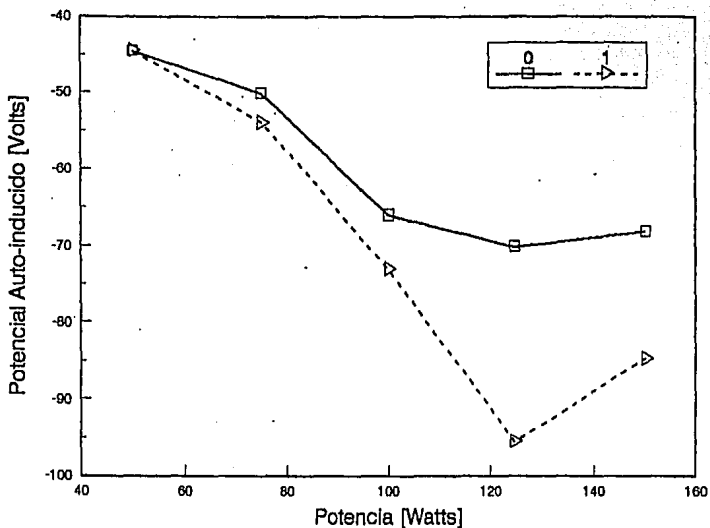
Vimos que a temperaturas relativamente bajas ( i.e, a 300 grados centígrados), se obtuvieron resultados muy similares a los que se encuentran en la literatura.

Otra cosa importante es que, las películas depositadas en el electrodo vivo tuvieron características más semejantes a las reportadas en la literatura, que las depositadas en el electrodo aterrizado. Además hubo una clara influencia del potencial autoinducido generado en el circuito acoplado capacitivamente. Además, para los espectros de infrarrojo se ve que también hay una mayor reproducibilidad en las películas depositadas en el electrodo vivo ya que los resultados se parecen ó son muy semejantes a los publicados también en la literatura.

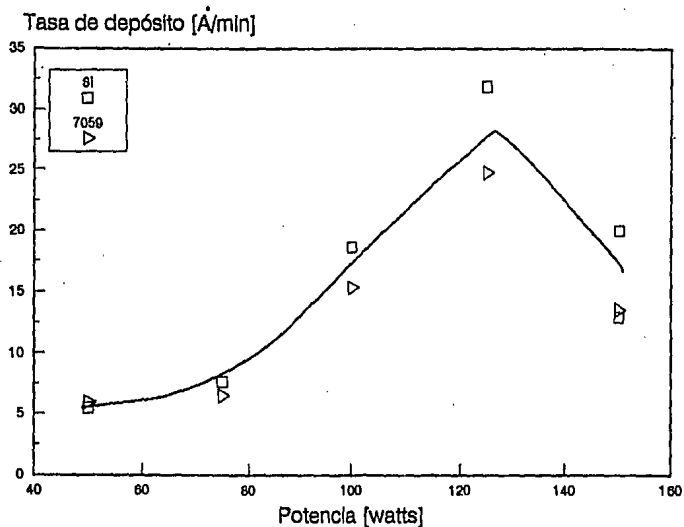
En tales espectros se observaron los picos correspondientes a la fase cúbica y hexagonal, y se vió que variaron con las condiciones de depósito; aumentando con el contenido de hidrógeno, la presión de depósito y disminuyendo con la potencia, sugiriendo que la acción química de especies presentes en el plasma juega un papel importante en la determinación de la estructura del depósito.



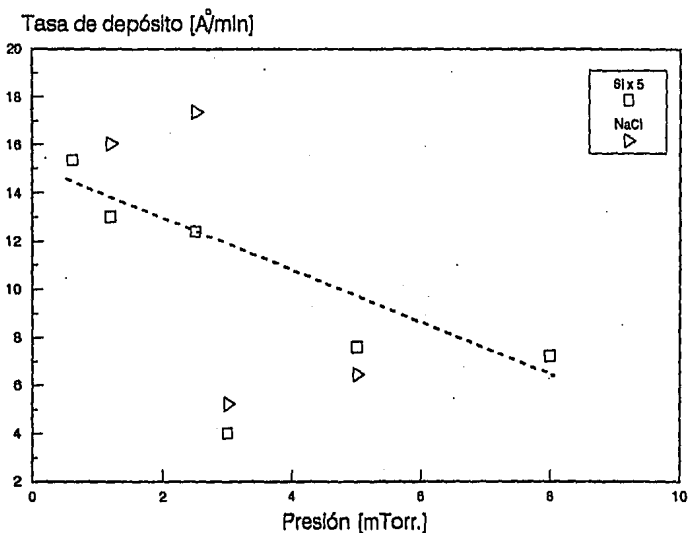
Gráfica 4.1 Potencial Auto-inducido (Volts) contra Presión (Torr). La leyenda indica el flujo de Argón (en SCCM) al interior del reactor.



Gráfica 4.2 Potencial Auto-inducido (Volts) contra Potencia (Watts). Aquí, también se indica el flujo de Argón (en SCCM) al interior del reactor.

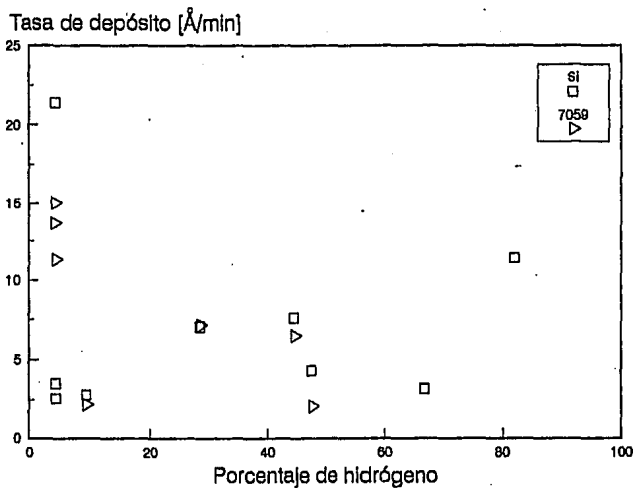


Gráfica 4.3 Tasa de depósito (A/min) contra Potencia (Watts). La leyenda indica □ sobre que sustrato fué hecho el depósito. Aquí la línea continua es solo una guía visual.

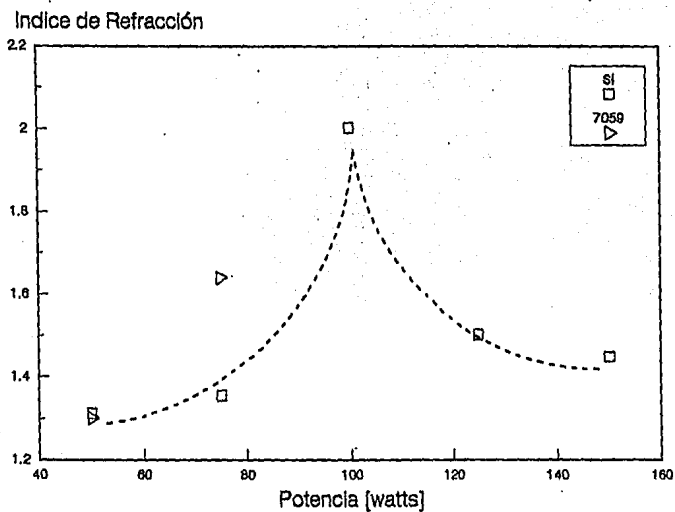


Gráfica 4.4 Tasa de depósito ( $\text{Å}/\text{min}$ ) contra Presión (mTorr). La leyenda indica la señal tomada en películas, sobre Si se multiplicó por 5 para usar la misma escala. Hubo un comportamiento más ajustado en Si que para NaCl. la línea indica solamente una guía visual.



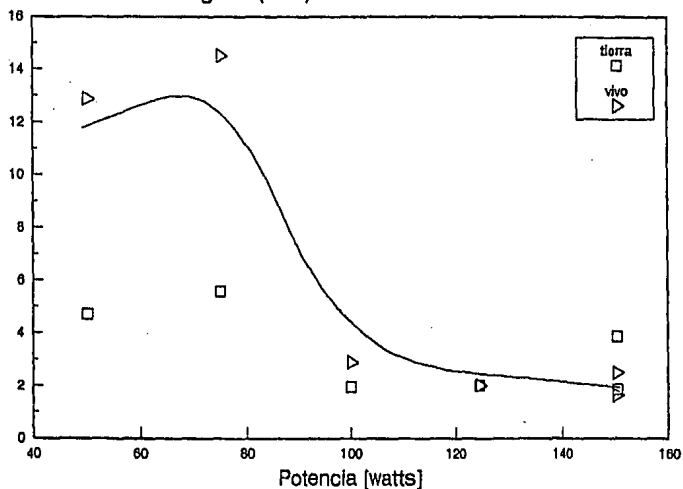


Gráfica 4.5 Tasa de depósito ( $\text{\AA}/\text{min}$ ) contra porcentaje de hidrógeno (SCCM). La leyenda indica el tipo de sustrato en el que se realizó el depósito.



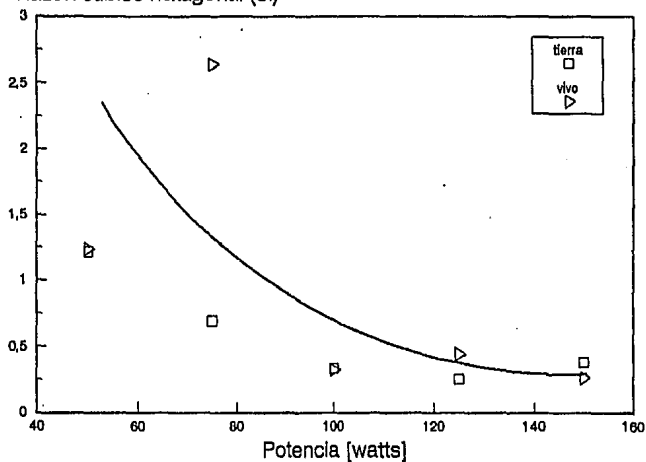
Gráfica 4.6 Índice de refracción contra Potencia (Watts). Aquí, se observa un mejor comportamiento en Si que 7059. Aquí también la línea es solo una guía visual.

### Razón cúbico hexagonal (NaCl)

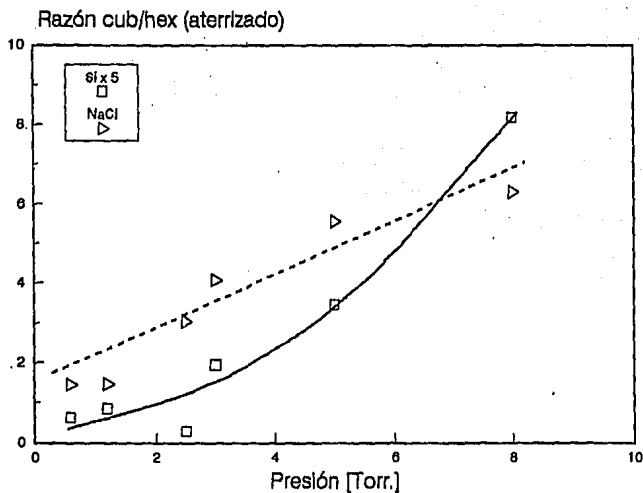


Gráfica 4.7 Razón cub/hex (NaCl) contra Potencia (Watts). La leyenda indica el electrodo sobre el cual se hizo el depósito. Al igual que en las anteriores la línea solo indica una guía visual.

Razón cúbico hexagonal (Si)

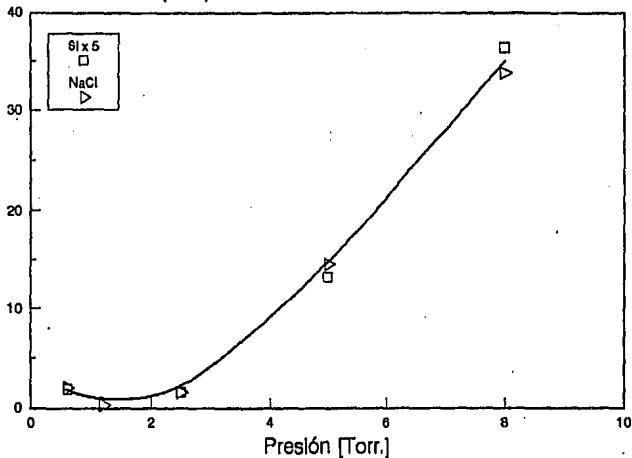


Gráfica 4.8 Razón cub/hex (Si) contra Potencia (Watts). Aquí, se indica en cual electrodo fué hecho el depósito. Aquí la línea continua indica una guía visual.

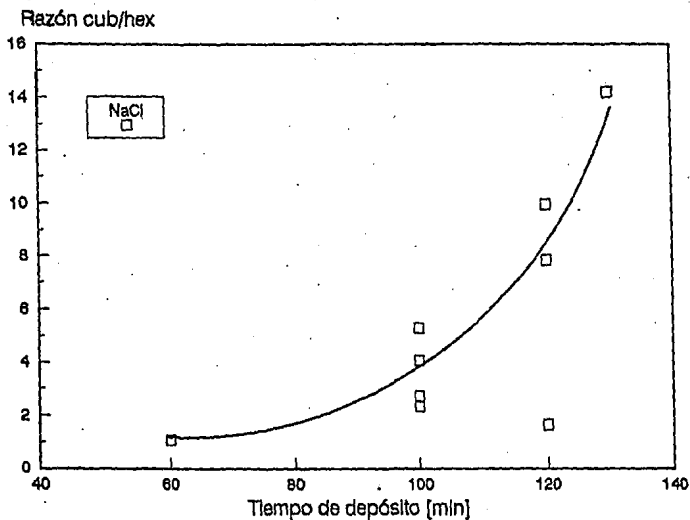


Gráfica 4.9 Razón cub/hex (Aterizado) contra Presión (Torr). Aquí, se observa como para Si y NaCl existe la misma tendencia. Aquí la línea continua indica una guía visual.

Razón Cub/hex (Vivo)

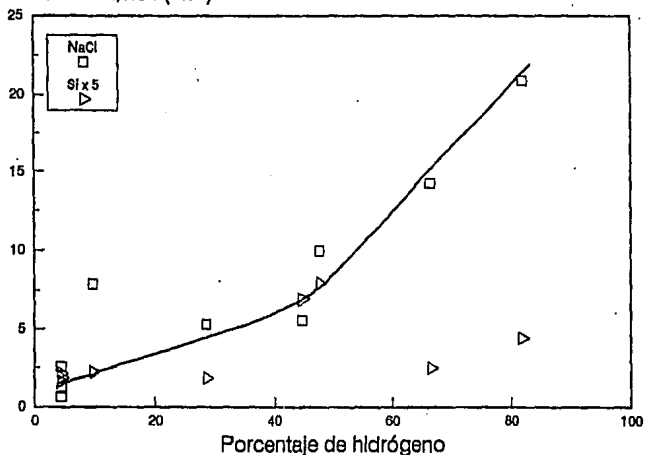


Gráfica 4.10 Razón cub/hex (vivo) contra Presión (Torr).  
Aquí, se observa la misma tendencia tanto para NaCl y Si. Aquí la línea continua indica una guía visual.



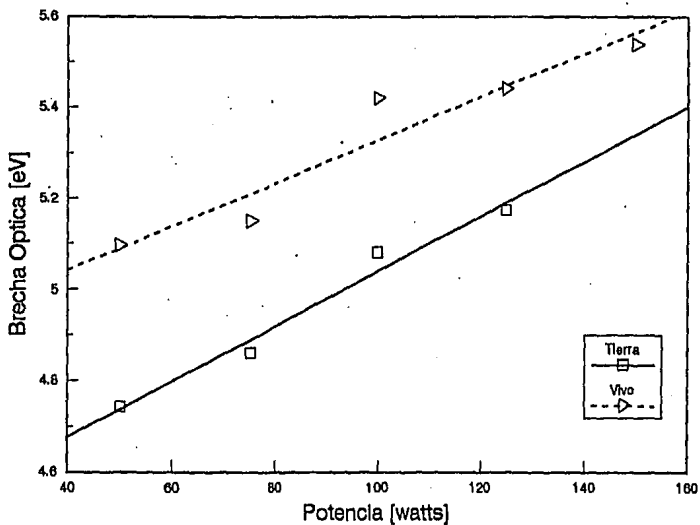
Gráfica 4.11 Razón cub/hex contra Tiempo de depósito (min). Aquí, se observa como la razón cub/hex tiende a crecer con el tiempo de depósito. Aquí la línea continua indica solo una guía visual.

Razón Cub/hex (Vivo)



Gráfica 4.12 Razón cub/hex (vivo) contra Porcentaje de hidrógeno (SCCM). Aquí, se señala sobre que sustratos fueron depositadas las muestras, y además existe un mejor comportamiento en NaCl. Aquí la línea continua indica una guía visual.





Gráfica 4.13 Brecha Óptica (eV) contra Potencia (Watts). La leyenda indica el electrodo en el cual fué hecho el depósito. Las pendientes de las rectas fueron calculadas usando cuadrados mínimos, y tienen valores muy semejantes (se observa que son casi totalmente paralelas).

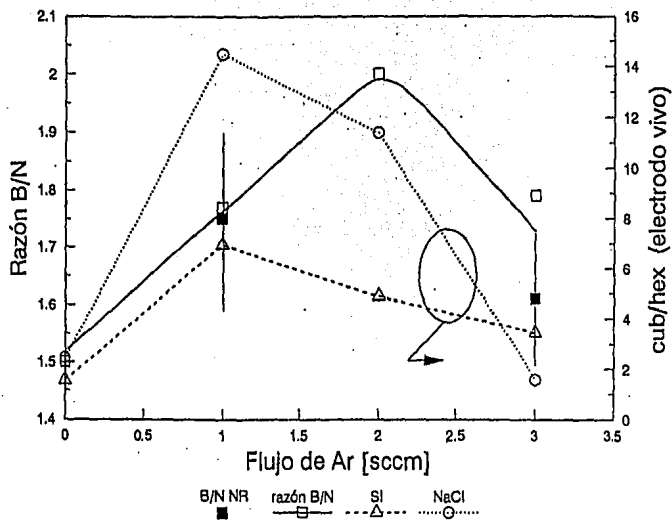


Fig 4.14 Efectos del flujo de Ar en la composición relativa y la razón cub/hex. Los datos denotados por un cuadro lleno se obtuvieron a partir de técnicas nucleares bombardeando la muestra como se describe en el apéndice 1. Tomado de la referencia 15.

Retrodispersión de Rutherford(RBS).

La retrodispersión de Rutherford, o espectrometría de retrodispersión, es una de las técnicas de análisis más difundidas y con mayores ventajas.

Los principios del método son simples. Un haz de iones colimado y monoenergético incide sobre un blanco. En general, un cierto número de estos iones serán dispersados por los núcleos del blanco, en ángulos mayores de 90 grados con respecto a la dirección de incidencia. El número de iones retrodispersados en una cierta dirección, así como su energía, dan información del blanco.

El sistema experimental típico se encuentra en forma esquemática en la fig A.1.1 ,y su elemento fundamental es un acelerador de partículas, usualmente del tipo Van de Graaf, que permita alcanzar energías del orden de 1MeV. Por otro lado, el tipo de detector empleado es de estado sólido(barrera superficial). Además, la cámara de dispersión se halla normalmente en vacío(del orden de  $10^{-6}$  torr).

Las magnitudes fundamentales que intervienen en RBS son cuatro:

1)El factor cinemático de dispersión, K ,que es una medida de la energía cedida por el proyectil al blanco en la colisión. Es una función de las masas del proyectil y átomo blanco, así como del ángulo de dispersión.

En el sistema laboratorio, la expresión para K es:

$$K = E_1/E_0 = \left\{ \frac{[1 - (M_1/M_2)^2 \text{Sen}^2 \theta]^{1/2} + (M_1/M_2) \text{Cos} \theta}{1 + (M_1/M_2)} \right\}^2 \quad (\text{A. 12})$$

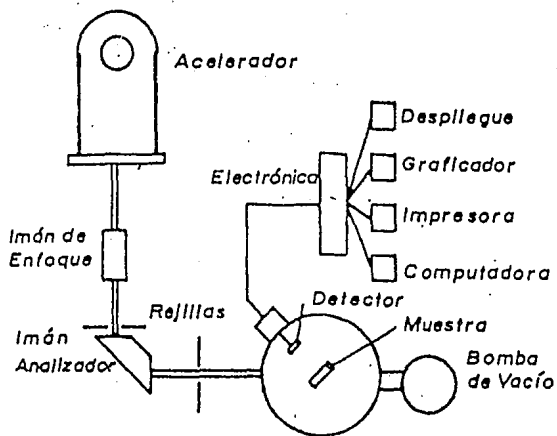


Fig. A.1.) Dispositivo experimental para espectrometría de Retrodispersión de Rutherford.

$E_1$  es la energía final del proyectil,  $E_0$  su energía de incidencia,  $M_1$  y  $M_2$  son las masas del proyectil y blanco, respectivamente, y  $\theta$  es el ángulo al cual se dispersa la partícula incidente. Una característica de esta cantidad es que tiene un mínimo en 180 grados, independientemente del valor de  $M_1$  y  $M_2$ . Además, sólo depende del cociente  $M_1/M_2$ .

El factor cinemático  $K$  es la base de la sensibilidad de RBS para detectar masas. Si se conocen las cantidades  $M_1$ ,  $E_0$  y  $\theta$ , y se mide la energía final  $E_1$ , se puede evaluar la masa del blanco  $M_2$ , pues es la única incógnita en la ecuación(3). Es preciso apuntar, también, que la energía perdida por el ion incidente en la colisión es mayor si las masas de los blancos son pequeñas.

La Sección Eficaz de Dispersión, que marca la probabilidad con la cual el fenómeno de retrodispersión se lleva a efecto. Aparece, inicialmente, el concepto de sección eficaz diferencial,  $d\sigma/d\Omega$ , definida como:

$$d\sigma/d\Omega = (1/Nt) \left[ (dQ/d\Omega)/Q \right], \quad (A. 13)$$

Ecuación en la que  $N$  es la densidad de átomos del blanco,  $t$  su espesor,  $Q$  el número total de partículas incidentes, y  $dQ$  es el número de partículas dispersadas en el ángulo sólido  $d\Omega$ . Para el caso de un proyectil con una energía  $E$ , y una interacción de tipo coulombiano con el núcleo del átomo blanco, resulta para la sección eficaz diferencial en el sistema laboratorio:

$$d\sigma/d\Omega = \left[ \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right] \frac{4}{\text{Sen}^4 \theta} \frac{[1 - ((M_1/M_2)\text{Sen}\theta)]^{1/2} + \text{Cos}\theta}{[1 - ((M_1/M_2)\text{Sen}\theta)^2]^{1/2}}. \quad (A. 14)$$

Expresión debida a Rutherford (de ahí el nombre de la técnica de análisis). Los hechos importantes a observar en esta expresión son los siguientes:

i)  $d\sigma/d\Omega$  es proporcional a  $Z_1^2$ , lo cual implica que iones con mayor carga tienen una probabilidad mayor de ser dispersados, como ocurre con He, comparado con protones, para un blanco determinado.

ii)  $d\sigma/d\Omega$  es proporcional a  $Z_2^2$ . Los blancos de elementos pesados ofrecen mayor sección eficaz para un proyectil dado. Esto hace que la sensibilidad sea mayor para estos elementos que para los ligeros, lo que como se verá más adelante limita el uso de esta técnica en películas de BN.

iii)  $d\sigma/d\Omega$  es inversamente proporcional al cuadrado de la energía del ion.

iv)  $d\sigma/d\Omega$  aumenta rápidamente cuando  $\theta$  es pequeño.

3) La pérdida de Energía, cantidad que ya se había definido previamente, y que otorga a RBS su percepción en profundidad. Además de la pérdida de energía o poder de frenamiento, se define la sección eficaz de frenamiento, como:

$$c = 1/N \, dE/dX \quad (A. 15)$$

Con  $N$  la densidad de átomos del blanco. Esta es, en ocasiones, más práctica en su utilización, pues no depende de la cantidad de material presente.

4) Las fluctuaciones de energía (Energy Straggling), que son de carácter estadístico, y que limitan la resolución de masa y de profundidad del método.

En general existen tres formas de aplicar RBS a la medición de espesores de películas delgadas. A continuación se describe cada una de ellas:

1) Anchura de Energía del Espectro.

Para entender este método, se hace referencia a la fig A.2. En ella, un haz de iones incide sobre una película, formando un ángulo  $\theta_1$  con la normal a ésta, y son dispersados y detectados a un ángulo  $\theta_2$  con la misma normal. La energía inicial es  $E_0$ ; los iones que son retrodispersados en la superficie son detectados con una energía  $KE_0$ , mientras que aquéllos que rebotan en la última capa de la película emergen de ella con una energía  $E_1$ , que depende del espesor  $t$ .

La película producirá un espectro como el de la fig A.2(b), el cual presenta un ancho de energía dado por:

$$\Delta E = KE_0 - E_1 \quad (A.16)$$

Por otro lado, en primera aproximación, la energía  $E_1$  se puede calcular con:

$$E_1 = KE - t / \cos \theta_2 dE/dX \Bigg\}_{\text{salida}} \quad (A.17)$$

donde, a su vez,  $E$  está expresada por:

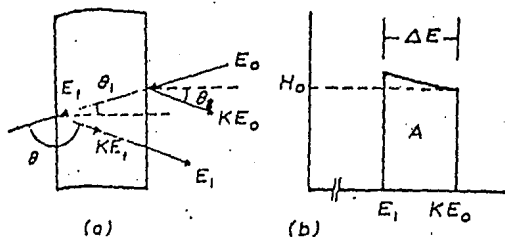


Fig. A.1.2 (a) Representación esquemática del proceso de retrodispersión en una partícula; y (b) la señal de retrodispersión resultante.



$$E = KE_0 - t / \cos \theta_1 \left. \frac{dE}{dX} \right\}_{\text{Entrada}} \quad (\text{A.18})$$

de lo cual se desprende:

$$KE_0 - E_1 = \left[ K / \cos \theta_1 \left. \frac{dE}{dX} \right\}_{\text{Entrada}} + 1 / \cos \theta_2 \left. \frac{dE}{dX} \right\}_{\text{Salida}} \right] t \quad (\text{A.19})$$

o de otra forma:

$$\Delta E = \left[ \bar{\epsilon} \right] Nt \quad (\text{A.20})$$

en que el factor de sección eficaz de frenado se define como:

$$\left[ \bar{\epsilon} \right] = K / \cos \theta_1 \epsilon_{\text{Entrada}} + 1 / \cos \theta_2 \epsilon_{\text{Salida}} \dots \dots \dots (\text{A.21})$$

Así, pues midiendo el ancho del espectro, y evaluando el factor de sección eficaz de frenamiento con la ayuda de tablas o expresiones analíticas, se puede calcular el espesor de la película, con la ecuación A.20.

2) Número total de cuentas en el espectro.

Si se suman todas las alturas de cada canal en el espectro de la película, se puede obtener una relación entre el número total de cuentas y el espesor. Si la película se subdivide en intervalos de espesor  $\tau_i$ , el número de iones detectados que fueron retrodispersados por la  $j$ -ésima capa de la película es:

$$H_i = \sigma(E_i) \Omega Q N \tau_i / \cos \theta_i, \quad (\text{A.22})$$

En donde  $\sigma(E_i)$  es la sección eficaz de retrodispersión a la energía  $E_i$ ,  $\Omega$  el ángulo sólido subtendido por el detector,  $Q$  el número total de iones incidentes. Sumando sobre todos los intervalos se obtiene:

$$A = \sum_i H_i = \sum_i \sigma(E_i) \Omega Q N \tau_i / \cos \theta_i. \quad (\text{A.23})$$

Al tomar el límite en que  $\tau_i \rightarrow 0$ , resulta:

$$A = (\Omega Q N / \cos \theta) \int_0^t \sigma(E) dX. \quad (\text{A.24})$$

La integral puede evaluarse con diversos métodos o aproximaciones. La más simple es la llamada aproximación superficial, que considera la energía del ion dentro de la película como constante, e igual a la energía de incidencia. De esta manera, se tiene para el espesor de la película:

$$Nt = \left[ A_0 / \sigma(E_0) \Omega \right] \cos \theta_1 \quad , \quad (A.25)$$

donde se ha puesto el subíndice 0 a A para identificar la aproximación superficial. Se pueden efectuar mejores aproximaciones para la medición de t.

Corrimiento en la energía máxima detectada.

Cuando se tiene una película sobre un sustrato, la energía de los iones retrodispersados por la superficie del sustrato tendrá una energía menor a la que tendría si no existiera la película, es decir, si se tuviera una superficie limpia. Evidentemente, este corrimiento en la energía depende del espesor de la película.

Es fácil demostrar que el corrimiento, definido por:

$$\Delta E_s^P = K_s E_0 - E_{1s,t} \quad , \quad (A.26)$$

se puede calcular mediante la ecuación:

$$\Delta E_s^P = K_s (N_{1tp} / \cos \theta_1) c_{Entrada}^P + (N_{2tp} / \cos \theta_2) c_{Salida}^P \quad , \quad (A.27)$$

donde  $K_s$  es el factor cinemático del sustrato, y los índices  $p$  y  $s$  se refieren a la partícula y el sustrato, respectivamente. La ecuación (A.27) se puede reducir a la forma:

$$\Delta E = \left[ \begin{array}{c} P \\ \bar{c} \\ S \end{array} \right] N p t_p, \quad (A.28)$$

en analogía con la ecuación A.20.

En estas tres variantes de RBS para la medición de espesores tienen importantes limitaciones. La más importante de ellas, en el caso de las dos modalidades, es que sólo pueden medirse películas de elementos pesados sobre sustratos ligeros, pues en el caso opuesto (ligero sobre pesado), el espectro de la película se superpone al espectro del sustrato, impidiendo una correcta evaluación, esta fue la principal limitación para el estudio de las películas de nitruro de boro, pues siempre se depositaron sobre sustratos de elementos más pesados. Por otro lado, aunque el corrimiento en la energía se puede aplicar a estos casos, la resolución de los sistemas de detección oscurece los resultados, cosa que resalta a bajas energías del proyectil. Una de las mayores ventajas de esta técnica es no ser destructiva [16].

## REFERENCIAS

- [1]. S.P. Arya y D'amico, Preparation, Properties and of Boron Nitride Thin Films, 267(1986)281.
- [2]. G. Demazeau, Diamond and Related Materials, 2(1993)197-200.
- [3]. J.C. Alonso. Tesis Doctoral, U.N.A.M. 1991.
- [4]. K.J. Klabunde. Thin Films from Free Atoms and Particles. Academic Press, Inc. Orlando, Florida. 1985.
- [5]. J.M. Méndez. Tesis Profesional, U.N.A.M. 1985.
- [6]. E-GAP. S. Muhl Software.
- [7]. P. Koidl, C. Wild, R. Locher and R.E. Sah. Diamond and Diamond-like Films and Coatings. Eds: R.E. Clausing, L.L. Harton, J.C. Angus y P. Koidl.
- [8]. P.C. Cameron, M.Z. Karim and M.J. Hashmi A publicarse en Thin Solid Films.
- [9]. M. Okamoto, Y. Utsumi, and Y. Osaka Jap. J. Appl. Phys, 29(1990)210041.
- [10]. K. Inagawa, K. Watanabe, K. Saitoh, Y. Yuchi and A. Itoh. Surface and Coatings Technology, 39/40(1989)253-264.
- [11]. S.Y. Shapoval, V.T. Petrashov, O.A. Popov, A.O. Westner, M.D. Yoder Jr, and C.K.C. Lok. Appl. Phys. Lett. 57(18), 29 October
- [12]. J.G. Morales. Tesis Profesional, U.N.A.M. 1993.
- [13]. D.R. McKenzie, W.D. Fall, W.G. Saintry, C.A. Davis and R.E. Collins, Diam. and Rel. Materials, 2 (1993) 970. 1990.
- [14]. Hidetoshi Saitoh and Walter A. Yarbrough. Appl. Phys. Lett. 58(20), 20 May 1991.
- [15]. J.M. Méndez, S. Muhl, E. Andrade, L. Cota-Araiza, M. Fariás y G. Soto. Enviado para su publicación a "Diamond and Related Materials".
- [16]. L.C. Feldman, J.M. Mayer. "Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis" North Holland Pub. Co., Amsterdam 1986.
- [17]. A. Crespo. Tesis Profesional, U.N.A.M. 1991.
- [18]. J. Miranda. Tesis Doctoral, U.N.A.M. 1988.
- [19]. A. Weber, O. Bringmann, R. Niolski and C.P. Kloges. Diam. and Rel. Mat. 2(1993)201.