

45  
29.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

"CORRELACION DE LOS PARAMETROS DE DEPOSITO CON LAS PROPIEDADES FISICAS DE PELICULAS DELGADAS DE NITRURO DE ALUMINIO PREPARADAS POR ESPURREO REACTIVO CON MAGNETRON"

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 ANTONIO ZAPIEN SOTO

MEXICO, D. F.

1994

REGISTRO NACIONAL DE PATENTES DEL ORIENTE





## **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.

CIUDAD UNIVERSITARIA



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS  
División de Estudios  
Profesionales  
Exp. Núm. 55

M. EN C. VIRGINIA ABRIN BATULE  
Jefe de la División de Estudios Profesionales  
P r e s e n t e .

Me permito solicitar a Usted que los profesores que a continuación se mencionan, integren el Jurado que revise el trabajo de tesis intitulado: "CORRELACION DE LOS PARAMETROS DE DEPOSITO CON LAS PROPIEDADES FISICAS DE PELICULAS DELGADAS DE NITRURO DE ALUMINIO PREPARADAS POR ESPURRO REACTIVO CON MAGNETRON"

Elaborado por el (la) pasante JUAN ANTONIO ZAPIEN SOTO  
con número de cuenta 3052739-1 de la -  
carrera de FISICA.

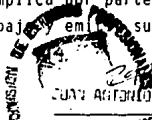
- 1.- Como norma interna de la Facultad, se autoriza que de los cinco -  
sinodales que integrarán el Examen Profesional, de menos cuatro -  
deberán ser profesores que estén impartiendo clases en la Facultad.

GRADO	NOMBRE(S)	APellidos COMPLETOS	FIRMA
	DR. STEPHEN LUIS SANDERIN		
Director de tesis	MRA. ALCIA OLIVER GUTIERREZ		
	DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRON		
	DR. JESUS LEONARDO NEIRAS AGUIRRE		
Suplente	DR. EDUARDO AGORADO IDARRA		
Suplente			

El aceptar integrar el Jurado implica por parte de los profesores el compromiso de revisar dicho trabajo emitiendo su opinión sobre la tesis.

JUAN ANTONIO ZAPIEN SOTO

Vo.Bo.  
COORDINADOR DEL DEPTO. DE



FACULTAD DE CIENCIAS  
SECCION ESCOLAR  
DEL INTERESADO

**Directores de Tesis:**  
**Dr. Stephen Muhl Saunders.**  
**Dr. Jesús Leonardo Heiras Aguirre.**

Quiero agradecer al Dr. Stephen Muhl S. por la dirección y el apoyo que me brindo durante la realización de este trabajo, así como por la amistad y confianza que siempre manifestó. De igual manera agradezco al Dr. Jesús L. Heiras por la codirección y revisión de esta tesis.

Mis más sinceros agradecimientos para todas las personas que de una u otra manera contribuyeron a la terminación de este trabajo, en especial al Dr. Eduardo Andrade y J. C. Pineda del acelerador van de Graff del I. F. así como a la técnica académica Leticia Baños por la orientación en las medidas de difracción de rayos X y al Dr. Juan M. Mendez que siempre mostró interés en resolver las dudas y problemas que surgieron a lo largo de este trabajo.

Quiero hacer un reconocimiento a los sinodales por la corrección de esta tesis y los valiosos comentarios y sugerencias hechas.

Dr. Stephen Muhl Saunders.

Dra. Alicia Oliver Gutiérrez.

Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón.

Dr. Jesús Leonardo Heiras Aguirre.

Dr. Eduardo Andrade Ibarra.

Mi gratitud para el Instituto de Investigaciones en Materiales: estudiantes, pasantes, investigadores y a todo el personal que en el labora y que hicieron agradable mi estancia en esta institución.

Finalmente mil gracias a todos mis maestros de la Facultad de Ciencias.

## ÍNDICE

RESUMEN.....	2
INTRODUCCIÓN.....	3
<b>CAPÍTULO 1. DEPÓSITO DE PELÍCULAS POR ESPURREO REACTIVO CON MAGNETRÓN.....</b>	<b>6</b>
1.1. Descripción de la técnica.....	6
1.2. Plasmas.....	9
1.3. Características de una descarga gaseosa.....	11
1.4. Fenómenos en el plasma.....	13
1.5. Fenómenos en el cátodo: Espurreo.....	15
1.6. Espurreo Reactivo con Magnetron.....	16
1.7. Formación de películas.....	17
1.8. Parámetros de depósito.....	20
<b>CAPÍTULO 2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS.....</b>	<b>22</b>
2.1. Perfilometría.....	22
2.2. Elipsometría.....	23
2.3. Espectrofotometría.....	24
2.4. Retrodispersión de Rutherford.....	26
2.5. Difracción de rayos X.....	34
<b>CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>37</b>
3.1. Sistema de Espurreo con Magnetron.....	37
3.2. Parámetros de Depósito.....	39
3.3. Procedimiento experimental.....	40
3.4. Caracterización de las películas producidas.....	41
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS.....</b>	<b>46</b>
<b>CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN.....</b>	<b>66</b>
<b>CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.....</b>	<b>75</b>
APÉNDICE A: LA ECUACIÓN FUNDAMENTAL DE LA ELIPSOMETRÍA.....	77
APÉNDICE B: RETRODISPERSIÓN DE RUTHERFORD.....	80
APÉNDICE C: ABSORCIÓN UV-VISIBLE.....	85
REFERENCIAS.....	92

## RESUMEN

El presente trabajo tiene por objetivo principal llegar a una mejor comprensión de la manera en que los diferentes parámetros de depósito influyen en la calidad de las películas de nitruro de aluminio preparadas por espurreo reactivo con magnetrón. El trabajo se ha estructurado de la siguiente manera:

En la introducción se menciona brevemente la importancia de las películas delgadas y sus aplicaciones; así como el interés que ha existido en los compuestos nitrurados de los grupos III-V en particular sobre el nitruro de aluminio, también se presentan algunas consideraciones sobre la técnica de espurreo reactivo.

En el capítulo primero se presenta una discusión elemental sobre el fenómeno de espurreo y los principales procesos físicos que ocurren durante el depósito de las películas.

En el segundo capítulo se discuten brevemente las técnicas empleadas para caracterizar las películas obtenidas. Siendo el nitruro de aluminio un material poco estudiado en el Instituto de Investigaciones en Materiales dicha caracterización se realizó a un nivel básico contemplando la tasa de depósito, composición elemental, estructura cristalina, índice de refracción y brecha prohibida.

En el tercer capítulo se describen el sistema de espurreo usado así como los aparatos empleados en la caracterización de las películas. También se registran las condiciones de preparación (presión, temperatura, etcétera) de las películas obtenidas.

En el cuarto capítulo se reportan los resultados de la caracterización de las películas producidas así como los resultados de un estudio elemental del plasma en términos de voltaje y flujo de gases contra corriente.

En el capítulo quinto se discuten los resultados obtenidos y su posible interpretación. Las conclusiones derivadas de este trabajo se exponen en el capítulo sexto. Se encontró que es posible producir películas delgadas de nitruro de aluminio de buena calidad de manera reproducible mediante la técnica de espurreo reactivo con magnetrón y se determinaron las mejores condiciones de preparación. Sin embargo, es necesario realizar un mayor esfuerzo encaminado a reducir la dispersión en los valores del índice de refracción. También se encontraron algunas correlaciones entre los parámetros de depósito y las propiedades de las películas depositadas, se han desarrollado algunas explicaciones tentativas de los comportamientos observados, pero es necesario realizar una caracterización formal del plasma (densidad y energía de las especies, flujo de energía hacia los sustratos, etcétera) para dar consistencia a estas hipótesis o en su caso formular otras mejores.

Finalmente se presenta una serie de apéndices cuyo objetivo es presentar las ideas básicas en que se fundamentan tres de las técnicas de caracterización empleadas: elipsometría, retrodispersión de Rutherford y espectrofotometría.

# INTRODUCCIÓN

## PELÍCULAS DELGADAS

Se emplea el término "película delgada" para denotar un material con poco espesor ( $<1\mu\text{m}$ ). En la actualidad los materiales de este tipo encuentran numerosas aplicaciones en distintas áreas de la producción industrial. Quizá las aplicaciones más cercanas a la vida cotidiana sean las estéticas, en las que la principal utilidad de la película delgada es dar un aspecto agradable a la vista y al tacto. Como ejemplos de aplicaciones estéticas podemos mencionar el chapeado de artículos de joyería y relojería, el recubrimiento de vidrios arquitectónicos y el metalizado de partes automotrices.

En general las películas delgadas encuentran aplicaciones en lugares donde se requiere un recubrimiento protector, ya sea éste térmico, mecánico, óptico, o eléctrico entre otros. Pero más aún, las películas delgadas son una parte fundamental de la industria electrónica donde se emplean en la fabricación de circuitos integrados, sistemas de almacenamiento de datos, recubrimientos fotosensibles para pantallas de computadora, etcétera. En respuesta a la importancia que han tenido las películas delgadas en el desarrollo de tecnología de frontera se ha realizado un gran esfuerzo por estudiar los mecanismos que intervienen en su formación, así como en mejorar las propiedades de las películas obtenidas. En este sentido son cada vez mayores las demandas que debe satisfacer un material con aplicaciones tecnológicas potenciales.

## IMPORTANCIA Y UTILIDADES DE LOS NITRUROS DE LOS GRUPOS III-V<sup>1</sup>

En los últimos años el estudio de películas delgadas de materiales nitrurados ha tenido un enorme interés ya que presentan excepcionales propiedades eléctricas, así como una buena estabilidad mecánica y térmica.

Los nitruros de los grupos III-V (AlN, GaN, InN) han sido considerados por mucho tiempo como sistemas prometedores para desarrollar dispositivos semiconductores con aplicaciones optoelectrónicas<sup>2</sup>. En teoría estos dispositivos pueden funcionar de manera parecida a los empleados actualmente en longitudes de onda del infrarrojo (IR), rojo y verde que son fabricados usando compuestos de GaAs y InP, con la diferencia de que su rango de operación correspondería a los colores azul y ultravioleta (UV). Esta región del espectro electromagnético tiene gran importancia tecnológica y pocos esfuerzos por desarrollar una tecnología de dispositivos semiconductores activos en dicha región han tenido éxito. Si el rango actual de operación de tales dispositivos se pudiera extender hasta estas longitudes de onda, los componentes semiconductores podrían emitir y detectar los tres colores primarios del espectro visible lo que produciría un gran impacto en las aplicaciones a imágenes y gráficas. Otra región de gran importancia ocurre para longitudes de onda entre 240 y 280 nm ( $\sim 4.75$  eV), en ella, la absorción por ozono hace a la atmósfera casi opaca por lo que las comunicaciones espacio-espacio en esta banda estarían resguardadas de interferencia proveniente de la tierra. Como la mayoría de los semiconductores de brecha amplia, se espera que los nitruros presenten mayor resistencia a la radiación de alta energía comparados con el GaAs y el Si, lo que los hace atractivos para aplicaciones espaciales.



Mucho esfuerzo se ha hecho desde la década de los 60's para crecer y caracterizar películas delgadas de GaN, AlN, InN y sus compuestos. Aunque el éxito alcanzado por los nitruros es sorprendente, aún falta mucho para colocarlos como los candidatos principales para desarrollar dispositivos con emisión en el azul o UV. Hay necesidad de un estudio teórico más profundo de estos materiales. Son necesarios cálculos de la densidad de estados, la masa efectiva de los portadores de carga, la energía total, etc. Muchas de las técnicas que han sido desarrolladas para el estudio de semiconductores como Si y GaAs deberían ser aplicadas a estos casos. Entre las propiedades de estos compuestos que no han sido plenamente caracterizadas están la conductividad térmica, el coeficiente de expansión térmica, sus propiedades elásticas, la dependencia del índice de refracción y la constante dieléctrica con la longitud de onda, así como cantidades que pueden ser más difíciles de medir: masa efectiva de los portadores de carga, localización del mínimo en la banda de conducción indirecta, etcétera.

A nivel experimental se debe buscar un material dopante tipo p adecuado (se ha usado Mg para dopar GaN), así mismo se debe buscar un método óptimo de ataque de estos compuestos y el desarrollo de tantos dispositivos como sea posible.

### NITRURO DE ALUMINIO.

El nitruro de aluminio presenta propiedades físicas que lo hacen muy interesante. Destacan su gran brecha prohibida (6.2 eV)<sup>1</sup>, su alta temperatura de descomposición (2490°C) y su buena estabilidad química (es estable en el aire hasta 700°C)<sup>3</sup>. El nitruro de aluminio es uno de los materiales piezoeléctricos más prometedores debido a su velocidad ultrasónica, bajas pérdidas acústicas y gran factor de acoplamiento piezoeléctrico, por esto es considerado como un candidato ideal en la generación y detección de ondas acústicas superficiales y de volumen<sup>4,5</sup>. Su buen acoplamiento térmico con el Si y el GaAs hace posible considerarlo como un material aislante para dispositivos electrónicos basados en estos materiales<sup>6,7</sup>. Sin embargo, el mayor interés en el AlN se debe a las propiedades de los compuestos con GaN que permitirían la fabricación de dispositivos ópticos basados en la mezcla AlGaIn activos del azul al UV.<sup>1,2</sup>

Entre los nitruros de los grupos III-V, el AlN no es un material particularmente fácil de estudiar y muchos investigadores han dirigido sus esfuerzos hacia el GaN. Debido a la alta reactividad del aluminio se requiere de un material de alta pureza y un ambiente libre de oxígeno para obtener películas de buena calidad<sup>1</sup>. En especial sus propiedades ópticas así como las posibles aplicaciones en la tecnología de dispositivos semiconductores optoelectrónicos parecen no haber sido investigadas con detalle.

### ESPURREO REACTIVO CON MAGNETRÓN

En la actualidad existen diferentes técnicas de depósito de películas delgadas, cada una presenta ventajas y desventajas que deben tomarse en cuenta para una aplicación dada no sólo en función de su costo, sino considerando las propiedades requeridas de la película que se desea producir. Entre las técnicas de preparación más conocidas se encuentran el depósito químico de vapores, la evaporación térmica, la epitaxia de haz molecular y el espurreo. Hacer una comparación de cada una de estas técnicas está fuera de las expectativas de este trabajo, por lo que sólo se considerará el caso del espurreo.

En general la preparación de películas delgadas usando la técnica de espurreo encuentra aplicación en situaciones donde se requieren películas con alguna de las siguientes características:

- Películas multicomponentes
- Crecimiento epitaxial a baja temperatura.
- Buena adhesión.
- Espesor uniforme sobre una gran área.

El espurreo no es una técnica adecuada para preparar depósitos en los que:

- El material fuente no se puede obtener en forma de una placa delgada.
- Se requieren películas muy gruesas (las tasas de depósito por espurreo son normalmente menores a 2000Å/min.)
- El sustrato es muy sensible a la presencia del plasma (bombardeo atómico y electrónico, etcétera).

Una de las propiedades más relevantes del espurreo es su versatilidad, se han usado sistemas con distintas geometrías como son cónica, plana y cilíndrica, con las cuales es posible depositar películas uniformes sobre una gran variedad de sustratos, además, con un sólo material fuente es posible depositar una variedad de películas simplemente usando distintos gases, por ejemplo a partir de aluminio se pueden depositar películas de Al, AlN y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> simplemente cambiando la composición de los gases que intervienen en el proceso.

Los sistemas de espurreo con magnetrón han sido ampliamente usados en la producción a gran escala en las últimas décadas, sus aplicaciones incluyen desde películas para la industria microelectrónica, recubrimientos anticorrosivos o de aislamiento térmico hasta recubrimientos estéticos para vidrio arquitectónico y de automóviles.

El mecanismo de formación de las películas por espurreo reactivo con magnetrón es muy complejo e incluye el proceso de espurreo, la física y química de plasma, el transporte de las especies espurreadas, la cinética de crecimiento de la película y el bombardeo atómico de la película depositada. Todos estos fenómenos interactúan entre sí y afectan las propiedades de las películas producidas.

El espurreo reactivo con magnetrón no es una técnica simple de depósito de películas delgadas pero sí una técnica poderosa cuando se usa adecuadamente.

## CAPÍTULO 1. DEPÓSITO DE PELÍCULAS POR ESPURRO REACTIVO CON MAGNETRÓN, 8,9,10

El término espurreo se aplica al proceso por el cual los átomos de un material sólido son removidos debido al momento que les es transferido por partículas energéticas cargadas, las cuales son proporcionadas por un plasma que se encuentra cercano al material.

El depósito de películas por espurreo se observó por primera vez en 1852 por W.R. Grove. Esta técnica se usó en la década de los 20's para preparar recubrimientos reflejantes, pero fue abandonada en favor de la evaporación térmica al mejorar la eficiencia de las bombas de vacío. Es hasta la década de los 50's cuando los laboratorios Bell con el desarrollo de un nuevo material,  $Ta_2N$ , dan impulso a la investigación de nuevos materiales en forma de película delgada empleando esta técnica.

### 1.1. Descripción de la técnica.

Un sistema de espurreo convencional tipo diodo consta esencialmente de una cámara de reacción que contiene un gas a baja presión (generalmente argón), un electrodo negativo (cátodo) y finalmente, un calentador que mantiene los sustratos a la temperatura requerida. El material que se desea espurrear, recibe el nombre de blanco, se coloca sobre el cátodo frente al calentador. El plasma se inicia aplicando una diferencia de potencial entre el cátodo y las paredes de la cámara las cuales están conectadas a la tierra eléctrica.

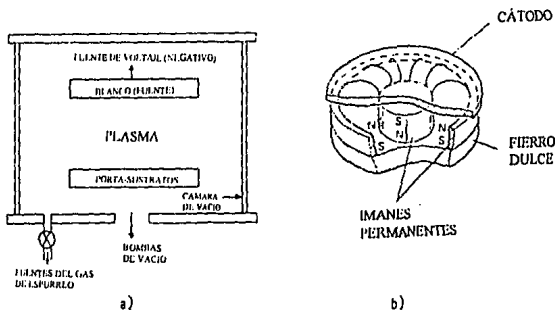


Figura 1.1 a) Dibujo esquemático de un sistema de espurreo tipo diodo, un sistema de espurreo planar con magnetrón se forma añadiendo un cátodo tipo magnetrón. b) Diagrama de un cátodo plano tipo magnetrón, las líneas curvas indican el campo magnético. (tomado de la referencia 10)

La figura 1.1 muestra un esquema simplificado de un sistema de espurreo tipo diodo, un sistema de espurreo con magnetrón se forma incorporando un imán permanente colocado en la parte posterior del cátodo de tal manera que exista una región frente al cátodo donde el campo magnético sea paralelo a la superficie del blanco y forme un camino cerrado.

Para entender más claramente el efecto de añadir un imán en la parte posterior del cátodo, consideremos el movimiento de una partícula con carga  $q$  y velocidad  $v$  que se mueve en presencia de campos eléctrico  $E$  y magnético  $B$ . La fuerza  $F$  que actúa sobre tal partícula esta dada por:

$$F = q(E + v \times B) \quad (1.1)$$

A esta fuerza se le conoce como fuerza de Lorentz. La órbita que sigue la partícula se encuentra usando la ecuación (1.1) y la segunda ley de Newton:

$$F = ma \quad (1.2)$$

La cual relaciona la fuerza que actúa sobre una partícula con la aceleración que experimenta.

Se pueden analizar de manera sencilla algunos casos especiales que ilustran el movimiento característico de las partículas en un sistema con magnetrón:

a)  $E = \text{constante}, B = 0.$

En este caso la partícula experimenta una aceleración constante en la dirección de  $E$  dada por

$$a = qE/m \quad (1.3)$$

b)  $E = 0, B = \text{constante}.$

Sean  $v_{\parallel}$  y  $v_{\perp}$  las componentes de la velocidad paralela y perpendiculares al campo magnético, si  $v_{\parallel}$  es cero, la partícula describe una órbita circular de radio  $r$  dado por

$$r = mv_{\perp}/qB \quad (1.4)$$

donde  $B$  es la magnitud del campo magnético  $B$ . En términos de la energía cinética de la partícula ( $E_c = \frac{1}{2}mv_{\perp}^2$ ) se puede expresar el radio de la órbita como:

$$r = \frac{(2mE_c)^{1/2}}{qB} \quad (1.5)$$

En un sistema magnetrón típico  $B = 100 \text{ G}$  ( $0.01 \text{ T}$ ), por lo que los radios de las órbitas seguidas por electrones con energías de 100 y 1000 eV, son 2.4 y 7.5 mm respectivamente. En comparación, iones de cloro ( $\text{Cl}^+$ ) con iguales energías, tienen órbitas con radios de 62 y 197 cm. respectivamente. Al aplicar este resultado al

espurreo con magnetrón se encuentra que los electrones tienden a seguir órbitas circulares mientras que para los iones el efecto es despreciable. Como resultado hay un confinamiento de los electrones en una región cercana al cátodo.

Como la componente paralela de la velocidad ( $v_{||}$ ) no es alterada por el campo magnético, el movimiento de la partícula cuando ésta es diferente de cero ocurre sobre una hélice.

c)  $E = \text{constante}$ ,  $B = \text{constante}$ .

Si  $E$  es paralelo a  $B$  se tiene un caso semejante al anterior, pero las partículas experimentan una aceleración constante en la dirección paralela al campo magnético por lo que la altura de la hélice aumenta constantemente.

En el caso en que  $E$  sea perpendicular a  $B$  las partículas tienen un movimiento de deriva perpendicular a  $E$  y a  $B$  de magnitud  $v_{E \times B}$  dada por:

$$v_{E \times B} = E/B \quad (1.6)$$

Esta velocidad de deriva se suma al movimiento helicoidal y es independiente de la carga y la masa de la partícula.

En general, el movimiento de las distintas partículas cargadas en un sistema magnetrón no es tan simple como se ha descrito. Debemos recordar que los campos eléctrico y magnético empleados no son uniformes, esto crea velocidades de deriva adicionales que dependen de la masa, la carga y la velocidad de la partícula. Además, el plasma es un estado rico en fenómenos ondulatorios lo que puede producir fluctuaciones con el tiempo de los campos considerados. Otro efecto que no puede despreciarse es la interrupción del movimiento de las partículas originado por las colisiones entre ellas.

En un sistema con magnetrón, los imanes se colocan de tal manera que existe una región sobre la superficie del cátodo donde el campo magnético es paralelo a la superficie del blanco y por lo tanto, perpendicular al campo eléctrico. Las geometrías que han sido empleadas en la construcción de estos sistemas son múltiples, existen magnetrones cilíndricos, planos, de cátodo hueco, etcétera. La característica común a todos ellos es que la región de campo magnético paralelo al blanco siempre forma un camino cerrado (ver figura 1.1). Debido al efecto combinado de los campos magnético y eléctrico, los electrones del plasma siguen trayectorias cerradas lo que produce un aumento en la densidad de electrones en la región cercana al blanco. La razón para que esto ocurra es que bajo iguales condiciones, la densidad depende de la tasa de pérdida de electrones, en un sistema con magnetrón, los electrones son confinados y la tasa de pérdida baja. El aumento en la densidad de electrones incrementa el número de ionizaciones que ocurren, lo que permite originar grandes corrientes aplicando voltajes relativamente bajos entre los electrodos. Como ya se indicó, el efecto del campo magnético sobre los iones es despreciable debido a su gran masa. La tabla 1.1 muestra algunos valores típicos de los parámetros de operación de un sistema tipo diodo y un sistema con magnetrón.

Parámetro	Sistema tipo Magnetrón.	Sistema tipo Diodo.
Corriente	5 Amperes.	0.5 Amperes.
Voltaje	500 Volts.	2500 Volts.
Presión de trabajo	1 a 40 mtorr	15 a 200 mtorr.

Tabla 1.1 Valores típicos de los parámetros de operación de un sistema de espurreo con magnetrón y un sistema de espurreo tipo diodo.

Las principales ventajas del sistema con magnetrón respecto a un sistema tipo diodo son:

- El sistema con magnetrón opera a presiones menores y esto facilita el transporte de los átomos espurreados hacia el sustrato.
- Se pueden obtener mayores tasas de depósito, ya que disponer de mayores corrientes se traduce en un aumento del número de iones que colisionan con el cátodo y por lo tanto del número de átomos espurreados.

Para entender los procesos que ocurren durante el depósito por espurreo se requiere un conocimiento del plasma y de los fenómenos que en él se presentan. En la actualidad el estudio y análisis del plasma es una parte importante en el estudio del depósito de películas delgadas de alta calidad. Entre las principales técnicas de análisis de plasmas cabe destacar la Espectroscopía de Emisión Óptica (OES del inglés optical emission spectroscopy) que permite identificar las especies excitadas presentes y la prueba Langmuir que permite estimar la energía media de las especies cargadas (iones y electrones) así como su densidad <sup>11</sup>.

## 1.2. Plasmas <sup>12</sup>

Un plasma es un gas con un cierto grado de ionización, es decir está compuesto de especies neutras y de especies eléctricamente cargadas, el término especie designa una partícula del plasma que puede ser un átomo, un electrón, una molécula, etcétera.

Existen muchas técnicas de preparación de películas delgadas (y de tratamiento de superficies) que involucran la presencia de un plasma, entre las más comunes se encuentran el depósito químico de vapores asistido por plasma y el asistido por plasma remoto, el depósito por cátodo hueco y el espurreo reactivo.

En general las propiedades de un plasma dependen fuertemente de aspectos como son tipo de átomos y moléculas presentes; densidad y energía de los constituyentes y grado de ionización. Sin embargo existe una característica universal de los plasmas: la libertad que tienen las partículas cargadas para moverse en respuesta a cualquier campo eléctrico, este fenómeno ocasiona que la intensidad de dicho campo disminuya. Por ejemplo, si ponemos una carga de "prueba" en un plasma, habrá un reajuste de las cargas del plasma por lo que el potencial  $V$  producido por la carga de prueba se atenúa exponencialmente respecto al potencial que produce en ausencia de plasma. Este comportamiento exponencial tiene una longitud de decaimiento característica  $\lambda_D$ . A este efecto se le conoce como el apantallamiento de Debye y a la cantidad  $\lambda_D$  se le llama longitud de Debye. En la naturaleza se encuentra una gran variedad de plasmas, la figura 1.2 muestra algunos de ellos. Para los plasmas usados en la mayoría de las aplicaciones tecnológicas y ciertamente en los

empleados en sistemas de depósito,  $\lambda_D$  es mucho menor que las dimensiones típicas de la cámara donde ocurre el proceso.

El uso de plasmas para la modificación de superficies ya sea por ataque (erosión) o depósito de películas delgadas se debe a dos características importantes de los plasmas:

I.- En un plasma se producen de manera eficiente especies químicamente activas (radicales), las cuales son generadas por los electrones del plasma al colisionar con las distintas especies que lo forman.

II.- Un plasma genera iones que pueden ser acelerados a energías de 50 a 1000 eV en la vecindad del material a erosionar o a depositar. Esta propiedad permite la existencia del fenómeno de espurreo.

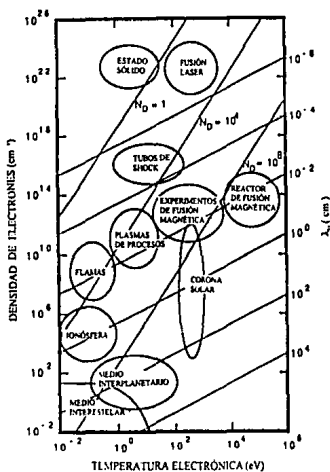


Figura 1.2 Densidad de electrones y rango de temperatura para una variedad de plasmas naturales y producidos por el hombre. Se dibujan líneas de longitud de Debye constante ( $\lambda_D$ ) así como líneas de número de electrones constante ( $N_D$ ) en una esfera de radio  $\lambda_D$ . La región llamada plasmas de procesos se refiere a los plasmas empleados en el depósito de películas delgadas o en la erosión de superficies. (tomado de la referencia 8)

Para formar y sostener un plasma se requiere una fuente de energía que produzca la ionización del gas. La mayoría de los plasmas usados en las distintas técnicas de preparación de películas delgadas (PECVD, Espurreo, etc.) son iniciados y sostenidos por campos eléctricos producidos por fuentes de poder que pueden ser de corriente directa o alterna (usualmente radio frecuencia). A este tipo de plasmas se les conoce como descargas luminiscentes o simplemente descargas debido a la radiación que emiten, la cual es característica de los átomos constituyentes. En lo que resta se emplean los términos plasma y descarga indistintamente.

En promedio una descarga es eléctricamente neutra, es decir, el número de especies negativas es igual al número de especies positivas, en este tipo de plasmas los electrones constituyen la mayor parte de las especies negativas. Su grado de ionización es muy bajo, típicamente la razón de iones a especies neutras varía entre  $10^{-3}$  y  $10^{-6}$ .

Para los fines de esta tesis basta considerar las descargas gaseosas generadas por corriente directa, en ellas, el voltaje aplicado entre los electrodos varía desde 50 hasta 2000 Volts, con densidades de corriente entre 0.1 y 1 mA/cm<sup>2</sup>, llegando a ser de 100 mA/cm<sup>2</sup> para cátodos tipo magnetrón. La presión de trabajo normal se encuentra entre  $10^{-3}$  y 10 torr., esto implica que el camino libre medio entre colisiones es del orden de unos cuantos centímetros para presiones bajas y de unos micrómetros para presiones altas.

### 1.3. Características de una descarga gaseosa.

Consideremos un recipiente cilíndrico en cuyo interior se encuentra un gas inerte (por ejemplo argón) a baja presión. Si se colocan dos electrodos en los extremos del cilindro y se aplica una pequeña diferencia de potencial entre ellos se genera un campo eléctrico constante. El potencial entre los electrodos varía linealmente y existe una pequeña corriente debida a la presencia de cargas libres, las cuales son producidas por ionización de rayos cósmicos, radiación de fondo, etcétera. Si se aumenta la diferencia de potencial entre los electrodos, estas partículas cargadas adquieren energía suficiente para producir más partículas cargadas, esto ocurre por dos procesos, el principal es la emisión de electrones secundarios liberados por la colisión de los iones positivos con el cátodo. El segundo proceso es la ionización de las especies neutras del gas producida por colisiones con electrones energéticos.

La generación de partículas cargadas puede producir un fenómeno conocido como avalancha: los iones al chocar con el cátodo liberan electrones que son acelerados por el campo eléctrico, estos electrones producen ionización de las especies neutras del gas y los iones positivos así creados son acelerados hacia el cátodo. El proceso se repite cuando los iones positivos colisionan con el cátodo. Se dice que la descarga está auto sostenida si los electrones generados en el cátodo producen las ionizaciones suficientes para que el impacto de los iones positivos con el cátodo restituya el número inicial de electrones. Cuando la descarga alcanza este punto, el gas empieza a resplandecer de manera apreciable, el voltaje disminuye y la corriente aumenta. Además, hay un reajuste del campo eléctrico entre los electrodos y se generan regiones características en la descarga. (ver figura 1.3).



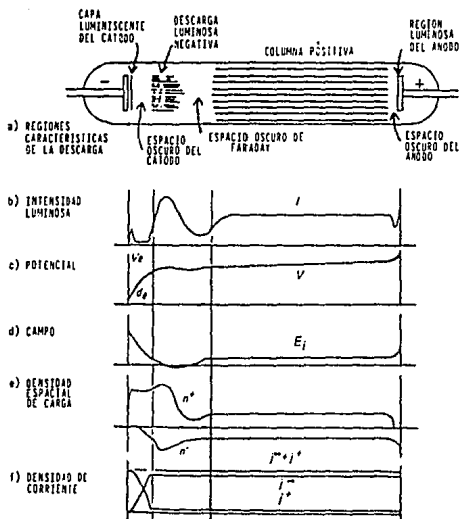


Figura 1.3 a) Regiones características de una descarga gaseosa. b) Intensidad luminosa. c) Potencial. d) Campo eléctrico. e) Densidad espacial de carga. f) Densidad de corriente. (tomado de la referencia 8)

Junto al cátodo hay una pequeña zona llamada Capa Luminiscente del Cátodo, en la que existe emisión de radiación. Esta radiación es producida por la recombinación de electrones con iones positivos sobre la superficie del cátodo. A continuación existe una región en la que no hay emisión de radiación, esta zona se conoce como el Espacio Oscuro del Cátodo, en ella ocurre la mayor parte de la caída de potencial por lo que es aquí donde iones y electrones obtienen la mayor parte de su energía cinética. Al salir del espacio oscuro del cátodo, los electrones han adquirido la energía necesaria para producir ionización y excitación de las especies del gas, esto da origen a la Descarga Luminosa Negativa que es la región más brillante del plasma. Mas adelante y debido a que los electrones pierden su energía en las colisiones, las tasas de ionización y excitación disminuyen y la descarga negativa desaparece dando lugar al Espacio Oscuro de Faraday. En él los electrones no pueden adquirir más energía y existe un ligero exceso de carga negativa resultado del impulso de los electrones. Del espacio oscuro hasta el ánodo se extiende la Columna Positiva (CP) que es la región mejor entendida de la descarga, en la CP el transporte de carga se realiza principalmente por difusión. Con ella, se conecta eléctricamente el ánodo

con la descarga. Finalmente se encuentra la Región del Ánodo donde hay una caída de voltaje del mismo orden de magnitud que el potencial de ionización del gas lo que genera una pequeña región luminosa conocida como la capa luminiscente del ánodo. En la región del ánodo son generados los iones que entran a la columna positiva. Es importante señalar que la columna positiva no desempeña un papel importante en los procesos de formación de películas que emplean plasmas, por lo que en general, se evita su existencia simplemente disminuyendo la distancia entre el ánodo y el cátodo.

En su camino hacia los electrodos, iones y electrones son dispersados y debido a la mayor movilidad de los electrones todo cuerpo en contacto con el plasma, a menos que esté eléctricamente aterrizado, acumula carga negativa. Se llega a un estado estacionario cuando el campo eléctrico producido por la carga acumulada reduce el número de electrones que alcanza la superficie del cuerpo. A la diferencia de potencial generada por este efecto se le conoce como potencial de flotamiento. En general los substratos sobre los que se depositan las películas en un sistema de espurreo no están aterrizados y el potencial de flotamiento generado por el exceso de carga negativa es un parámetro que puede afectar las propiedades de las películas producidas.

#### 1.4. Fenómenos en el plasma.

El comportamiento de la descarga está controlado en gran medida por los electrones presentes ya que son ellos principalmente los que adquieren energía cinética del campo eléctrico y luego mediante colisiones lo transfieren a las especies más pesadas del plasma.

La transferencia de energía cinética por colisiones elásticas entre electrones y átomos es muy ineficiente dada la gran diferencia de masas (ver apéndice RBS). Sin embargo, la transferencia de momento en estas colisiones es muy importante y para un plasma débilmente ionizado como en los empleados en procesos tecnológicos, determinan en gran medida la función de distribución de energía de los electrones. Esto ocurre porque después de la colisión, la dirección del electrón cambia drásticamente y así, la energía "dirigida" que los electrones ganan por el campo eléctrico se transforma en energía "aleatoria" que puede ser considerada como un calentamiento de los electrones del plasma. Eventualmente se llega a un estado estacionario donde en promedio, las energías ganada y perdida por los electrones son iguales. Como la energía que los electrones ceden al plasma es pequeña, estos alcanzan temperaturas muy elevadas ( $10^4 - 10^5$  °K), mientras que las especies pesadas del plasma como son: iones positivos, átomos y moléculas permanecen a temperaturas cercanas a la del ambiente (ver tabla 1.2).

Los principales mecanismos de transferencia de energía de los electrones a las demás especies del plasma son las colisiones inelásticas, es decir aquellas que involucran cambios en la energía interna de las especies que colisionan. Los procesos más importantes son excitación, ionización, disociación y transferencia de carga.

En la excitación, un electrón de un átomo es transferido a un estado de mayor energía, este proceso ocurre principalmente por la colisión con un electrón energético (ver tabla 1.3). Como la vida media de la mayoría de los estados excitados es muy corta (del orden de nanosegundos) la excitación está frecuentemente acompañada por la emisión de un fotón, a este proceso se le conoce como decaimiento radiativo.

Cuando la energía absorbida por la colisión es mayor que el potencial de ionización del átomo, un electrón es liberado y se dice que ha ocurrido una ionización. En una descarga gaseosa los principales procesos de ionización son la colisión inelástica con electrones libres y la absorción de fotones (fotoionización). Para gases nobles, por ejemplo Argón, hay un máximo en la sección eficaz de ionización por colisión para energías de electrones entre 80 y 200 eV.

La disociación ocurre porque en una descarga gaseosa, la energía de enlace de las distintas especies moleculares es generalmente menor que la energía cinética típica de los electrones, por lo que en una colisión electrón - molécula existe la posibilidad de romper uno o más de sus enlaces generando radicales libres. Estos radicales pueden reaccionar con los distintos elementos del plasma para formar los compuestos que se depositan en las superficies de la cámara.

Constituyente del plasma.	Energías típicas (eV).
Electrones.	0 - 20
Iones.	0 - 2
Radiación electromagnética.	3 - 40

Tabla 1.2 Energías típicas de algunos elementos presentes en una descarga de corriente directa.

(←)	Proceso	(→)	Energía (eV)
Desexcitación.	$Ar+e \leftrightarrow Ar^*+e$	Excitación.	11.5, 11.7
Recombinación. †	$N_2^+ + e \leftrightarrow N_2 + 2e$	Ionización.	15.5
Decaimiento radiativo. †	$Ar^* + hv \leftrightarrow Ar^+$	Fotoionización.	15.7
Transferencia de carga.	$Ar^+ + Ar \leftrightarrow Ar + Ar^+$	Transferencia de carga.	mínima.

Tabla 1.3 Ejemplos de los principales tipos de colisiones inelásticas que ocurren en el plasma y energías involucradas. Los procesos marcados con † requieren la presencia de un tercer cuerpo, por ejemplo una superficie. Las especies marcadas con + representan especies cargadas positivamente y las marcadas con \* especies excitadas.

Las colisiones entre iones, aunque con menor importancia, forman parte de los procesos que intervienen en establecer un estado estacionario en el plasma. La mayoría de ellos involucra como condición inicial la excitación mediante colisiones con electrones. Los procesos más relevantes son los procesos Penning, la transferencia de carga y la excitación de modos vibracionales o rotacionales de moléculas.

Algunos estados excitados tienen energías de hasta 20 eV y vidas medias largas (~mseg o más), tales estados se conocen como estados metaestables y son responsables de los procesos Penning en los cuales un átomo en estado metaestable colisiona con otro produciendo excitación o ionización. Estos procesos tienen lugar cuando la energía del estado metaestable es mayor a la energía de excitación o ionización del átomo con el que se produce la colisión.

La transferencia de carga ocurre cuando un átomo o molécula colisiona con un ion y le cede uno o más de sus electrones. Si este proceso ocurre en la región oscura del cátodo la

distribución de energía de las partículas que golpean el blanco se altera ya que ni el ion producido en esta región ni el que transfiere la carga adquieren la aceleración completa de la caída de potencial.

En una descarga gaseosa se genera una gran cantidad de radiación electromagnética. Su origen principal es la emisión de fotones que tiene lugar cuando las especies excitadas decaen a estados de menor energía. Una descarga emite principalmente en determinadas longitudes de onda que son características de las especies presentes, este fenómeno puede ser cuantificado, así, el estudio de la radiación emitida por una descarga gaseosa constituye un importante método de análisis de plasmas.

### 1.5. Fenómenos en el cátodo: Espurreo.

La interacción de iones con materia es un fenómeno complejo que incluye una gran variedad de procesos. La importancia de cada uno de ellos depende de las masas relativas y los números atómicos de los átomos involucrados, la energía del ion y la estructura del sólido entre otros factores.

Para las condiciones prevalecientes en un sistema de espurreo donde la energía típica de los iones es de unos cuantos KeV, los principales procesos que ocurren en una colisión entre los iones del plasma y los átomos del blanco son: emisión de átomos del blanco (espurreo), emisión de electrones secundarios, reflexión de iones incidentes en forma de especies neutras energéticas, implantación de iones y emisión de radiación electromagnética.

El fenómeno de espurreo se debe al momento que los iones positivos energéticos proporcionados por el plasma ceden a los átomos superficiales del blanco. El proceso ocurre así: un ion con energía entre 300 y 500 eV golpea un átomo localizado en la superficie del blanco, como consecuencia este átomo es proyectado con gran parte de la energía del ion incidente y colisiona con otros átomos, las colisiones se continúan hasta que la energía inicial del ion es absorbida y disipada. En el transcurso de estas colisiones puede ocurrir que uno de los átomos sea proyectado hacia la superficie del blanco, si su energía es lo suficientemente grande el átomo es liberado y se dice que ha sido espurreado.

Se define la eficiencia de espurreo como el número de átomos espurreados por ion incidente. En el rango de energía de interés, su valor generalmente aumenta (aunque solo ligeramente) con la energía del ion incidente. La eficiencia de espurreo para la mayoría de las combinaciones gas - blanco tiene un valor entre 0.1 y 3. Como la energía típica de los átomos espurreados es del orden de 10 eV se concluye que en términos de energía, el espurreo es un fenómeno muy ineficiente. De hecho, gran parte de la energía de los iones incidentes contribuye al calentamiento del blanco, por lo que éste debe ser enfriado por su parte posterior para evitar que se dañe o que ocurra emisión térmica de electrones la cual puede provocar que el plasma degenera en un arco eléctrico.

En ocasiones los iones incidentes son neutralizados y reflejados por la superficie del blanco conservando gran parte de su energía original. Estas especies neutras energéticas golpean la superficie de las películas durante su crecimiento y pueden dar origen a diversos fenómenos que incluyen el espurreo de la película, la generación de esfuerzos de tensión o compresión en la película, la formación de defectos y finalmente cambios en la morfología de las películas. Existe una segunda fuente de bombardeo de la película por iones que tiene su origen en el potencial de flotamiento (ver sección 1.3). Debido a este potencial negativo, los

iones positivos del plasma son atraídos hacia todas las superficies en contacto con el plasma y en particular hacia los sustratos. La energía de estos iones es menor a la de los iones retrodispersados, sin embargo son capaces de producir los mismos efectos en la película <sup>13</sup>.

Otro efecto que puede dañar las películas, es la emisión de radiación electromagnética. En el cátodo hay emisión de rayos X característicos del material del blanco de energía igual o menor a la energía de los iones incidentes. También existe emisión de radiación visible y ultravioleta que es producida por el espurreo de átomos en estados excitados o ionizados, este efecto ha sido usado para monitorear la tasa de erosión del cátodo.

Además de los fenómenos considerados, el bombardeo iónico del cátodo produce emisión de electrones secundarios, los cuales, como ya se ha dicho, son indispensables para sostener la descarga. Al igual que los fenómenos mencionados anteriormente, los electrones secundarios al golpear la película pueden producir cambios en sus propiedades.

Al espurrear blancos compuestos se presenta un fenómeno importante que aquí se menciona sólo por completos, consiste en la formación de una capa alterada que tiene una concentración distinta a la del compuesto original. Inicialmente el elemento con mayor eficiencia de espurreo presenta una mayor tasa de espurreo, esto disminuye su concentración en la superficie por lo que su tasa de espurreo baja. Se establece un estado de equilibrio cuando la composición del material espurreado es igual a la del compuesto original, en consecuencia la composición de la película y del material fuente son las mismas.

#### 1.6. Espurreo Reactivo con Magnetrón.

El espurreo reactivo involucra el espurreo de un metal o compuesto en presencia de un gas reactivo. Se han obtenido una gran cantidad de compuestos usando esta técnica algunos de los cuales no pueden ser preparados por otros métodos.

Primero consideremos un sistema de espurreo con un blanco metálico. Si este blanco se espurrea en una atmósfera inerte, por ejemplo argón, se depositará una película metálica. Al agregar al gas espurreante la especie reactiva, por ejemplo oxígeno, los átomos de oxígeno se combinarán con los átomos espurreados del blanco y la película depositada será un compuesto.

Para bajas concentraciones de las especies reactantes, las películas presentan una alta concentración de metal, al aumentar la proporción del gas reactivo la reacción es cada vez más completa y eventualmente se alcanza la composición buscada. Para concentraciones aún más altas del gas reactivo, habrá formación del compuesto en la superficie del cátodo. La presencia de este compuesto persistirá hasta que la concentración de la especie reactante se reduce significativamente. Este proceso es conocido como histéresis. La figura 1.4 presenta una gráfica típica de presión contra flujo de gas reactivo donde se muestra el fenómeno de histéresis.

El fenómeno de histéresis está relacionado con la presencia de dos estados posibles del sistema, para bajas concentraciones de las especies reactivas la superficie del blanco es metálica (estado M) y no hay aumento significativo de la presión total al aumentar el flujo de gas reactivo, esto indica que todo el gas reactivo es incorporado a la película. El otro estado posible se caracteriza por un aumento lineal en la presión total al aumentar el flujo de gas reactivo, el comportamiento es igual a la situación que persiste si se aumenta el flujo de gas inerte en ausencia de gas reactivo, con la diferencia de que el valor de la presión es menor

por una cantidad  $\Delta P$ . En tal estado (estado C) la superficie del blanco está recubierta por el compuesto que forman las especies reactivas al reaccionar con el metal.

La transición del estado M al estado C (transición M - C) está acompañada generalmente por una disminución en la eficiencia de espurreo de los átomos metálicos. Esta disminución es debida a varios factores, primero, parte de la energía de los iones incidentes se pierde en espurrar las componentes no metálicas del compuesto y en segundo lugar, la mayoría de los compuestos presentan una mayor emisión de electrones secundarios por lo que gran parte de la potencia se pierde en producirlos. Finalmente la eficiencia de espurreo para los iones del gas reactivo es en general menor. Al disminuir el flujo de gas reactivo, se obtiene la transición C - M, pero debido a la menor tasa de espurreo en el estado C, ésta ocurre para un flujo menor que el que produce la transición M - C, de esta manera se completa el ciclo de histéresis.

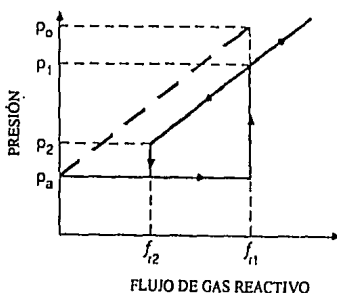


Figura 1.4 Curva de histéresis de la presión total de la cámara en función del flujo de gas reactivo. El flujo de gas neutral es constante,  $fr_1$  y  $fr_2$  denotan los flujos de gas reactivo para los que ocurren las transiciones M-C y C-M (ver texto). La línea punteada con trazo fuerte indica el comportamiento en ausencia de gas reactivo si se incrementa el flujo de gas inerte. (tomado de la referencia 8)

Se han observado curvas de histéresis semejantes al graficar tasa de depósito y voltaje contra presión parcial del gas reactivo para una presión total de operación fija.

Aunque la presencia de histéresis se ha atribuido principalmente a la formación del compuesto en la superficie del blanco, no se ha desarrollado un modelo que permita explicar en detalle este proceso, la dificultad principal radica en que todos los parámetros de un sistema de espurreo interaccionan entre sí y su comportamiento no está del todo entendido.

#### 1.7. Formación de películas <sup>14</sup>

Las propiedades físicas de un material cuando se presenta en forma de película delgada pueden ser diferentes de las que tiene cuando se presenta en bulto. Las propiedades de una película delgada están determinadas por su estructura y composición y éstas a su vez dependen de las condiciones y procesos que ocurren durante su crecimiento.

Los procesos tecnológicos más importantes de preparación de películas delgadas involucran en general la condensación de la película a partir de una fase gaseosa. La condensación es simplemente la transformación de un gas o líquido en sólido. Termodinámicamente el único requisito que debe satisfacerse para que la condensación ocurra, es que a la temperatura dada, la presión parcial en la fase gaseosa del material que se deposita sea mayor o igual a la presión de vapor de la fase sólida. Sin embargo, esto es verdad sólo si la película crece sobre el mismo material de que está hecha. Cuando los sustratos son de diferente material, y esto es lo más frecuente, se requiere la presencia de una tercera fase, llamada fase adsorbida. En ella, los átomos de la fase gaseosa han sido adsorbidos sobre el sustrato, pero no se han combinado entre sí. En general las partículas que inciden en la superficie presentan gran movilidad, por lo que pueden ser re- evaporadas o, si se equilibran térmicamente con el sustrato, permanecer como partículas adsorbidas. El depósito de películas a partir de una fase gaseosa puede ser dividido en 5 pasos: nucleación, coalescencia, etapa de canales, etapa de hoyos y película continua, un esquema de estas etapas se da en la figura 1.5.

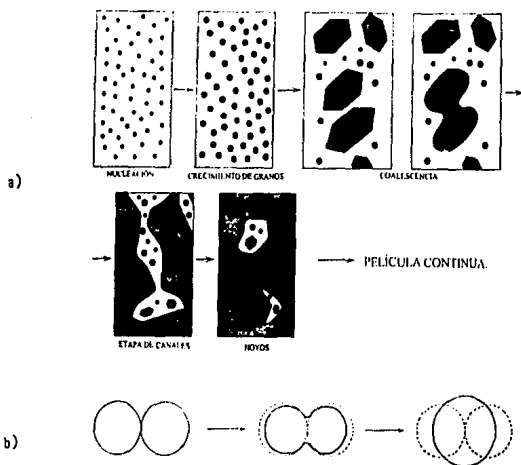


Figura 1.5. a) Esquema de los distintos estados de crecimiento de una película a partir de una fase gaseosa. b) Esquema de los cambios en forma durante la coalescencia. (tomado de la referencia 14)

La condensación se inicia con la formación de pequeños cúmulos (clusters) debidos a la combinación de varios átomos adsorbidos. Estos cúmulos son llamados núcleos y al proceso de su formación se le conoce como nucleación. Bajo las mismas condiciones, las partículas pequeñas presentan mayor presión de vapor que el material en bulto, por esto, se requiere una condición de sobresaturación de la fase gaseosa para que ocurra la nucleación.

Los núcleos al crecer dan lugar a islas bien definidas que pueden presentar estructuras cristalinas. Eventualmente, estas islas llegan a tocarse dando lugar al proceso conocido como coalescencia en el cual las islas, al ponerse en contacto, se fusionan de manera análoga a dos gotas de agua que se tocan. El efecto más notable es una reducción en el área del sustrato que se encuentra cubierta por el material que se deposita. La coalescencia ocurre en tiempos menores a 0.1 segundo. En las zonas descubiertas como resultado de la coalescencia ocurre la formación de nuevos núcleos llamados núcleos secundarios, este proceso continua hasta que se ha llenado la mayoría de los huecos. La coalescencia se origina por una reducción en la energía superficial de la isla formada respecto a las islas que coalescen. En un principio su altura y superficie se ajusta rápidamente para obtener un mínimo en la energía superficial, pero dado que ésta depende también de la orientación cristalina, se dan cambios más lentos debidos a la formación de planos preferenciales.

Conforme las islas coalescen se recubre casi toda la superficie del sustrato y se llega a una etapa en la que sólo faltan por recubrir pequeños espacios en forma de canales de 50 a 200Å de grosor, en estos espacios continua el proceso de nucleación. Cuando estos núcleos tocan los bordes de los canales son incorporados al grueso del material siguiendo el comportamiento tipo líquido observado en la coalescencia. Este proceso continúa hasta que prácticamente todo el sustrato es recubierto por el material que se deposita. Se ha observado sin embargo, que muchas películas presentan huecos de 100 a 200 Å de diámetro donde no se deposita material. Por esta razón, generalmente la densidad de una película delgada es menor a la del material en bulto.

Las películas policristalinas y las epitaxiales presentan el mismo mecanismo general de crecimiento excepto que en las policristalinas, las islas coalescentes tienen una distribución al azar. En la etapa inicial de nucleación las islas son monocristalinas, esta característica se conserva durante la primera fase de coalescencia debido a la existencia de recrystalización. Sin embargo, conforme la película crece, un gran número de defectos son incorporados, entre los más comunes se encuentran las dislocaciones. Algunas causas de formación de defectos son:

Coalescencia de islas cuyas orientaciones cristalinas están ligeramente rotadas.

Mal empalme entre sustrato y película debido a parámetros de red distintos.

Presencia de estres en la película.

Sustratos con dislocaciones que terminan en su superficie.

En general el tamaño de grano de una película es menor que el del material en forma de bulto y depende de la técnica y las condiciones de preparación. La característica más común del tamaño de grano es que hay un efecto de saturación para un valor de las variables de depósito, después del cual no se consigue aumentar el tamaño de grano. Este fenómeno de saturación indica que existe nucleación sobre los viejos granos cuando la película ha alcanzado un espesor dado, es decir, el crecimiento de la película se forma por capas y cada



capa crece según el esquema absorción - nucleación - coalescencia y llenado de canales. También se ha observado que el tamaño de grano disminuye al aumentar la tasa de depósito, esto es debido a la formación de nuevas capas antes de que la capa anterior se reacomode por difusión.

Idealmente la superficie de una capa completa con energía mínima es plana. En la práctica, la superficie de las películas presenta rugosidad debido a que el depósito es aleatorio y no es compensado totalmente por la difusión superficial.

Hay evidencia de que la manera de crecer de las películas preparadas por espurreo puede ser diferente del crecimiento que ocurre en otras técnicas de preparación, por ejemplo la evaporación térmica. Se ha determinado que la energía cinética de los átomos espurreados es mayor a la energía de los átomos evaporados (6-10eV y 0.15eV respectivamente) y puede ocurrir que la energía de los primeros produzca defectos puntuales en el sustrato, los cuales actúan como sitios de nucleación estable. En general, las películas producidas por espurreo tienen mejor adherencia que aquellas producidas por evaporación térmica.

En un sistema de espurreo, la película que se va a depositar está sujeta a un gran número de procesos. El efecto de estos procesos en las propiedades de las películas producidas, así como su relación con los parámetros de depósito, no están completamente entendidos. La tabla 1.4 da una lista de los procesos secundarios que ocurren en el cátodo y los principales efectos que ocasionan en la película.

Proceso.	Efectos principales.
Bombardeo con especies neutras energéticas reflejadas por el blanco.	Creación de esfuerzos en la película y espurreo de la película (re-espurreo).
Bombardeo con electrones energéticos.	Calentamiento y daño superficial a sustratos y películas.
Incidencia de radiación energética (UV y rayos X).	Daño a la superficie de sustratos y películas sensibles.

**Tabla 1.4 Procesos secundarios que ocurren en el cátodo y los principales efectos sobre la película depositada.**

### 1.8. Parámetros de depósito:

En un sistema de espurreo, las cantidades básicas que determinan el crecimiento de la película no pueden ser determinadas fácilmente. Tales cantidades son, por ejemplo, la energía de las partículas que inciden en el sustrato, la proporción de los átomos espurreados respecto a las especies neutras energéticas, etcétera. De hecho dado que el espurreo es un proceso estadístico, estas cantidades representan distribuciones (o valores promedio) que son difíciles de determinar. Existen sistemas de preparación de películas delgadas que permiten controlar estas cantidades básicas, un ejemplo es el depósito por haz doble de iones, el lector puede encontrar una descripción de este sistema así como una aplicación a la preparación de películas de nitruro de aluminio en la referencia (3). Tales estudios han sido empleados para dar una interpretación, en términos de las cantidades básicas, a los resultados obtenidos por otros sistemas de depósito, entre ellos el de espurreo.

En un sistema de espurreo reactivo es posible (y relativamente fácil) monitorear algunos parámetros que intervienen en el proceso, entre ellos se encuentran la presión total, la proporción y el flujo de cada gas que entra en la cámara, la temperatura de los substratos, la geometría de la cámara de reacción y por último, la corriente y el voltaje de la descarga. Sin embargo, debido a las interrelaciones que existen entre estos parámetros no resulta fácil estudiar el efecto que cada uno tiene en la calidad de la película producida. Por ejemplo para una corriente dada el voltaje está determinado por la impedancia de la descarga, la que a su vez depende de la composición de los gases. Por otro lado, las cantidades básicas mencionadas anteriormente son cantidades microscópicas que dependen en general, de más de un parámetro de depósito.

Aún así, se ha podido establecer el comportamiento principal de algunas características de las películas obtenidas en función de los parámetros de depósito:

I.- Corriente y Voltaje de la descarga. En un sistema de espurreo el número de iones es proporcional a la densidad de corriente y su energía está relacionada con el voltaje de la descarga. Como la eficiencia de espurreo se incrementa muy lentamente con la energía de los iones, se concluye que la corriente es el parámetro más significativo entre estos dos para establecer una tasa de depósito fija. Sin embargo la variable que puede ser controlada depende del sistema particular y por regla general se acostumbra usar la potencia (producto de la corriente y el voltaje) para describir las condiciones de preparación de un experimento dado.

II.- Presión. Al aumentar la presión en un sistema de espurreo, la densidad de iones, y por lo tanto, la densidad de corriente aumentan. Para una potencia del sistema fija, se sigue de lo dicho en el inciso anterior que la tasa de depósito se incrementa con la presión. Sin embargo, a presiones demasiado altas muchos de los átomos espurreados son dispersados por el gas y pueden regresar a la superficie del blanco. Para presiones menores a 20 mtorr (empleadas en sistemas con magnetrón) la cantidad de átomos espurreados que regresa al blanco es despreciable mientras que para presiones del orden de 130 mtorr aproximadamente la mitad del material espurreado regresa al cátodo por difusión. A presiones aún mayores, la tasa de depósito cae bruscamente.

III).- Flujo de gas. El flujo de gas que entra al sistema está relacionado con la presión a través de la velocidad de bombeo. Es conveniente considerarlo por separado ya que está relacionado con las impurezas presentes en la película. Las principales fuentes de impurezas son los gases desorbidos de la cámara, y los gases residuales como el vapor de agua. Los últimos están ligados a la presión final alcanzada en la cámara antes de iniciar el espurreo. Por otro lado, la tasa de gases desorbidos es en general constante, por lo que mayores flujos de gas resultan en menores concentraciones de impurezas.

En el presente capítulo se han revisado los fundamentos del depósito de películas mediante la técnica de espurreo. Es esta una técnica compleja que involucra un gran número de procesos cuyas interrelaciones aun no están completamente entendidas y que determinan la calidad de las películas formadas. En la actualidad falta una descripción teórica de los fenómenos que ocurren en tales sistemas.

## CAPÍTULO 2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS.

En la actualidad existen numerosas técnicas de caracterización de películas delgadas. La elección de una u otra técnica de estudio depende de factores que van desde las propiedades que se espera posea el material a estudiar hasta las limitaciones de equipo o presupuesto. A esto se debe añadir que en ocasiones una técnica en particular puede no ser conveniente o simplemente no se puede aplicar a una situación particular. El presente capítulo presenta una breve descripción de las técnicas de análisis empleadas, estas se eligieron tomando en cuenta el equipo disponible así como la necesidad de realizar una caracterización básica de la películas producidas que incluyera tasa de depósito, composición elemental, estructura cristalina, brecha prohibida y finalmente índice de refracción. Se ha puesto especial énfasis en la sección dedicada a Retrodispersión de Rutherford ya que proporciona un ejemplo de como un experimento clave en el desarrollo de la física moderna ha evolucionado hasta convertirse hoy en día en una poderosa técnica de uso común en el análisis de nuevos materiales, aunado a esto, es posible hacer una descripción bastante clara de sus fundamentos sin necesidad de complejos desarrollos matemáticos.

### 2.1. Perfilometría.<sup>15</sup>

Esta técnica proporciona información sobre la rugosidad y los bordes superficiales de la muestra. Si la superficie a analizar es una película delgada, la perfilometría resulta una técnica simple para obtener la medida de su espesor, para esto se necesita una pequeña área de sustrato sin depósito. En el perfil obtenido, se observa un escalón que corresponde al paso del sustrato a la película. (figura 2.1)

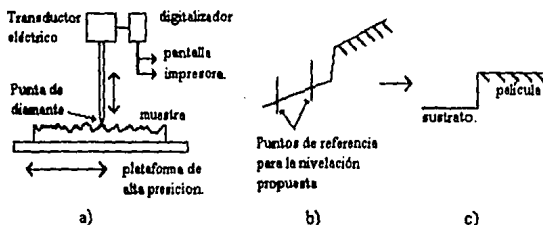


Figura 2.1 a) Esquema del funcionamiento del perfilómetro. b) perfil de una película antes y c) después de la nivelación electrónica.

**Principio de operación.** Las medidas se toman electromecánicamente: una plataforma de alta precisión desplaza la muestra en sentido horizontal, sobre la muestra se apoya una aguja con punta de diamante la cual se desliza verticalmente siguiendo el contorno superficial de

la muestra. Un transductor acoplado a la aguja genera señales eléctricas proporcionales al cambio en su posición. Estas señales son amplificadas, digitalizadas y finalmente almacenadas en la memoria del perfilómetro para su posterior manipulación y análisis.

Los datos obtenidos por el perfilómetro son desplegados en la pantalla en forma gráfica. Debido a su funcionamiento el perfilómetro sólo detecta cambios de altura en la superficie de la muestra. Si la plataforma en la que se desplaza no está horizontal, dos puntos que están al mismo nivel en la muestra no lo estarán en la gráfica. Este problema se resuelve fácilmente empleando los programas de cómputo incluidos en el software del perfilómetro, el procedimiento consiste en indicarle al programa dos puntos que se sabe se encuentran al mismo nivel. El programa crea una nueva gráfica tomando como base los datos experimentales y la nivelación propuesta. Generalmente la nivelación manual de la plataforma no es necesaria a menos que se quiera calibrar el aparato, en este caso se emplean muestras especiales de espesor conocido las cuales son proporcionadas por el fabricante.

## 2.2. Elipsometría. 16, 17

La elipsometría es una técnica rápida y precisa para medir el índice de refracción de un material. Se basa en el hecho de que un haz de luz reflejado por una superficie presenta cambios en su estado de polarización lo que permite a partir de la medida de estos cambios, calcular el índice de refracción del material. Si la superficie de la muestra está cubierta por una película delgada transparente o semitransparente, se puede calcular el índice de refracción y el espesor de la película a partir de estas medidas. La figura (2.2) muestra el esquema de un elipsómetro.

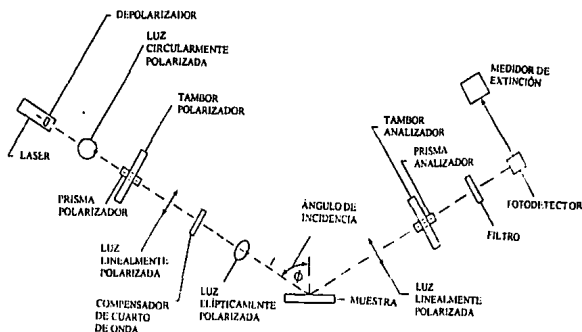


Figura 2.2 Diagrama esquemático de las principales partes del elipsómetro empleado. (tomado de la referencia 16)

La función de las distintas partes del elipsómetro se describen a continuación:

Un láser provisto de un depolarizador proporciona un haz de luz monocromático circularmente polarizado, el haz atraviesa un polarizador (prisma de calcita) que lo polariza linealmente. Este haz es polarizado elípticamente mediante un compensador de cuarto de onda. El compensador es una mica con dos ejes naturales que transmiten las componentes del haz incidente con distinta velocidad, esto defasa las componentes y el haz sale elípticamente polarizado.

La luz así polarizada incide sobre la muestra y es reflejada hacia un analizador que es un segundo prisma de calcita. Un filtro bloquea las longitudes de onda distintas a la producida por el láser, eliminando los efectos producidos por la iluminación del medio ambiente, finalmente un fotodetector produce una señal eléctrica proporcional a la intensidad del haz reflejado.

En el elipsómetro, el polarizador y el analizador están montados sobre tambores graduados que pueden ser rotados independientemente. Ciertos ángulos en el polarizador ocasionan que la luz reflejada por la muestra esté linealmente polarizada, cuando esto sucede, el analizador puede ser rotado a una posición en la cual la intensidad del haz detectado es mínima. De dos medidas distintas de los ángulos del polarizador y el analizador a los cuales se alcanza un mínimo, se obtiene el cambio en el estado de polarización de la luz al ser reflejada por la muestra, lo cual permite calcular el índice de refracción y el espesor de la película. Cabe señalar que si bien el principio de operación del elipsómetro es sencillo, los cálculos referidos anteriormente no lo son y requieren solución numérica, para lo cual se cuenta con programas de computación ó gráficas especiales. En el apéndice A se presentan los principios básicos a partir de los cuales se deducen las ecuaciones usadas en elipsometría.

### 2.3. Espectrofotometría <sup>18, 19, 20</sup>

Dependiendo de su resistividad eléctrica, los sólidos se han clasificado en tres grandes grupos: conductores, aislantes y semiconductores, la teoría de bandas proporciona una explicación a los distintos comportamientos observados, el lector puede encontrar una descripción detallada de esta teoría en muchos libros de física del estado sólido. Para los fines del presente trabajo bastará con usar una descripción elemental de las bandas que permita interpretar las mediciones de espectrofotometría.

Una manera sencilla, aunque no formal, de explicar el origen de las bandas de energía es la siguiente: La mecánica cuántica predice que la energía permitida para los electrones de un átomo está cuantizada. Por el principio de exclusión de Pauli, si a un átomo aislado se le acerca otro, cada nivel de energía se desdoblará en dos estados próximos entre sí. Para un sólido donde existen alrededor de  $10^{23}$  átomos, los estados disponibles para los electrones están muy influenciados por los átomos vecinos, esto hace que sus estados se desdoblén formando bandas de energía compuestas por niveles discretos de energía permitida. Estos niveles están tan próximos unos de otros que pueden ser descritos por un desarrollo continuo de energías permitidas llamadas bandas. La estructura y forma de las bandas depende de los elementos y la estructura de la muestra.

Si la última banda ocupada no lo está totalmente, o se traslapa con la siguiente, los electrones podrán absorber cualquier incremento de energía. En este caso un campo eléctrico pequeño será capaz de generar una corriente eléctrica y se dice que el sólido tiene un comportamiento metálico. Por otro lado, si la última banda ocupada está llena y no hay traslape con la siguiente, los electrones tendrán que superar la diferencia energética entre ellas antes de tener la libertad de moverse en presencia de un campo eléctrico. A la cantidad de energía que deben superar se le conoce como banda (o brecha) prohibida, la banda ocupada recibe el nombre de banda de valencia y la siguiente el de banda de conducción. En un semiconductor el valor de la banda prohibida es generalmente de 1 o 2 eV. Actualmente, dadas las importantes aplicaciones que han encontrado en la industria electrónica los materiales con brecha prohibida entre 4 y 7 eV, se ha incorporado el término semiconductores de brecha amplia para nombrarlos, dejando el término aislantes para materiales con brechas aún mayores como el óxido de silicio que tiene una brecha de 9 eV.

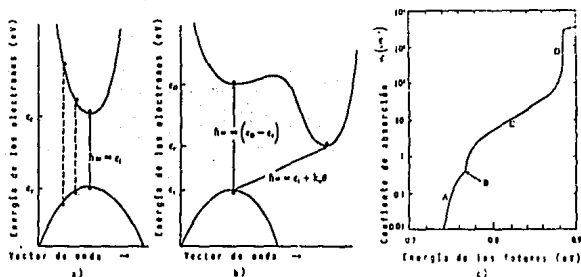


Figura 2.4 Gráfica de energía contra vector de onda para: a) una transición directa y b) una transición indirecta. c) Espectro de absorción de un material que muestra una región "A" donde las transiciones indirectas requiere la absorción de un fonón y otra "C" donde tales procesos ocurren con la creación de un fonón, "B" señala el punto de transición. En D los procesos principales son las transiciones directas. (tomado de la referencia 20)

La interacción de un sólido con luz visible o ultravioleta involucra principalmente la excitación de los electrones de valencia. En un semiconductor sólo los fotones con energía mayor que la banda prohibida serán absorbidos, por lo tanto, podemos obtener información sobre el valor de la banda prohibida a partir del umbral de absorción. En materiales cristalinos existen dos tipos de transiciones posibles entre la banda de valencia y la de conducción. Los espectros de absorción de ambos tipos de transiciones se muestran en la figura 2.4 estas transiciones se caracterizan por:

i) Transiciones directas: Se deben a una interacción fotón-electrón, en ellas la energía suministrada por el fotón permiten a un electrón localizado en la banda de valencia alcanzar la banda de conducción.

ii) Transiciones indirectas: En este caso no es suficiente la interacción con el fotón para que el electrón alcance la banda de conducción, es necesaria la interacción con un fonón, el cual le proporciona al electrón el cambio de momento necesario para efectuar la transición.

En general las transiciones indirectas por ser un fenómeno de segundo orden son menos frecuentes que las transiciones directas aunque existen materiales (por ejemplo el silicio) en los que el efecto dominante son las transiciones indirectas.

Para el caso de las transiciones directas, la dependencia del coeficiente de absorción con la energía de los fotones se puede describir por:

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

Donde  $E_g$  es el valor de la banda prohibida,  $\nu$  es la frecuencia de la radiación incidente,  $h$  es la constante de Planck y  $A$  es una constante que depende del índice de refracción del material. El apéndice C presenta las ideas básicas involucradas en el cálculo de las transiciones directas.

Para una transición directa podemos calcular el valor de  $E_g$  a partir de una gráfica de  $\alpha_d^2$  contra la frecuencia si prolongamos la parte lineal hasta intersectar el eje  $\alpha_d^2 = 0$ .

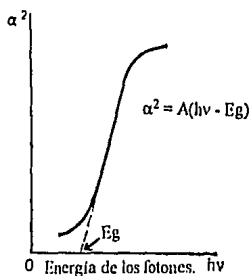


Figura 2.5 Valor de  $E_g$  obtenido a partir de una gráfica de  $\alpha_d^2$  contra  $h\nu$ . (tomado de la referencia 19)

#### 2.4. Retrodispersión de Rutherford <sup>21,22</sup>

La Retrodispersión de Rutherford RBS por sus siglas en inglés (Rutherford Backscattering) es una técnica que permite conocer la composición química elemental de una muestra como función de su profundidad. Para ello se usa un haz colimado de partículas monoenergéticas las cuales son dispersadas por colisiones elásticas con los núcleos del

material que se quiere estudiar. El análisis de la energía de las partículas dispersadas bajo un ángulo fijo permite identificar el tipo de átomo con que colisionaron, y la profundidad a la que lo hicieron.

Supongamos que un haz colimado de partículas con energía  $E_0$  incide sobre una muestra. Gran parte de las partículas incidentes se detendrán en su interior, sin embargo, algunas (menos de 1 en  $10^4$ ) serán retrodispersadas con energía  $E < E_0$ . Estas partículas son analizadas por un detector de barrera superficial que crea un pulso eléctrico de voltaje proporcional a la energía de la partícula incidente. El pulso es preamplificado a la salida del detector y posteriormente amplificado antes de pasar a un contador multicanal. En el multicanal cada pulso con voltaje entre  $V_i$  y  $V_i + \Delta V$  es contado como un evento en el canal  $i$ . Así, se crea una gráfica que proporciona el número de partículas detectadas en cada intervalo de energía  $\Delta E$  que recibe el nombre de espectro de RBS (ver figura 2.6).

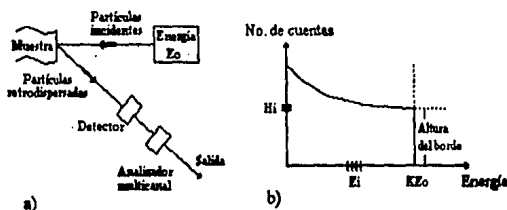


Figura 2.6 a) Esquema de un experimento de retrodispersión de iones b) Espectro de retrodispersión de Rutherford de una muestra elemental.

En general la relación entre la energía de la partícula detectada y el número de canal en que se registra es lineal. Sin embargo, depende entre otras cosas de la ganancia de los amplificadores y el tipo de detector usado, por lo que los valores específicos de las constantes que describen dicha relación deben determinarse experimentalmente.

El análisis de la composición de la muestra se basa en dos hechos básicos, primero, es posible relacionar la energía de la partícula detectada con la masa del átomo que produjo la retrodispersión y con la profundidad a la que ocurre este proceso. En segundo lugar, para una muestra con más de un elemento, se puede relacionar la altura (número de cuentas) de cada señal con la proporción del elemento que la produce. Respecto al primer punto se debe mencionar que en el análisis por retrodispersión sólo se puede hablar de profundidad en relación con la densidad de la muestra. Si la densidad de la muestra no es conocida únicamente el producto densidad-profundidad tiene sentido, esto se aclarará más adelante.



1) Profundidad contra energía de las partículas retrodispersadas por una muestra elemental (un sólo componente).

Supongamos que un ion con energía  $E_0$  es retrodispersado por un átomo en la superficie de la muestra que inicialmente está en reposo, su energía después de la colisión (considerada elástica) está dada por

$$E = K E_0 \quad (2.4.1)$$

y definimos  $\Delta E_{\text{cin}} = E_0 - E \quad (2.4.2)$

En las ecuaciones anteriores,  $K$  es el factor cinemático y  $\Delta E_{\text{cin}}$  es la energía cinética que pierde el ion al interactuar con la muestra. El factor cinemático está determinado por las leyes de conservación de momento y energía, su valor depende de las masas del ion y del átomo de la muestra así como del ángulo de dispersión (ver apéndice B). La propiedad relevante de  $K$  es que, para un ángulo de dispersión fijo y un ion dado, su valor se incrementa al aumentar la masa del átomo blanco. Como consecuencia, la energía de los iones retrodispersados por átomos (o isótopos) con diferentes masas será distinta, esto implica que es posible identificar el átomo que causó la retrodispersión del ion detectado.

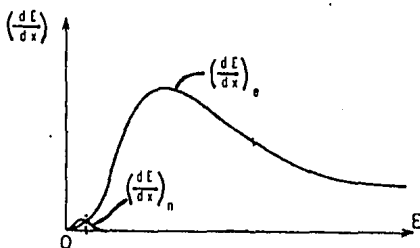


Figura 2.7 Contribuciones típicas del frenamiento nuclear  $(dE/dx)_n$  y el frenamiento electrónico  $(dE/dx)_e$  al poder de frenamiento en función de la energía del ion. (tomado de la referencia 22)

Cuando la retrodispersión ocurre en el interior del material la situación es un poco más compleja debido a la interacción del ion con la muestra. Algunos de los fenómenos que pueden ocurrir como resultado de esta interacción se discuten en la sección 1.5. Para las condiciones típicas en un experimento de RBS el fenómeno más relevante es la pérdida de

energía que experimenta el ion al atravesar la muestra. Esta pérdida puede ser descompuesta en la ocasionada por la interacción con los electrones (frenamiento electrónico) y la debida a la interacción con los núcleos (frenamiento nuclear). Se define el poder de frenamiento ( $dE/dx$ ) como la energía perdida por unidad de longitud, así:

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e \quad (2.4.3)$$

La figura 2.7 muestra la variación del poder de frenamiento en función de la energía del ion.

En general el frenamiento nuclear únicamente es relevante a bajas energías por lo que puede ser despreciado. En adelante se usarán los términos poder de frenamiento y frenamiento electrónico indistintamente.

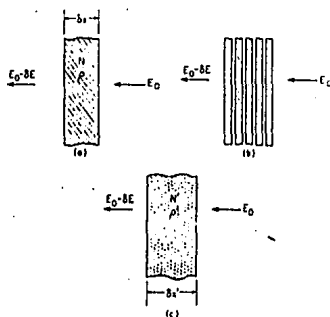


Figura 2.8 Tres muestras del mismo material con diferente densidad que ocasionan la misma pérdida de energía a los iones que la atraviesan. (tomado de la referencia 22)

Debe notarse que el poder de frenamiento no depende únicamente de la densidad del material, esto se puede visualizar fácilmente si imaginamos que un haz de partículas con energía  $E_0$  incide perpendicularmente sobre tres muestras distintas como indica la figura 2.8. La primera de ellas tiene espesor  $\Delta x$ , densidad atómica  $N$  y densidad volumétrica  $\rho$ . Al atravesar la muestra, la energía de las partículas será  $E_0 - \Delta E$ . La segunda muestra se construye dividiendo la primera en delgadas láminas separadas entre sí por espacio vacío. El espesor de la segunda muestra es ahora  $\Delta x' > \Delta x$ , pero  $\Delta E$  tiene el mismo valor que en el caso anterior porque en el espacio vacío que hay entre cada lamina no existe frenamiento. Imaginemos ahora que el proceso se lleva al límite en que la materia de la primera muestra

se ha distribuido de manera uniforme en un volumen mayor. El valor de  $\Delta E$  permanece inalterado pero los valores de la densidad atómica y la densidad volumétrica son menores :  $N' < N$  y  $\rho' < \rho$ . Esto muestra que las pérdidas de energía dependen de la cantidad de materia atravesada es decir del producto  $N\Delta x$  llamado densidad areal, sus unidades son átomos sobre centímetro cuadrado [at/cm<sup>2</sup>].

Se define la sección eficaz de frenamiento como el poder de frenamiento entre la densidad atómica:

$$\epsilon = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \quad (2.4.4)$$

La sección eficaz de frenamiento depende de la masa y la energía cinética del ion, así como del material con el que se produce la interacción. Existen expresiones teóricas que describen la sección eficaz de frenamiento en distintas regiones energéticas, también se puede encontrar su valor experimental o curvas de ajuste para distintas combinaciones ión-material en numerosas tablas de física nuclear.

La energía total que el ion pierde en su interacción con la muestra puede descomponerse en tres contribuciones:

- Energía perdida por frenamiento electrónico durante la trayectoria de entrada. ( $\Delta E_{ent}$ )
- Energía perdida por la colisión elástica con el átomo dispersor. ( $\Delta E_{cin}$ )
- Energía perdida por frenamiento electrónico durante la trayectoria de salida. ( $\Delta E_{sal}$ )

La figura 2.9 muestra la trayectoria de un ion y la energía que tiene en cada etapa

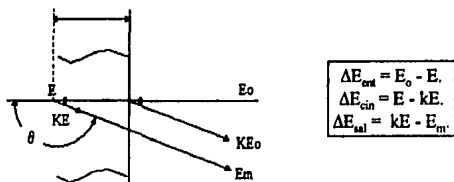


Figura 2.9 Trayectoria seguida por un ion retrodispersado en el interior de la muestra.

Experimentalmente solo es posible medir el cambio total en la energía del ion, el cual está dado por:

$$\Delta E_{tot} = \Delta E_{ent} + \Delta E_{cin} + \Delta E_{sal} \quad (2.4.5)$$

Por otro lado, las energías perdidas por el ion en las trayectorias de entrada y salida son distintas ( $\Delta E_{ent} \neq \Delta E_{sal}$ ), esto ocurre porque las longitudes de las trayectorias son distintas, pero también porque el frenamiento electrónico depende de la energía del ion (ver figura 2.7). Existen varios métodos aproximativos para determinar cuanto material  $N\Delta x$  atravesó el

ion antes de la retrodispersión, el lector puede encontrar la descripción de uno de ellos, conocido como la aproximación superficial en el apéndice dedicado a RBS.

Usando uno de estos métodos y si la densidad de la muestra es conocida, se puede determinar la profundidad ( $\Delta x$ ) a la cual se realizó la dispersión. En caso contrario sólo se puede asegurar que el ion atravesó una cantidad  $N\Delta x$  de material antes de la colisión, por esto se dice que en análisis por RBS sólo tiene sentido explícito hablar de densidad areal.

La discusión anterior se realizó para una muestra elemental, en el caso de una muestra compuesta los principios básicos son los mismos pero se debe tener en cuenta que:

a) La sección eficaz de frenamiento de un compuesto por ejemplo  $A_m B_n$  está dada por  $\epsilon(A_m B_n) = m\epsilon(A) + n\epsilon(B)$  donde  $m$  y  $n$  son las concentraciones del elemento A y B respectivamente, sin embargo en general conocer estas concentraciones es parte del problema que se desea resolver.

b) Como la energía después de la colisión depende de la masa del átomo que produce la retrodispersión (factor cinemático), la energía perdida por frenamiento en la trayectoria de salida es función de esta masa, por consiguiente, la relación que existe entre la energía del ion detectado y la cantidad de material que dicho ion atravesó (profundidad) es distinta para cada elemento.

## II) Proporción de los distintos elementos en una muestra compuesta.

Mediante el factor cinemático se puede conocer la energía que posee un proyectil con energía  $E_0$  al ser dispersado con un ángulo  $\theta$  por un átomo de la muestra. Sin embargo no es posible saber a partir de este factor la probabilidad de que tal evento ocurra. Para responder esta pregunta se define el concepto de sección diferencial.

Sea  $N$  la densidad volumétrica de átomos en la muestra y  $t$  su espesor, el número total de átomos que pueden retrodispersar a los iones es  $NtS$  donde  $S$  es el área del haz. Si  $P$  es la probabilidad que tiene un átomo para retrodispersar un ion a un ángulo  $\theta$ , entonces la probabilidad total de que un ion sea retrodispersado con este ángulo está dada por  $NtSP$ , y al dividir entre el área del haz  $S$  se encuentra la probabilidad de que un ion del haz pueda ser dispersado. A la probabilidad  $P$  se le conoce como sección diferencial de dispersión y se le denota como  $d\sigma/d\Omega$  donde  $d\Omega$  es el elemento de ángulo sólido subtendido por el detector. Denotando por  $dQ$  el número de iones detectados y por  $Q$  el número de iones incidentes en la muestra, se obtiene:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{Nt} \left[ \frac{dQ/d\Omega}{Q} \right] \quad (2.4.7)$$

Para los experimentos de RBS el ángulo subtendido por el detector  $d\Omega$  es de dimensiones finitas por lo que se debe considerar la sección diferencial de dispersión promedio (o simplemente la sección diferencial) definida por:

$$\sigma(E) = \frac{1}{\Omega} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_E d\Omega \quad (2.4.8)$$

Donde se ha puesto explícitamente que  $d\sigma/d\Omega$  y por lo tanto  $\sigma$  dependen de la energía del ion incidente. Finalmente, el número total de partículas detectadas está dado por

$$dQ = \sigma(E) \Omega Q N t \quad (2.4.9)$$

Regresando ahora a nuestro problema original, determinar cómo se relaciona la proporción de un elemento en un compuesto con su altura en el espectro de dispersión, notemos primero que para el caso de una muestra elemental, la altura  $H_i$  del canal  $i$  está dada por la expresión anterior pero considerando  $t = \tau_i$ , donde  $\tau_i$  es el espesor en la muestra que corresponde al ancho energético del canal  $i$ , este espesor puede ser obtenido a partir de los resultados mencionados anteriormente y que relacionan la energía de la partícula detectada con la profundidad a la que ocurrió el evento.

En el caso de una muestra compuesta el resultado sigue siendo válido, pero se debe considerar que la altura del espectro está formada por la suma de los espectros que resultarían si cada elemento se encontrara sólo teniendo el poder de frenamiento del compuesto. En la figura 2.10 se puede ver el espectro de una muestra formada por dos elementos distintos.

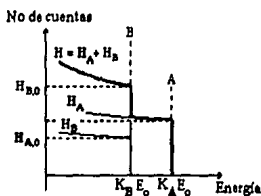


Figura 2.10 Espectro de retrodispersión resultante de una muestra que contiene dos elementos distintos, el elemento A es más pesado que el B, los bordes de cada señal están determinados por el factor cinemático de cada elemento.

Si la muestra es una película delgada se debe considerar que los iones pueden atravesarla por lo que existe una energía mínima debajo de la cual no hay señal de la película, esta energía corresponde a partículas retrodispersadas por la superficie posterior. Sin embargo, si la película está depositada sobre un sustrato que contiene elementos más pesados que los de la película, la señal de la película estará sobrepuesta a la señal del sustrato (figura 2.11).

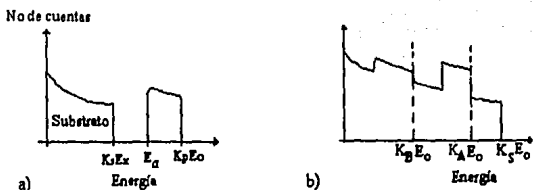


Figura 2.11 a) Espectro de retrodispersión para una película delgada elemental sobre un sustrato ligero, b) Espectro para una película compuesta por dos elementos y depositada sobre un sustrato pesado.

Las fuentes de error en una medición de RBS son:

- Errores en la calibración de las medidas involucradas como son: corriente, energía de los iones y ángulo sólido del detector.
- Falta de precisión en los valores conocidos de las secciones eficaces de frenamiento. En general éstas son conocidas con una incertidumbre de 5%, lo que se refleja en la precisión de las medidas.
- Existe aún otro fenómeno que debe ser considerado en una descripción detallada del proceso de retrodispersión, pero que sin embargo no es muy relevante en el estudio de películas delgadas. Este fenómeno está relacionado con el hecho de que el frenamiento es un proceso estadístico, por lo que el ancho de la distribución de energía del haz original aumentará al atravesar un material dado. Este fenómeno es conocido comúnmente como "straggling". El straggling impone un límite práctico a la precisión con la que se puede resolver la composición elemental para muestras con gran densidad areal.

En general, considerando las distintas fuentes de incertidumbre, se acepta que el error asociado a esta técnica de análisis es de 10% y que la principal fuente de error se debe a la incertidumbre en el factor de frenamiento. Para hacer el análisis cuantitativo de las muestras, en el presente trabajo se usa el programa RUMP<sup>23</sup>, este programa escrito en lenguaje Fortran realiza una simulación de un espectro de RBS basado en la composición que el analizador espera de la muestra. La simulación se mejora variando los valores de los parámetros (densidades areales, número de capas y composición de las mismas) hasta que la simulación es lo más parecida posible al espectro experimental. La composición de la muestra es igual a la composición de la simulación que mejor se ajusta al espectro experimental.

## 2.5. Difracción de rayos X. <sup>24</sup>

Los materiales sólidos pueden ser clasificados de acuerdo a distintas propiedades, entre las más importantes se encuentran la de ser amorfo o cristalino. Un sólido amorfo, por ejemplo un vidrio, presenta un orden de corto rango con sus vecinos más cercanos, pero no presenta orden en un rango más amplio. Por otro lado un sólido cristalino es aquél en el que su arreglo atómico se repite regularmente, es decir existe orden de largo alcance.

En la investigación de la estructura microscópica de la materia, se emplean comúnmente técnicas de difracción, en ellas, las longitudes de onda empleadas son comparables a las dimensiones atómicas que se desean estudiar ( $\cong \text{Å}$ ). La difracción de rayos X es una de las principales técnicas de información en cristalografía, aunque la difracción de electrones y neutrones es usada con importantes aplicaciones específicas.

La técnica de difracción de rayos X tuvo su origen cuando en 1912 von Laue descubrió la capacidad de los cristales para difractar rayos X. En un principio esta técnica se empleó para determinar la estructura cristalina y posteriormente se han desarrollado otras aplicaciones como son: análisis químico, medida de esfuerzos, dilatación térmica, equilibrio de fases y medición del tamaño de grano.

Una formulación simple del fenómeno de difracción fue dado por W. L. Bragg (1913). Esta deducción de las condiciones bajo las cuales ocurre difracción, conocida como la ley de Bragg, no es rigurosa ya que emplea las leyes de reflexión de la óptica geométrica, y las leyes de la óptica física para la construcción del haz emergente. Sin embargo el resultado obtenido es equivalente al tratamiento formal desarrollado por von Laue y Ewald (1921).

### Ley de Bragg:

Dada la periodicidad de las estructuras cristalinas, éstas pueden descomponerse en grupos de planos paralelos, cada uno con distinta orientación y distinta densidad de átomos. La teoría de Bragg considera a tales planos como espejos semitransparentes. En la figura (2.12) dos rayos monocromáticos ( $a$  y  $b$ ) son reflejados por planos separados entre sí por una distancia  $d$ , se observa que la distancia adicional recorrida por el rayo  $b$  es  $2d\sin\theta$ . Para que los rayos interfieran constructivamente, esta diferencia debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda, entonces, la condición necesaria para que exista interferencia constructiva es:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.5.1)$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente,  $n$  es un número entero conocido como el orden de reflexión,  $n$  es igual al número de longitudes de onda que caben en la diferencia de caminos ópticos de rayos reflejados por planos adyacentes.

Dada la gran cantidad de planos que existen en un cristal real la ecuación (2.5.1), conocida como la Ley de Bragg, impone una restricción estricta a las condiciones bajo las cuales habrá reflexión y para satisfacerla es necesario variar el ángulo de incidencia o la longitud de onda empleada.

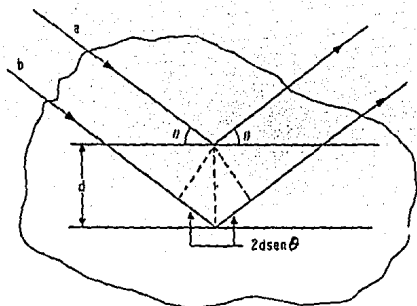


Figura 2.12 Reflexión de rayos X por dos planos paralelos en un cristal. El único requisito que deben cumplir dichos planos es que su densidad sea relativamente grande. (tomado de la referencia 20)

Uno de los métodos más empleados en difracción de rayos X es el de polvos. Básicamente involucra la difracción de un haz monocromático de rayos X (generalmente provenientes de la radiación  $K\alpha$  del cobre) por una muestra que puede ser un cristal finamente molido o un material policristalino. La ventaja de este método es que dada la gran cantidad de cristales en la muestra, todas las orientaciones posibles de los planos de difracción se hallan presentes con igual probabilidad por lo que es posible detectar fácilmente los planos de interferencia constructiva predichos por la ley de Bragg.

Existen distintos equipos para tomar las medidas de rayos X, se distinguen entre sí por las geometrías usadas y por la manera de coleccionar los datos (película fotográfica o fotodetector). En este trabajo se empleó un difractómetro, en este tipo de aparatos los rayos difractados son analizados con un fotodetector de estado sólido. La geometría de la cámara de difracción se muestra en la figura 2.13. La muestra (policristalina o en polvo) se monta sobre una plataforma que puede girar en el eje de un cilindro, el detector y el generador de los rayos X se montan sobre las paredes de este cilindro en forma tal que los tres resultan coplanares. El detector está montado sobre un soporte que gira en sincronía con la muestra, de manera que una rotación por un ángulo  $2\theta$  del detector está acompañada automáticamente por una rotación  $\theta$  de la muestra. Esto asegura que el ángulo de incidencia y el de difracción que se quiere detectar sean iguales. Dada esta geometría normalmente se gráfica intensidad contra el ángulo  $2\theta$ .

El conjunto de combinaciones (ángulos y longitud de onda) para los que se cumple la ley de Bragg proporciona información respecto a la distancia entre planos paralelos. Esta información puede ser analizada para demostrar su consistencia con una estructura cristalina dada. En la práctica, el procedimiento de análisis consiste en comparar el difractograma obtenido con los patrones de referencia agrupados en el Archivo de Datos de Difracción en Polvos de la ASTM (American Society for Testing Materials).



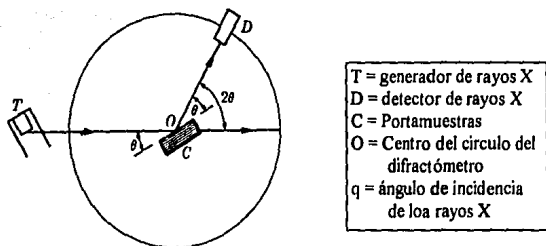


Figura 2.13 Diagrama de una cámara de difracción de rayos X. (tomado de la referencia 24)

En la deducción de la ley de Bragg se supone que sobre un cristal perfecto incide radiación monocromática y paralela, normalmente estos requisitos no se cumplen, por lo que los picos de difracción obtenidos presentan un ancho que debe ser determinado experimentalmente. En particular al considerar que el tamaño de los cristales es finito, se encuentra en una primera aproximación, que el ancho de los picos de difracción a su altura media ( $B_M$ ) está relacionado con el tamaño de los cristales por:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad \text{con } B^2 = B_M^2 - B_R^2 \quad (2.5.2)$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación usada y  $\theta_B$  es el ángulo para el cual ocurre el máximo en el pico de difracción y  $B_R^2$  es el ancho o resolución propia del instrumento empleado. Se puede obtener una estimación de  $B_R$  a partir del ancho a la mitad de la altura de un pico tomada para una muestra que se sabe tiene buena cristalinidad y que produce un pico cercano al que se detecta. De esta manera  $t$  da una estimación del tamaño de los granos de una muestra policristalina.

## CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En este capítulo se presenta una breve descripción del sistema de espurreo empleado en la preparación de las películas de nitruro de aluminio, se detallan también las condiciones experimentales empleadas en la preparación de dichas películas y finalmente se da una referencia de los instrumentos de medición empleados.

### 3.1. Sistema de Espurreo con Magnetron.

En el presente trabajo se empleó un sistema de espurreo con magnetron controlado por una fuente de poder de corriente directa, propiedad del Instituto de Investigaciones en Materiales IIM de la Universidad Nacional Autónoma de México UNAM.

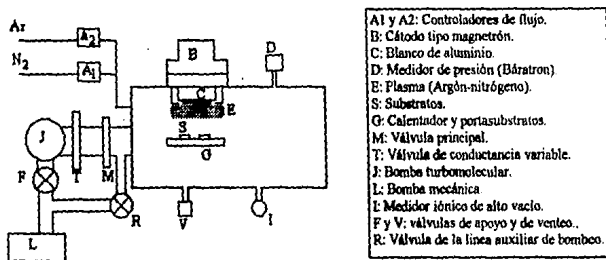


Figura 3.1 Dibujo esquemático del sistema de espurreo reactivo con magnetron.

A continuación se da una breve descripción de sus partes constituyentes.

Sistema de vacío: Consta de dos bombas, una mecánica y una turbomolecular con las cuales se alcanzan presiones del orden de  $10^{-6}$  Torr. Como la bomba turbomolecular no debe operar a presión atmosférica se debe hacer un vacío primario en la cámara de depósito usando la bomba mecánica. Cuando la presión en la cámara es menor a  $10^{-1}$  torr se enciende la bomba turbomolecular y se usa la mecánica como bomba de apoyo para descargar la salida de la turbomolecular. Se usan válvulas neumáticas para separar las distintas partes del sistema, estas válvulas necesitan una presión de aire mínima de 80 psi para funcionar. En caso de falla en la energía eléctrica o en la presión, las válvulas se cierran automáticamente protegiendo el sistema. Los gases de desecho del reactor son expulsados hacia una línea de escape abierta a la atmósfera.

Durante el depósito de la película, una válvula de conductancia variable permite establecer una diferencia de presión entre la bomba turbomolecular y la cámara de reacción, esto, junto con la cantidad de gas que es admitido en la cámara, determina la presión de trabajo del sistema.

Suministro de gases: Generalmente los gases usados son argón y nitrógeno. La pureza de los gases, indicada por el proveedor, es de 99.999%. La proporción de cada gas que es admitido en la cámara se regula mediante dos controladores de flujo acoplados a un manómetro de capacitancia variable. Este arreglo permite controlar automáticamente la cantidad de cada gas que debe ser admitido en la cámara para alcanzar la presión y proporción de gases preestablecidas.

Cámara de reacción: Es un cilindro de acero inoxidable (42cm. de diámetro y 22.7cm. de alto en su interior), la parte superior es una plancha de acero que se levanta para permitir el acceso a la cámara, ya sea para su limpieza o para cambiar las muestras depositadas. Sobre esta plancha se encuentran tres blancos distintos (actualmente se maneja Aluminio, Titanio y Nitruro de Boro). Durante el espurreo, los blancos y la bomba turbomolecular son enfriados con un subsistema de bombeo de agua. El blanco de aluminio usado tiene un diámetro de 4 pulgadas. fue comprado a la compañía Cerac la cual asegura una pureza de 99.99 %

Fuente de potencia del plasma: incluye la fuente de corriente directa y un interruptor con tres posiciones que permite aplicar la descarga sobre el blanco que se desea espurrear, por seguridad, la fuente de potencia cuenta con un dispositivo que impide encender el sistema si la presión en la cámara es demasiado alta (por ejemplo con la cámara abierta). Las muestras se montan sobre un calentador que puede elevar su temperatura hasta un máximo de 500 °C. El calentador con los substratos se colocan debajo del blanco que se quiere espurrear a una distancia de 5cm.

### 3.1.2. Operación del sistema.

Se resumen a continuación los pasos seguidos para hacer un depósito, se supone que las muestras están colocadas, la bomba turbomolecular está funcionando, el sistema de enfriamiento conectado, la cámara está a presión atmosférica y todas las válvulas están cerradas excepto la válvula de apoyo a la bomba turbomolecular.

1.- Se cierra la válvula de apoyo ("F") y se abre la válvula de la línea auxiliar de bombeo ("R"). La presión a la salida de la bomba turbomolecular debe mantenerse menor a  $10^{-1}$  torr., si aumenta, se debe cerrar "R" y abrir "F". Al restablecerse la presión se comienza con este inciso. Cuando la presión de la cámara alcanza el punto de operación de la bomba turbomolecular ( $\sim 10^{-1}$  Torr.), se continua el procedimiento.

2.- Se cierra "R", y se abre "F". Enseguida se abre la válvula principal ("M") que conecta la bomba turbomolecular con el reactor.

3.- Se abre la válvula de conductancia variable "T".

4.- Se enciende el calentador de substratos. Cuando la presión en el reactor alcanza  $10^{-6}$  Torr. y la temperatura de los substratos es la requerida se pasa al siguiente inciso.

5.- Se abren las válvulas de los tanques de gas y la válvula de admisión de gases a la cámara. (los gases no serán admitidos hasta encender los controladores de flujo)

6.- Se ajusta el punto de referencia del manómetro de capacitancia y la proporción de gases que se quiere usar.

7.- Se verifica que el escudo este bloqueando el blanco que será espurreado. Esto permite limpiar y preacondicionar la superficie del blanco espurreandolo sin que ocurra depósito en los substratos.

8.- Se coloca la válvula "T" en la posición de cerrado parcial.

9.- Se admite la mezcla de gases al reactor seleccionando la posición encendido en los controladores de flujo.

10.- Se enciende la fuente de corriente y se aumenta gradualmente la potencia suministrada al plasma hasta el valor empleado para limpiar el blanco. Concluida la limpieza se pasa al siguiente punto.

11.- Se ajusta la corriente al valor con el cual será espurreado el blanco, este es el periodo conocido como de preacondicionamiento, al concluir, se desbloquea el blanco y se inicia la medida del tiempo de depósito.

12.- Al terminar el depósito, se coloca el escudo entre el blanco y los substratos, se apagan el plasma y el calentador. Es conveniente dejar circular los gases de depósito unos minutos para prevenir una reacción entre los gases residuales y el depósito caliente.

13.- Se cierra el paso de los gases en el siguiente orden: apagar los flujómetros, poner el manómetro de capacitancia en posición cerrada, se cierra la válvula de admisión de gases a la cámara, se cierran las válvulas de los tanques de gas.

14.- Cuando los substratos se han enfriado completamente, se cierra la válvula "M" y se abre la válvula de venteo "V", esto admite aire a la cámara lo cual es imprescindible para abrirla. Se debe tener presente que, abrir la válvula principal en estas condiciones resulta en serios daños a la bomba turbomolecular.

15.- Se sacan los substratos depositados, y se reemplazan por substratos limpios.

16.- Se cierra la válvula de venteo.

17.- Se cierra la cámara, para realizar un nuevo depósito se inicia el proceso desde el punto 1.

### 3.2. Parámetros de Depósito.

En general, las propiedades de las películas depositadas dependen de las condiciones bajo las cuales crecieron. Existen varias cantidades observables al momento de realizar un depósito, sin embargo, no todas pueden ser consideradas como parámetros de control ya que algunas están determinadas por las condiciones propias del sistema.

Los parámetros que se variaron en las muestras obtenidas fueron:

- Temperatura de los substratos: 150, 250, 350 y 450 °C.
- Proporción de nitrógeno en el plasma: 30, 50, 70, 90 y 100 % de nitrógeno (N<sub>2</sub>).
- Corriente del plasma: 0.5, 1 y 2 Amperes.
- Tiempo de depósito: Dependiendo del valor de los demás parámetros, el tiempo de depósito se adecuó para obtener películas de aproximadamente 4000 Å de espesor.

Los parámetros que se mantuvieron constantes fueron:

- Presión de depósito: 3 mtorr.
- Distancia del blanco al substrato: 6 cm.
- Vacío previo al depósito (limpieza de la atmósfera residual):  $< 1 \times 10^{-5}$  torr.

### 3.3. Procedimiento experimental.

Las películas se depositaron sobre cuatro diferentes sustratos: cuarzo fundido, silicio cristalino, vidrio portamuestras y vidrio recubierto previamente con una película delgada de aluminio el cual se depositó con el mismo sistema de espurreo. El depósito y caracterización de las películas producidas consta de varias etapas. La secuencia con que aquí se enumeran no corresponde del todo al orden cronológico, pero se ha adoptado ya que proporciona una visión más clara de los resultados.

En la primera etapa se preparan cinco muestras usando valores iguales de los parámetros de depósito con el fin de determinar la reproducibilidad en las propiedades medidas de las películas producidas.

La segunda etapa consiste en evaluar como varían las propiedades de los depósitos cuando la muestra se coloca en distintas posiciones relativas al centro del plasma. Para este fin se colocan cinco muestras en diferentes posiciones del calentador a una distancia de 0, 2.5, 5, 8 y 11.5 cm. del centro del plasma. Estas muestras se depositan simultáneamente. Los parámetros de depósito usados son los mismos que en la primera etapa.

En la tercera etapa se analiza la importancia de la corriente suministrada al plasma, se hacen tres depósitos usando 0.5, 1 y 2 Amperes, temperatura de sustratos de 250°C y presión parcial del nitrógeno en el plasma de 50%.

El paso siguiente consiste en explorar los cambios en las propiedades de la película al variar la proporción de nitrógeno a argón en el plasma. Se emplea una corriente de 1 Ampere y temperatura de los sustratos de 250 °C

En la quinta etapa se repiten las condiciones de la corrida anterior pero se usa una corriente de 2 Amperes.

Etapa.	Proporción de Nitrógeno	Temperatura de sustrato	Corriente del plasma.
1	70 %	250 °C	1 Ampere.
2	70 %	250 °C	1 Ampere.
3	50 %	250 °C	0.5, 1 y 2 Amperes.
4	30, 50, 70, 90, 100 %	250 °C	1 Ampere.
5	30, 50, 70, 90, 100 %	250 °C	2 Amperes.
6	50 %	150, 250, 450 °C	1 Ampere.
7	70 %	150, 250, 350, 450 °C	1 Ampere.
7	90 %	150, 250, 450 °C	1 Ampere.
8	70 %	150, 250, 450 °C	2 Amperes.

Tabla 3.1 Se muestran las condiciones de depósito de las muestras obtenidas. En todos los casos la presión base fue menor a  $10^{-5}$  torr y la presión de depósito fue de 3 mtorr. El tiempo de depósito se ajustó para obtener películas de aproximadamente 4000Å de espesor. En la primera etapa se depositaron 5 muestras con las mismas condiciones de preparación, en la segunda etapa se depositaron 5 muestras a diferente distancia del centro del plasma.

Las películas producidas en las etapas 6, 7 y 8 se depositan con 50%, 70% y 90% de nitrógeno en el plasma respectivamente. En cada una se realizan depósitos con temperatura de los substratos de: 150, 250 y 450°C, se uso una corriente de 1 Ampere. Adicionalmente, en la etapa 7 se depositó una muestra a 350 °C.

Por último, con dos amperes y 70 % de nitrógeno en el plasma, se obtienen tres depósitos usando 150, 250 y 450°C de temperatura de substratos. La tabla 3.1 resume las condiciones experimentales de los depósitos realizados.

### 3.4. Caracterización de las películas producidas.

Las películas producidas se analizaron usando las técnicas discutidas en el capítulo 2: perfilometría, elipsometría, espectrofotometría en el ultravioleta, retrodispersión de Rutherford y difracción de rayos X. El equipo utilizado se describe en la presente sección.

#### 3.4.1. Perfilometría.

Mediante perfilometría se midió el espesor de las películas depositadas sobre cuarzo y silicio, para ello se emplearon mascarillas de vidrio colocadas en esquinas opuestas, lo cual permite realizar varias medidas del espesor en distintos puntos de cada película.

El perfilómetro empleado en este trabajo es un Dektak IIA fabricado por Veeco Instruments Inc. Tiene una resolución vertical de 5 Å. La resolución horizontal depende de la velocidad de barrido y de la longitud de la muestra, bajo las condiciones de operación empleadas se obtiene un espaciado entre datos de aproximadamente 10 micrómetros. El equipo cuenta con una cámara de video con amplificación 70x que permite obtener una imagen ampliada de la zona que se está analizando.

Como puntos de referencia para nivelar los datos, se pueden escoger dos puntos en la película o dos puntos en el substrato (ver sección 2.1), aunque en principio la elección de uno u otro marco de referencia es indiferente, en la práctica esto conduce a medidas distintas. Esto ocurre porque las tensiones presentes en la película pueden doblar los substratos afectando la medida del espesor. Para minimizar este efecto se debe ser consistente en la elección de los puntos de referencia. En este trabajo se usan puntos correspondientes al substrato sin depósito, pero próximos a la película.

#### 3.4.2. Elipsometría.

Para medir el índice de refracción se emplearon las películas depositadas sobre silicio. Para cada película se realizaron alrededor de cuatro medidas diferentes del índice de refracción tomadas en diferentes puntos de la muestra.

Se emplea un elipsómetro manual marca Gaertner modelo L117 que utiliza como fuente luminosa un láser de Helio-Neon. La longitud de onda del láser es de 6328Å, el haz tiene aproximadamente 1mm de diámetro y su potencia es menor a 1mWatt. Los tambores que permiten rotar el polarizador y el analizador están graduados para medir ángulos de 0° a 360° con intervalos de 1° y cuentan con una escala Vernier que permite medir hasta décimas de grado (0.1°). El ángulo de incidencia usado es de 70°. Los valores del índice de

refracción y del espesor de la película se calculan usando un programa de cómputo de la misma compañía.

La precisión de las medidas está sujeta a la precisión del instrumento y a las variaciones reales que pueden tener lugar en la película. Respecto al primer factor, se comprueba que si la muestra no se mueve, se obtiene una buena reproducibilidad entre distintas medidas. En el caso de las películas depositadas en este trabajo, la dispersión entre medidas distintas es del orden de 0.15%.

#### 3.4.3. Espectrofotometría.

Se usa un espectrofotómetro marca Shimadzu modelo UV-260. El espectrofotómetro utiliza dos fuentes luminosas: una lámpara de halógeno de 50W y otra de deuterio, con las cuales se cubren longitudes de onda en el rango de 190 a 900 nm.

Los espectros de absorción se obtienen utilizando películas de nitruro de aluminio depositadas sobre cuarzo fundido ya que este último es transparente a la radiación ultravioleta. Como referencia se usa un sustrato de cuarzo sin depósito.

Los datos se analizan mediante un programa de cómputo que permite calcular el valor de la banda prohibida suponiendo que el proceso principal es el de transición directa. Este programa toma en cuenta la reflexión que ocurre en la película y en la interfase película sustrato, utilizando para ello el valor del índice de refracción de la película medido por elipsometría y el índice de refracción del cuarzo que es de 1.46.

#### 3.4.4. Retrodispersión de Rutherford.

Para la obtención de los espectros de RBS se emplea el acelerador Van de Graff de 5.5MeV del Instituto de Física. Se usan las películas depositadas sobre silicio.

Las principales partes del acelerador se enumeran a continuación:

- **Generador de alto voltaje.** Está compuesto por una banda que recoge carga de una fuente de alto voltaje y la deposita en una campana de material conductor situada en el extremo del acelerador.

- **Generador de iones:** El gas que proporciona los iones se hace llegar a través de una válvula termoeléctrica que regula el flujo a una botella de cuarzo de forma cilíndrica. En la botella, una señal de radiofrecuencia genera los iones, los cuales son conducidos después a la terminal de alta frecuencia para acelerarlos.

- **Líneas de vacío:** Para transportar los iones de la salida del acelerador a la cámara donde se realiza el experimento, se debe contar con líneas de alto vacío, ya que de otra manera el haz se desvanece. Para proporcionar el vacío se cuenta con tres bombas de difusión apoyadas por bombas mecánicas, una trampa fría en la entrada de cada difusora evita la contaminación del sistema por el reflujo de aceite.

- **Selector de energías:** Un electroimán selecciona la energía de los proyectiles empleados, el electroimán cumple otra función sumamente importante: desviar el haz en la dirección en que será empleado (hacia la cámara de análisis).

- Sistema de detección: Está compuesto por un detector de estado sólido que genera una señal proporcional a la energía de la partícula detectada, esta señal es preamplificada, y transmitida al cuarto de control, donde es amplificada y analizada por un multicanal.

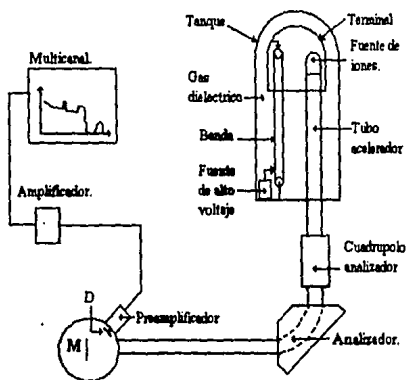


Figura 3.2 Diagrama del acelerador de 5.5 MeV del Instituto de Física empleado para el análisis por retrodispersión de iones (RBS). M = Muestra y D = detector.

Los proyectiles empleados en el presente trabajo fueron partículas alfa y deuterio. El haz se hizo incidir perpendicularmente a la superficie de la muestra y se detectaron las partículas retrodispersadas a un ángulo de  $165^\circ$ .

Los espectros obtenidos fueron analizados mediante el programa RUMP para obtener la proporción de nitrógeno y aluminio en la muestra, así como para detectar la presencia de contaminantes en la película. El procedimiento de análisis se puede dividir en cinco etapas:

- Se actualizan en el programa los parámetros empleados para la adquisición de datos: energía y tipo de iones, geometría usada y valor de las constantes de conversión de número de canal a energía del ion detectado.
- Con base en la composición que se espera de la película, se propone un espesor y la concentración relativa de cada elemento constituyente.
- Con los datos anteriores el programa RUMP genera una simulación, la cual se compara con el espectro experimental.
- A partir de la comparación se proponen nuevos valores del espesor de la película y de la concentración de cada elemento. En caso necesario se añaden nuevas capas con algunos contaminantes que pueden estar presentes como por ejemplo oxígeno.



e) Se repite el procedimiento hasta obtener el mejor ajuste. La composición de la simulación que más se parece al espectro obtenido experimentalmente corresponde a la composición de la película analizada.

En la sección 2.4 se mencionan los principales factores que limitan la máxima resolución posible en el análisis por retrodispersión de iones, entre ellos se encuentra el fenómeno conocido como straggling. Debido a éste, las simulaciones obtenidas por RUMP no se ajustan a los datos experimentales en la región de baja energía. Sin embargo, en el presente trabajo, esta situación no representa pérdida de información ya que las muestras estudiadas son películas delgadas y la región antes mencionada corresponde a iones retrodispersados por el sustrato, el cual es conocido.

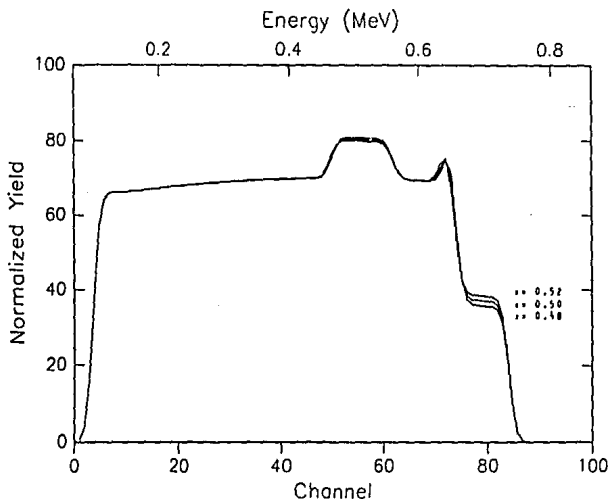


Figura 3.3 Simulaciones hechas con el programa RUMP para obtener espectros de retrodispersión de deuterio por películas de  $Al_xNi_{1-x}$  de igual densidad areal soportadas sobre Silicio para  $x = 0.48, 0.50$  y  $0.52$ .

En la región donde no es necesario considerar el straggling, las principales fuentes de error están asociadas a las incertidumbres en los valores de los parámetros usados o al factor de frenamiento. En general este último es conocido hasta un 5%, por lo que respecta a los parámetros usados, la carga total que incide sobre la muestra y la energía de los proyectiles, representan la mayor fuente de error experimental. En general, las incertidumbres asociadas en esta técnica de análisis son del orden de 10%. Las mejores condiciones de estudio se dan

con elementos pesados depositados en sustratos ligeros, ya que en caso contrario, la señal que se desea estudiar está sobrepuesta a la señal del sustrato lo que dificulta su análisis.

En los depósitos estudiados, las señales de la película y el sustrato se superponen parcialmente, aún así, el análisis por RUMP permite determinar la composición de la simulación que mejor se ajusta al espectro experimental con una precisión promedio de 4%. Algunos factores que influyen en la calidad del ajuste son: el número de cuentas colectadas, la composición de la película y su espesor. En base a lo anterior, podemos considerar que el análisis no produce incertidumbres adicionales. La figura 3.3 muestra algunas simulaciones hechas con RUMP para distintas proporciones de aluminio y nitrógeno.

#### 3.4.5. Difracción de rayos X.

Los difractogramas de rayos X se tomaron para películas depositadas sobre cuarzo fundido. Se usó un difractómetro marca Siemens modelo D500 propiedad del Instituto de Investigaciones en Materiales U.N.A.M.. La radiación empleada por este equipo es la emisión  $K\alpha$  del cobre ( $CuK\alpha_{1,2}$ ), con longitud de onda promedio  $\lambda_{K\alpha}=1.54178 \text{ \AA}$ . Las condiciones de operación empleadas fueron: paso angular  $0.01^\circ$ , tiempo de paso 0.3 segundos, las medidas se tomaron en modo continuo y el rango fue de  $2$  a  $70^\circ$ . El voltaje aplicado al tubo generador de rayos X fue de 35 KeV, y la corriente de 30 mA. Debido a fallas técnicas en el cable de alta tensión del difractómetro, para la caracterización de un grupo de muestras se aplicó al tubo generador de rayos X un voltaje de 30 KeV y una corriente de 20 mA.

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS.

Con el fin de presentar los resultados obtenidos de una manera más clara y accesible se ha elegido el siguiente esquema: en primer lugar se registran los datos producidos por un estudio básico del plasma empleado en el sistema de espurreo. A continuación se muestran algunos resultados típicos obtenidos por las técnicas de perfilometría, espectrofotometría y RBS. En la siguiente sección se muestran los resultados de reproducibilidad y estabilidad temporal de las películas. En seguida se presentan las variaciones que sufre la película cuando ésta se deposita a mayor distancia del centro del plasma. Finalmente se registran los resultados obtenidos cuando se hacen variar las condiciones de depósito (temperatura de los substratos, concentración de nitrógeno y potencia en el plasma), para ello se han agrupado los resultados por tipo de información en el siguiente orden: tasa de depósito, composición, estructura cristalina, brecha prohibida y finalmente índice de refracción.

### Presencia de histéresis en el plasma.

Con el fin de determinar la presencia de histéresis en el plasma de la descarga (ver sección 1.6) se realizó un estudio elemental de las características del sistema de espurreo empleado.

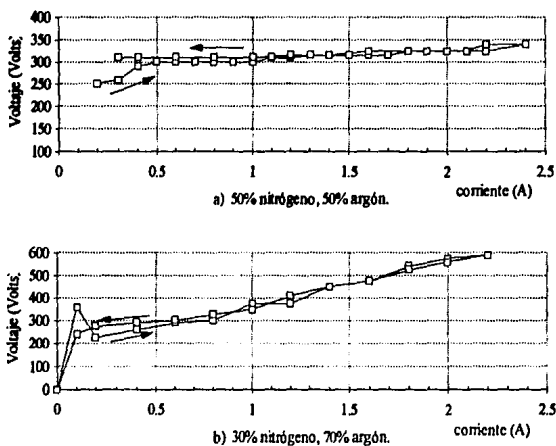


Figura 4.1 Curvas de voltaje contra corriente (un ciclo) para: a) 50% de nitrógeno y 50% de argón. b) 30% de nitrógeno y 70% de argón. La presión total empleada en ambos casos es de 3 mtorr. Los flujos de argón correspondientes se muestran en la figura 4.2

En el sistema de depósito utilizado no es sencillo cambiar la proporción de gases que son admitidos a la cámara una vez que el plasma está encendido ya que esto crea oscilaciones en los flujos que se quieren controlar. Por esta razón no es posible determinar la presencia de histéresis de la manera común. Sin embargo, aumentando la corriente aplicada a la descarga y posteriormente disminuyéndola se pueden determinar las condiciones de operación del sistema y la presencia de dicho fenómeno <sup>2</sup>.

Las figuras 4.1a y 4.1b muestran los valores que adquiere el voltaje de la descarga durante un ciclo de corriente para dos composiciones distintas del gas de espurreo. Se observa que para igual concentración de argón y nitrógeno en el plasma (figura 4.1a), el voltaje es prácticamente independiente de la descarga. Por otro lado cuando la concentración de nitrógeno es menor el voltaje aumenta de manera aproximadamente lineal con la corriente. En ambos casos el comportamiento del plasma para corrientes menores a 0.5A no es sencillo, por ejemplo a corrientes de 0.2A o menores, el plasma empieza a ser inestable y el voltaje oscila entre 0 y 500 Volts. Por ésta razón solo se consideran significativos los puntos con corrientes mayores o iguales a 0.5A.

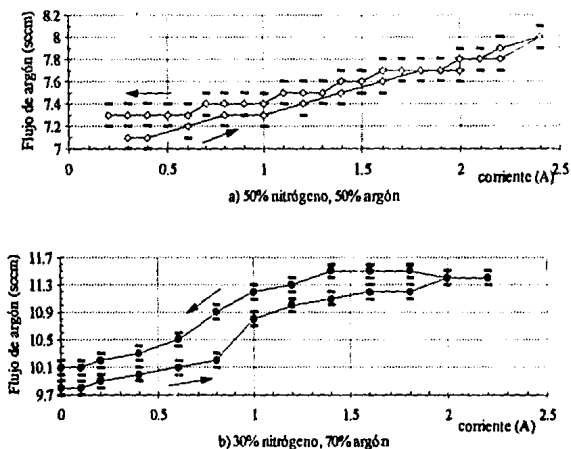


Figura 4.2 Gráficas del flujo de argón contra la corriente aplicada a la descarga para los ciclos mostrados en la figura 4.1. a) 50% de nitrógeno y 50% de argón. b) 30% de nitrógeno y 70% de argón.

En el sistema de depósito empleado, la presión total es un parámetro que puede ser ajustado al valor deseado, de igual manera es posible controlar la proporción de cada gas (argón y nitrógeno) que se introduce en la cámara. Sin embargo, el flujo de cada gas que es

admitido se ajusta automáticamente por los controladores de flujo para mantener la presión y la proporción indicadas, de esta manera, los flujos dependen de las condiciones de depósito. Los valores del flujo de argón empleado en cada uno de los ciclos mostrados anteriormente se muestran en la figura 4.2. Se puede observar un ciclo de histéresis cuando la proporción de nitrógeno en el plasma es de 30% (figura 4.2b).

### Resultados típicos

Se muestran algunos ejemplos que ilustran el tipo de información que proporcionan las técnicas de perfilometría, espectrofotometría y retrodispersión de iones.

El espesor de las películas depositadas sobre silicio se mide usando las técnicas de perfilometría y elipsometría, mientras que el espesor de las películas depositadas sobre cuarzo sólo se mide con perfilometría. Dentro de los errores experimentales las tres medidas coinciden aunque el espesor de la película depositada sobre cuarzo es ligeramente mayor en la mayoría de los casos.

Cada medida de tasa de depósito reportada junto con su incertidumbre representa alrededor de 6 medidas del espesor medido por perfilometría en distintos puntos de la película, de esta manera se toma en cuenta la rugosidad y las fluctuaciones presentes en el espesor de la película. En promedio, la incertidumbre en el espesor es de  $\pm 8\%$ . La figura 4.3 muestra dos perfiles de muestras distintas ambas depositadas sobre cuarzo fundido.

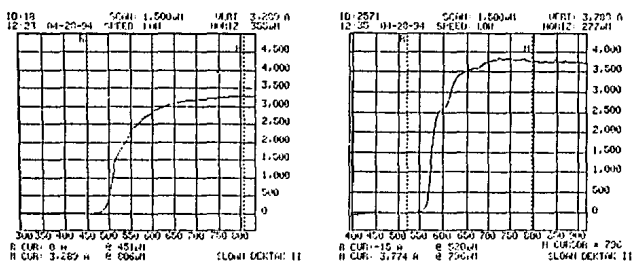


Figura 4.3 Perfiles típicos de dos muestras distintas.

La composición elemental de las películas se obtiene a partir de los espectros de retrodispersión de Rutherford (RBS) de las películas depositadas sobre silicio, en las primeras muestras que se analizaron se usaron como proyectiles partículas alfa y deuterones. Como el deuterio pierde menos energía al atravesar la película, los espectros tomados utilizando estas partículas son más fáciles de analizar ya que el straggling es menos relevante. Por este motivo en la mayor parte de los espectros de retrodispersión que se obtuvieron se uso deuterio como proyectil. La figura 4.5 muestra los espectros de

retrodispersión y las simulaciones obtenidas para distintas muestras. En la mayoría de los casos se encontraron capas delgadas de oxígeno y carbón superficial.

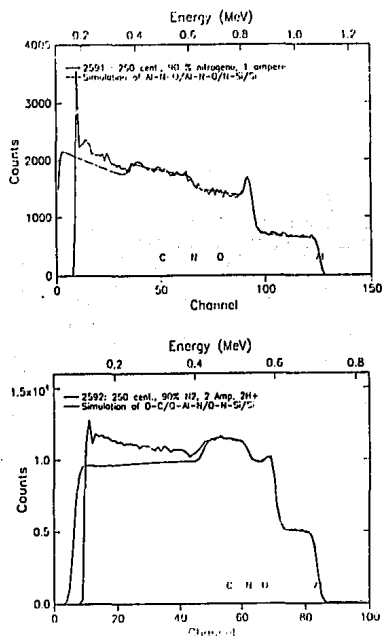


Figura 4.5 Espectros de retrodispersión de distintas muestras y las simulaciones obtenidas a) Usando partículas alfa, b) Usando deuterones.

La brecha prohibida se calcula a partir del espectro de absorción de radiación UV-visible. La figura 4.4 muestra la gráfica del cuadrado del coeficiente de absorción contra la energía de los fotones incidentes, así como el ajuste lineal obtenido para dos muestras diferentes, el valor de la brecha prohibida se obtiene de la intersección de este ajuste con el eje  $\alpha^2 = 0$  (ver sección 2.3 y apéndice C)

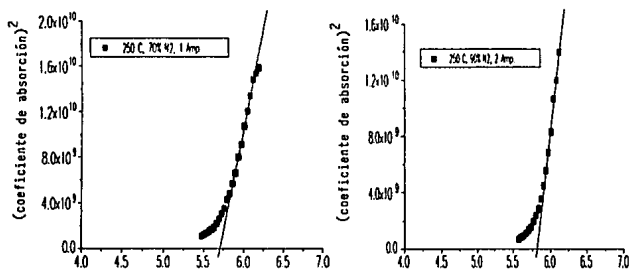


Figura 4.4 Cálculo de la brecha prohibida para dos muestras distintas.

#### Resultados de reproducibilidad.

Las películas preparadas con las mismas condiciones de depósito muestran una ligera fluctuación en sus propiedades, la figura 4.6 muestra la tasa de depósito, el índice de refracción y la brecha prohibida de las muestras preparadas en esta etapa. Los valores promedio de estas propiedades son:

Tasa de depósito:	$5.2 \pm 0.2 \text{ \AA/s}$
Índice de refracción:	$2.00 \pm 0.06$
Brecha prohibida:	$5.64 \pm 0.05 \text{ eV}$

Las incertidumbres corresponden a la desviación estandar de los datos obtenidos.

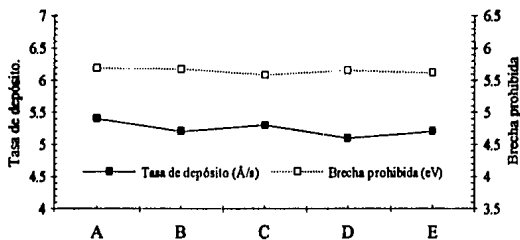


Figura 4.6 Tasa de depósito y brecha prohibida de muestras preparadas en iguales condiciones de depósito: 250°C de temperatura de sustratos, 70% de nitrógeno en el plasma y 1 Ampere de corriente.

Para estas películas se midió el valor de la brecha prohibida en distintos puntos de la película con el fin de verificar su uniformidad sobre el área de los sustratos. Los resultados se muestran en la tabla 4.1.

Muestra	1ª medida	2ª medida	3ª medida	Promedio
A	5.71	5.69	5.68	$5.69 \pm 0.02$
B	5.66	5.68	5.72	$5.68 \pm 0.04$
C	5.57	5.62	-----	$5.59 \pm 0.03$
D	5.62	5.71	5.66	$5.66 \pm 0.05$
E	5.64	5.59	-----	$5.61 \pm 0.03$
			Promedio:	$5.64 \pm 0.08$

Tabla 4.1 Brecha prohibida (eV) medida en distintos puntos de la película, las muestras están preparadas en iguales condiciones de depósito: temperatura de sustratos 250°C, 70% de nitrógeno en el plasma y 1 Ampere de corriente (300 Watts de potencia). Las medidas marcadas con ----- no se efectuaron por lo que se promedia sobre dos datos.

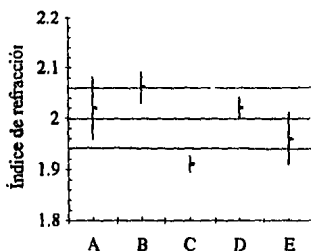


Figura 4.7 Índice de refracción de las películas de reproducibilidad.

A partir de los datos de retrodispersión de Rutherford se encuentra que las muestras preparadas en esta etapa tienen una composición cercana a la estequiométrica, pero con un ligero exceso de nitrógeno; para estas películas  $Al/N = 0.94$ .

La figura 4.8 muestra el difractograma que se obtiene de dos de estas muestras, las intensidades no son directamente comparables ya que debido a una falla técnica no se pudieron obtener con los mismos parámetros (corriente y voltaje del generador de rayos X). Los picos de difracción de ambas muestras se encuentran cercanos a  $2\theta = 35.6^\circ$ , Al comparar esta información con las tablas de la ASTM, se encuentra que este pico corresponde al plano (002) de la fase hexagonal del nitruro de aluminio. El lomo localizado



en  $2\theta = 20^\circ$  es la señal del sustrato (cuarzo fundido) como se comprueba de un difractograma de dicho sustrato sin depósito.

Las distancias interplanares calculadas para cada difractograma son 2.508 Å para el más intenso y 2.524 Å.

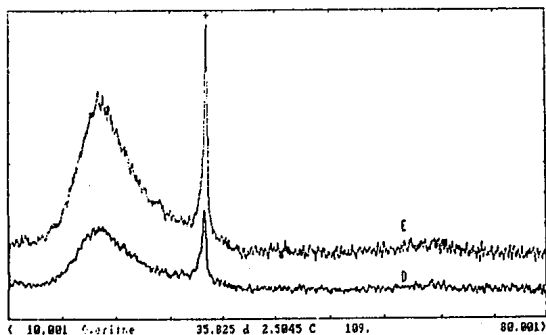


Figura 4.8 Difractogramas de dos muestras depositadas en condiciones iguales, se observa un pico de difracción en  $2\theta = 35.6^\circ$  que corresponde a una distancia interplanar de 2.52 Å. El lomo a la izquierda corresponde a la señal del sustrato (cuarzo fundido). Las intensidades no son directamente comparables.

#### Estabilidad temporal de las películas.

Para una serie de muestras se realizó una segunda medición de la brecha prohibida después de cuatro meses de efectuado el depósito, los resultados se muestran en la tabla 4.1. De igual manera se han realizado medidas del índice de refracción de distintas películas a los ocho meses de realizado el depósito, dentro de los límites de error experimental, se han encontrado valores iguales a las medidas realizadas inicialmente.

Proporción de nitrógeno en el plasma	Medida a unos días del depósito (Marzo 1993)	Medida a los cuatro meses del depósito (Julio 1993)
50%	5.77	5.76
70%	5.78	5.76
90%	5.78	5.78
100%	5.50	5.48

Tabla 4.2 Valor de la brecha prohibida (eV) medida a los pocos días y a los cuatro meses de su preparación. Condiciones de depósito: Temperatura de sustratos  $250^\circ\text{C}$ , corriente 2 Amperes (620 Watts), la primera columna indica la concentración de nitrógeno empleada en el plasma.

Respecto a la apariencia de las películas no se han observado cambios apreciables aun cuando las películas más viejas tienen una edad de casi un año y medio

#### Variación con la distancia al centro del plasma.

Se depositaron simultáneamente cinco películas a 0, 2.5, 5, 8 y 11.5 cm. del centro del plasma. El cambio en la tasa de depósito y la brecha prohibida de las películas se observa en la figura 4.9. Se encuentra que existe un área de aproximadamente 3.5 cm. concéntrica con el blanco en la cual la película depositada es uniforme. Para depósitos realizados a mayor distancia, la tasa de depósito disminuye apreciablemente. La brecha aumenta ligeramente y para distancias mayores disminuye aunque no recupera su valor original.

La gráfica 4.10a muestra una pequeña disminución del índice de refracción al aumentar la distancia de los sustratos al centro del plasma. Se seleccionaron tres películas para realizar estudios de RBS y difracción de rayos X, los resultados indican que al aumentar la distancia del sustrato al centro del plasma, la concentración de aluminio en la película aumenta (figura 4.10b).

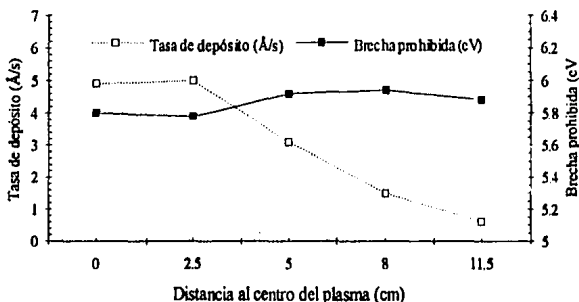


Figura 4.9 Variación de la tasa de depósito y la brecha prohibida al aumentar la separación de los sustratos al centro del plasma. Las muestras se depositan simultáneamente. Temperatura de sustratos: 250 °C, concentración de nitrógeno en el plasma: 70 %, corriente: 1 Amperé

Respecto a la cristalinidad de la película, se encuentra que la película depositada a 3.5 cm. muestra el pico de difracción encontrado anteriormente  $2\theta \sim 35.6^\circ$  pero para distancias mayores (8 y 11.5 cm.), la película no muestra ningún pico de difracción lo que indica un carácter amorfo de las películas.

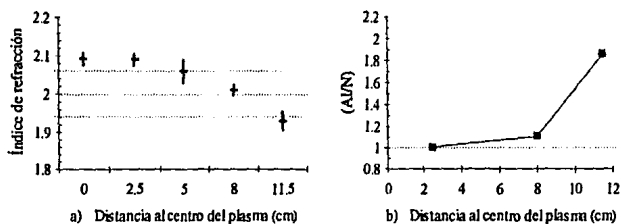


Figura 4.10 a) Variación del índice de refracción con la distancia al centro del plasma, las líneas punteadas indican el centro y la dispersión de los datos que se obtienen de reproducibilidad (figura 4.4). b) Composición elemental (Al/N) de algunas muestras seleccionadas.

Propiedades de las películas preparadas con distintas condiciones de depósito.

De los depósitos preparados variando la concentración de nitrógeno en el plasma, la temperatura de los sustratos y la potencia disipada en la descarga, se encuentran los resultados siguientes.

Tasa de depósito.

La tasa de depósito aumenta proporcionalmente con la potencia del plasma (figura 4.11).

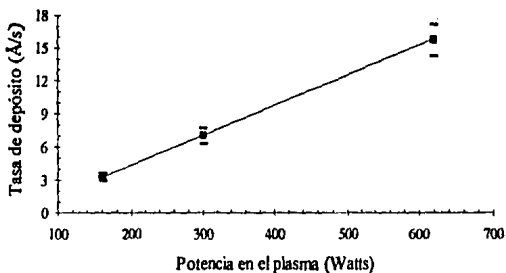


Figura 4.11 Tasa de depósito contra potencia disipada en el plasma. Proporción de gases en el plasma: 50% nitrógeno, 50% argón, temperatura de los sustratos: 250°C.

Por el contrario, la tasa de depósito disminuye al aumentar la concentración de nitrógeno en el plasma (figura 4.12). En el sistema usado en este trabajo, la fuente de poder está controlada por corriente y el voltaje de la descarga se mantiene cercano a 300 V para todas las condiciones de preparación empleadas, excepto para 30% de nitrógeno en el plasma y 2 Amperes de corriente. En este caso, el voltaje aumenta a 600V, la película depositada en estas condiciones tiene una apariencia altamente metálica y su tasa de depósito es mayor en un orden de magnitud a la obtenida para las demás películas. Ni el índice de refracción ni la brecha prohibida se pudieron determinar para esta película. Como consecuencia de lo anterior si se excluye el punto mencionado, es posible presentar los resultados obtenidos en función de curvas de corriente constante o bien, en función de curvas de potencia constante. En lo que resta se usan las curvas de depósito a potencia constante ya que ésta es la variable más comúnmente aceptada (ver sección 1.8).

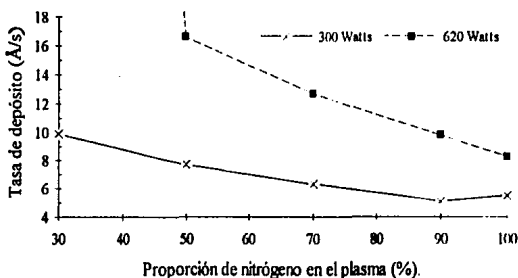


Figura 4.12 Tasa de depósito contra concentración de nitrógeno en el plasma para muestras depositadas a 300 y 620 Watts de potencia en el plasma (1 y 2 Amperes). La muestra depositada a 30% de nitrógeno y alta potencia tiene una tasa de 160 Å/s. (ver texto anterior)

La figura 4.13 muestra la tasa de depósito de películas preparadas con distinta temperatura de sustratos y para diferentes composiciones del plasma. Se observa que existe una temperatura de crecimiento óptima a 250°C y que la tasa de depósito para temperaturas distintas no cambia mucho con la composición de los gases del plasma aunque parece que la tendencia a disminuir al aumentar la concentración de nitrógeno en el plasma se conserva parcialmente:

Baja temperatura y alta concentración de nitrógeno en el plasma => menor tasa de depósito.

Alta temperatura y poca concentración de nitrógeno en el plasma => mayor tasa de depósito.

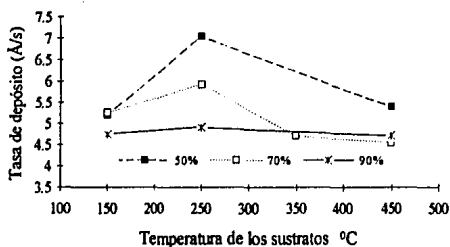


Figura 4.13 Tasa de depósito contra temperatura de sustratos para diferentes composiciones del plasma. Todas las muestras se prepararon con 300 Watts de potencia.

#### Composición elemental.

La composición elemental de las películas, determinada por RBS, muestra que todas las películas producidas están formadas principalmente por aluminio y nitrógeno. Existen algunos casos de películas contaminadas con oxígeno, pero en general, resulta difícil precisar el grado de contaminación con oxígeno dado que su señal se sobrepone a la del sustrato (silicio) y a la del nitrógeno, ambas de mayor intensidad. Para gran parte de las muestras (~40% de las películas), en caso de existir contaminación con oxígeno, éste no es detectable con el método empleado, es decir, es menor a 2%; para el resto de las películas la contaminación con oxígeno es menor o del orden de 6%. Algunas películas presentan contaminación superficial por carbono (~50Å).

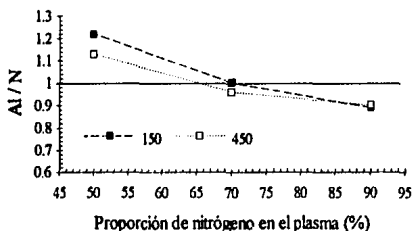


Figura 4.14 Composición elemental (Al/N) para muestras preparadas con 300 watts de potencia, temperaturas de los sustratos de 150 y 450°C y distinta proporción de nitrógeno en el plasma. La línea continua indica la composición estequiométrica.

La figura 4.14 muestra que la concentración de aluminio en la película es grande cuando existe poco nitrógeno en la atmósfera de espurreo, conforme la atmósfera se hace más rica en nitrógeno, la concentración de aluminio en la película baja hasta que eventualmente se presenta una mayor concentración de nitrógeno en la película ( $Al/N < 1$ ). Sin embargo, parece haber un efecto de saturación ya que para todas las películas que se obtuvieron  $Al/N \geq 0.89$ .

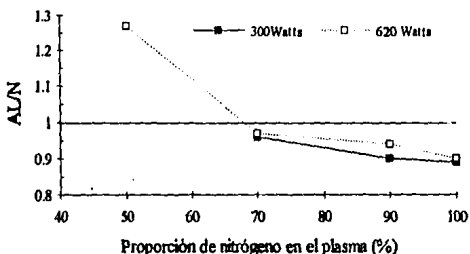


Figura 4.15 Composición elemental de muestras preparadas a 250°C y distintas potencias. La línea continua en  $Al/N = 1$  indica la composición estequiométrica.

Las figuras 4.15 y 4.16 muestran que la potencia disipada en el plasma influye significativamente en la composición de la película solo si la temperatura de los sustratos es baja.

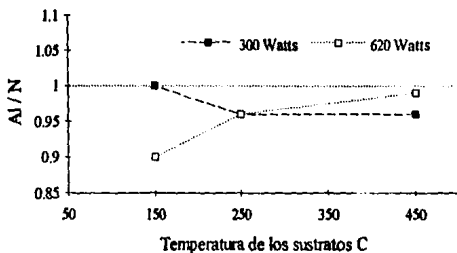


Figura 4.16 Composición elemental de muestras preparadas con distintas temperaturas de sustratos para 300 y 620 watts de potencia en el plasma.

### Estructura cristalina.

Para muestras depositadas a 250°C, la intensidad del pico de rayos X aumenta al aumentar la concentración de nitrógeno en el plasma y cae abruptamente para muestras depositadas en atmósfera de nitrógeno, ver figuras 4.17 y 4.18.

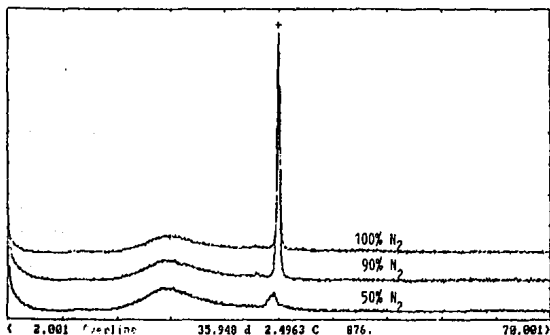


Figura 4.17 Difractogramas de películas depositadas a 250°C de temperatura de los substratos y 620 Watts de potencia en el plasma, para distintas concentraciones de nitrógeno en el plasma.

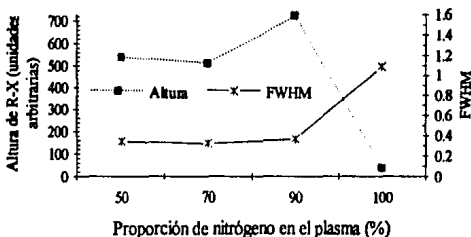


Figura 4.18 Intensidad y ancho a la mitad de la altura del pico de difracción de rayos X ( $2\theta = 35.6$ ) contra la concentración de nitrógeno en el plasma para muestras depositadas a 620 Watts de potencia y 250°C de temperatura de los substratos (los difractogramas se muestran en la figura anterior).

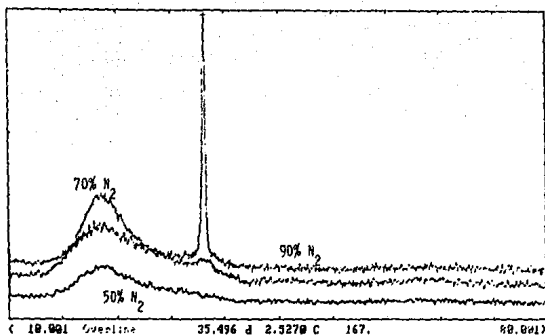


Figura 4.19 Difractogramas de películas depositadas a 450°C y 300 Watts para distintas concentraciones de nitrógeno en el plasma. La intensidad de la muestra depositada con 70% de nitrógeno en el plasma no es directamente comparable.

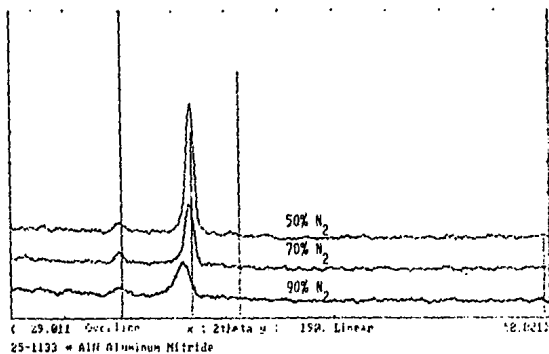


Figura 4.20 Difractogramas de películas depositadas a 150°C y 300 Watts para distintas concentraciones de nitrógeno en el plasma. Se observa un segundo pico de difracción en  $2\theta = 33.1^\circ$  que corresponde a una distancia interplanar de 2.70 Å

El comportamiento del pico de difracción para muestras depositadas a 250°C y 620 Watts (figura 4.18), se conserva a 300 Watts y 450°C, pero a temperaturas bajas (150°C)



ocurre exactamente lo contrario: la intensidad del pico disminuye al aumentar la concentración de nitrógeno en el plasma. Se observa además la presencia de un segundo pico de difracción en las muestras depositadas a 150°C, este pico se localiza en  $2\theta = 33.1^\circ$  y representa una separación interplanar de 2.70 Å. De las tablas de difracción se encuentra que este pico corresponde al plano (100) de la forma hexagonal del nitruro de aluminio. (figuras 4.19, 4.20 y 4.21).

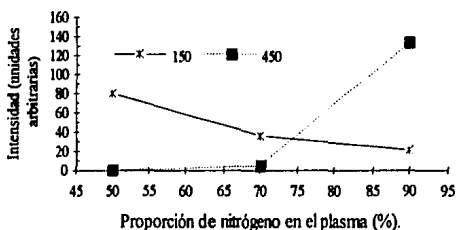


Figura 4.21 Intensidad del pico ( $2\theta = 35.6$ ) de difracción de rayos X para muestras depositadas a 150 y 450°C de temperatura de sustratos y distintas concentraciones de nitrógeno en el plasma.

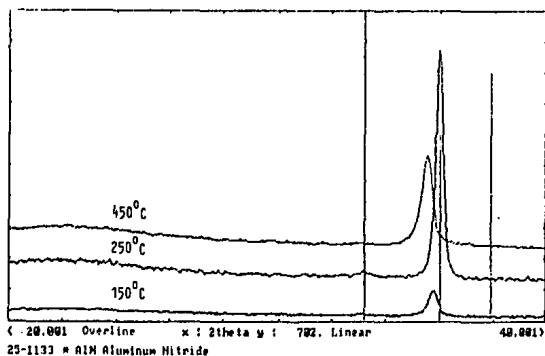


Figura 4.22 Difractogramas de muestras depositadas a diferentes temperaturas de sustratos, 620 Watts de potencia y 70% de nitrógeno en el plasma.

La figura 4.22 muestra los difractogramas de películas depositadas con 70% de nitrógeno en el plasma, 620 watts de potencia y distinta temperatura de sustratos. Cuando la temperatura de los sustratos es distinta de 250°C, se observan corrimientos en la posición del pico correspondiente al plano (002) de la fase hexagonal del AlN hacia valores mayores de la distancia interplanar.

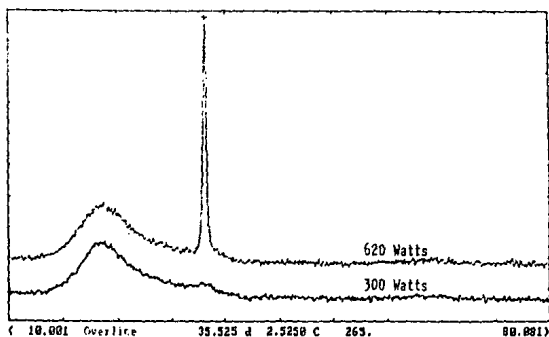


Figura 4.23 Difractogramas de muestras preparadas a 300 y 620 Watts de potencia con 450°C de temperatura de sustratos y 70% de nitrógeno en el plasma.

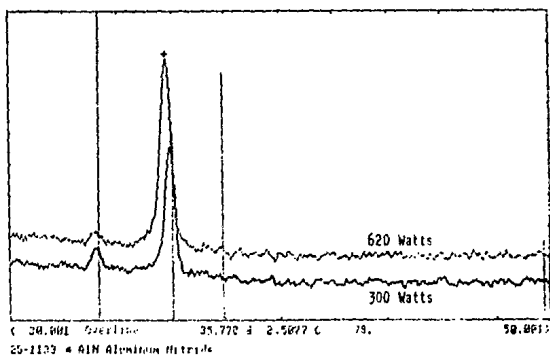


Figura 4.24 Difractogramas de películas depositadas con 300 y 620 Watts de potencia en el plasma, 150°C de temperatura de sustratos y 70% de nitrógeno.

La figura 4.23 muestra que cuando aumenta la potencia la estructura cristalina de la película mejora. De el difractograma de la película depositada a baja potencia, se concluye que ésta es casi amorfa, pero al aumentar la potencia a 620 Watts (manteniendo los demás parámetros constantes) se observa un pico de difracción bastante pronunciado. Cuando la temperatura de los sustratos es de 150°C (ver figura 4.24), el pico de difracción del plano (002) aumenta lo que indica que existe un comportamiento parecido a lo que ocurre a 450°C, aunque en este caso el cambio no es tan drástico, más significativo resulta el hecho de que el pico correspondiente al plano (100) se reduce lo que indica que los cristales en la película están mejor orientados.

Para calcular el tamaño de los cristales en la película se estimó el ancho del equipo usando un pico de difracción de una muestra de aluminio cristalino, el ancho de este pico localizado en  $2\theta = 28.509$  es de  $0.17^\circ$ . Los resultados del cálculo del tamaño de grano se muestran en la figura 4.25.

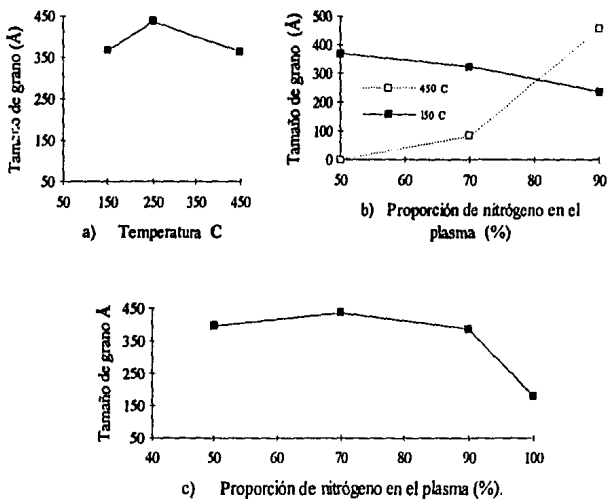


Figura 4.25 Tamaño de grano de muestras depositadas en diferentes condiciones de depósito a) 620 Watts de potencia y 70% de nitrógeno en el plasma diferentes temperaturas de sustratos. b) 150 y 450°C de temperatura de sustratos, 300 Watts de potencia y diferentes concentraciones de nitrógeno en el plasma. c) 250°C de temperatura de sustratos, 620 Watts y diferentes concentraciones de nitrógeno en el plasma.

Se observa que el comportamiento del tamaño de grano con la concentración de nitrógeno en el plasma depende de la temperatura de los sustratos, para baja temperatura (150°C) hay una disminución al aumentar la proporción de nitrógeno, mientras que a 450°C aumenta desde un valor nulo (la película es amorfa) hasta valores que lo colocan entre los más grandes. Por su parte a 150°C existe una región donde el tamaño de grano es prácticamente insensible a la concentración de nitrógeno en el plasma y después disminuye para muestras depositadas en atmósfera de nitrógeno.

Comparando además entre las gráficas 4.25a y 4.25b se observa que el tamaño de los granos aumenta con la potencia y que este efecto es más notable cuando la temperatura de los sustratos es alta (450°C).

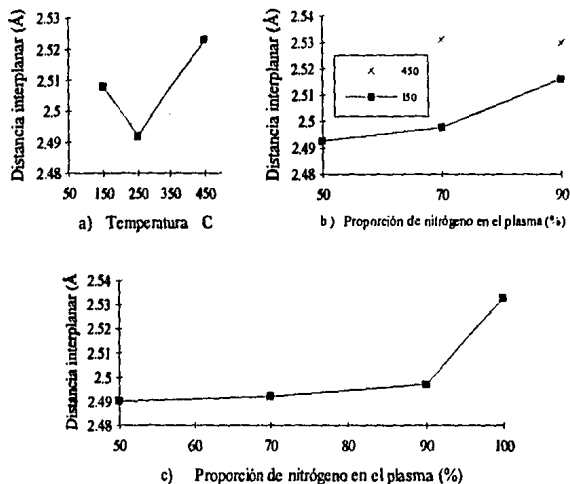


Figura 4.26 Distancia interplanar correspondiente al máximo en los picos de difracción de las muestras consideradas en la figura 4.25. El valor dado por las tablas de la ASTM para este pico (el pico correspondiente al plano (002) del nitrato de aluminio hexagonal) es de 2.49Å.

La figura 4.26 muestra la distancia interplanar que corresponde al máximo de los picos de difracción de distintas muestras, la incertidumbre depende de la altura del pico (mientras más intenso menor incertidumbre) la menor incertidumbre asociada es la que se encuentra entre los dos difractogramas tomados para las muestras de la etapa de reproducibilidad y es  $\pm 0.01\text{Å}$ .

## Brecha prohibida

La brecha prohibida es una de las propiedades medidas más sensibles a las condiciones de depósito, presenta una tendencia a disminuir su valor cuando la temperatura de los substratos aumenta por arriba de 250°C. Esta tendencia se pierde si la concentración de nitrógeno en el plasma es grande (90%), o cuando aumenta la potencia disipada en la descarga. (figuras 4.27 y 4.28b)

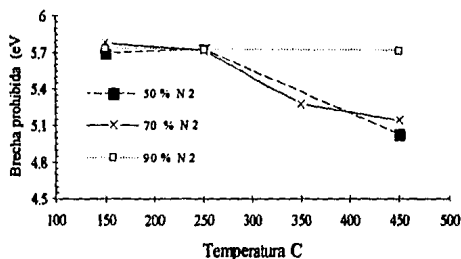


Figura 4.27 Brecha prohibida contra temperatura de los substratos para muestras depositadas con 50, 70 y 90% de nitrógeno en el plasma, en todos los casos la potencia usada es de 300 watts.

También se observa que existe un rango en el que la brecha es independiente de las condiciones de depósito, esto ocurre para 250°C entre 50 y 90% de nitrógeno en el plasma. Después de este rango, la brecha disminuye bruscamente para muestras depositadas en atmósfera de nitrógeno (100% de nitrógeno) a alta potencia. (figura 4.28a)

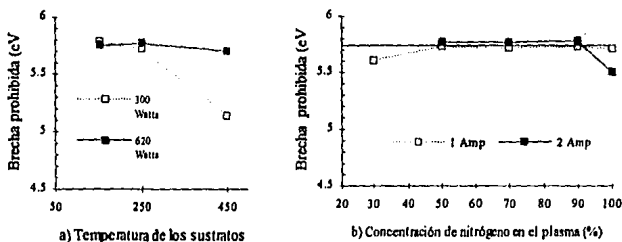


Figura 4.28 a) Brecha prohibida contra temperatura de los substratos para 300 y 620 Watts de potencia, 70% de nitrógeno en el plasma. b) Brecha prohibida contra concentración de nitrógeno en el plasma para muestras depositadas a 300 y 620 Watts de potencia en el plasma y 250°C.

## Índice de refracción.

En general, las variaciones encontradas para el índice de refracción al cambiar los parámetros de depósito son comparables a la dispersión que se obtiene de las medidas de reproducibilidad por lo que no es sencillo determinar si los comportamientos observados se deben a cambios reales en las películas o son producto de algún efecto no registrado y que también es responsable de la dispersión observada en las medidas de reproducibilidad. En las gráficas se señala por comparación, el valor promedio así como la dispersión de los datos de reproducibilidad (ver figura 4.7).

Las películas depositadas con baja proporción de nitrógeno en el plasma (30%) presentan un valor grande del índice de refracción (figura 4.27a). Es de notarse la gran incertidumbre en el índice para las películas depositadas con 300Watts y 30% de  $N_2$  (gráfica 4.27a), así como para la película depositada a 620 Watts y 100% de  $N_2$  (gráfica 4.27b).

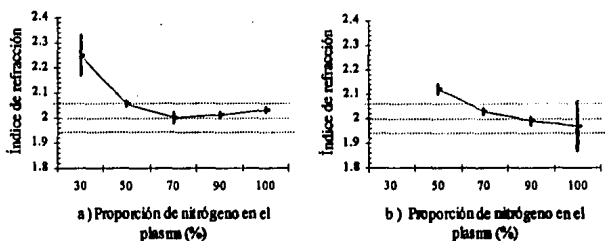


Figura 4.27 Índice de refracción de películas depositadas a 250°C de temperatura y distintas proporciones de nitrógeno en el plasma para a) 300 Watts de potencia en el plasma y b) 620 Watts de potencia. La película depositada a alta potencia y 30% de nitrógeno presentó una alta tasa de depósito (ver pie de figura 4.12), una apariencia metálica y no fue posible medir el valor de su índice de refracción

Parece que existe una tendencia del índice de refracción a aumentar con la potencia (figura 4.28a), esta tendencia depende de la temperatura de los sustratos y es más relevante para alta temperatura de los sustratos (figura 4.28b) mientras que a bajas temperaturas, 150 y 450°C, no existe diferencia significativa en los valores del índice de refracción medidos.

Parece que existe una tendencia del índice de refracción a aumentar con la potencia (figura 4.28a), esta tendencia depende de la temperatura de los sustratos y es más relevante para alta temperatura de los sustratos (figura 4.28b) mientras que a bajas temperaturas, 150 y 450°C, no se existe diferencia significativa en los valores del índice de refracción medidos.

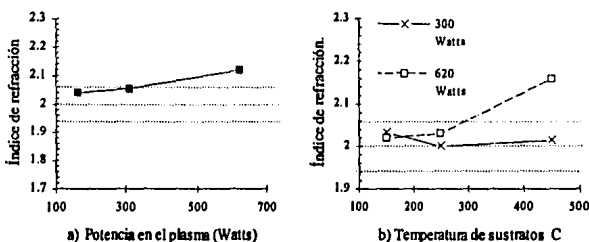


Figura 4.28 Variación del índice de refracción. a) Con la potencia para 50% de nitrógeno en el plasma y 250°C de temperatura en los sustratos. b) Con la temperatura de los sustratos y 70% de nitrógeno en el plasma usando dos distintas potencias: 300 y 620 Watts.

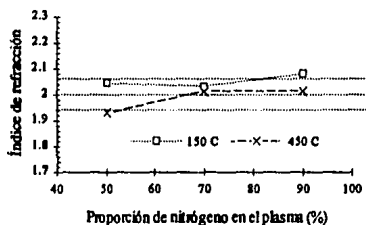


Figura 4.29 Índice de refracción contra proporción de nitrógeno en el plasma para 150 y 450°C. Las películas se depositaron con 300 Watts de potencia

La figura 4.29 Muestra el índice de refracción medido de las películas depositadas a 150°C y 450°C para distintas proporciones de nitrógeno en el plasma, en estas películas la potencia empleada fue de 300Watts. En la gráfica se observa que todos los valores permanecen dentro del rango de incertidumbre que dan las medidas de reproducibilidad, es decir no existen cambios significativos en los valores medidos.

## CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN.

Los resultados sobre reproducibilidad indican que (salvo el índice de refracción) las propiedades de películas depositadas en iguales condiciones son constantes. La dispersión observada de estas propiedades toma en cuenta las fluctuaciones propias de cada película así como el grado de control que se tiene sobre el sistema. Para el caso particular del índice de refracción se observa una gran dispersión en los resultados obtenidos, se encuentra que el índice de refracción varía de película a película y también de punto a punto en una misma película (ver figura 4.7). Una posible explicación es la siguiente: debido a la mascarilla usada sobre los substratos, la cual es indispensable para realizar medidas de perfilometría, se crea un efecto de sombreado de los átomos que se depositan sobre la superficie, lo que produce un depósito no homogéneo. Para evitar esta situación, en las películas depositadas a 150°C y 450°C (que fueron las últimas películas producidas) el espesor se midió por perfilometría solo para películas depositadas sobre vidrio, esto permitió evitar el efecto de sombreado en las películas depositadas sobre silicio y cuarzo. Adicionalmente se empleo tintura de plata en la parte posterior de los substratos de silicio para asegurar un buen contacto térmico con el calentador.

De los datos que proporciona la variación de las propiedades medidas con la distancia al centro del plasma (figuras 4.9 y 4.10), se observa que conforme la película se deposita a mayor distancia su espesor disminuye y el índice de refracción presenta una ligera tendencia a disminuir, la concentración de aluminio en la película aumenta y la película se vuelve amorfa. Existen sin embargo dos puntos que requieren especial atención, el índice de refracción y la brecha prohibida.

Respecto a índice de refracción se puede decir que aunque las variaciones observadas son comparables a la dispersión obtenida en los resultados de reproducibilidad, en general, las incertidumbres asociadas a las propiedades medidas en un solo depósito deben ser menores de lo esperado a partir del experimento de reproducibilidad donde se consideran depósitos distintos. En base a lo anterior y teniendo en cuenta el comportamiento suave observado (figura 4.9a), es posible que la tendencia que presenta el índice de refracción al aumentar su separación del centro del plasma sea real.

Por su parte, la tendencia de la brecha prohibida de aumentar cuando la película se deposita a mayor distancia del centro del plasma resulta contradictoria cuando se observa que la concentración de aluminio en tales películas alcanza composiciones del orden de  $Al_2N_3$ . Esta paradoja se puede resolver observando que las películas depositadas a gran distancia del plasma son amorfas según lo muestran los difractogramas de rayos X. En el apéndice C se presentan las ideas básicas involucradas en el cálculo de la brecha prohibida a partir del espectro de absorción, y se menciona que existen dos términos, el primero, llamado dipolar es normalmente el de mayor relevancia y conduce a la ecuación 2.3.1. El segundo término resulta de considerar el caso en que debido a la simetría de las funciones de onda la transición dipolar esta prohibida por las reglas de selección. La absorción de este tipo de transiciones es de menor intensidad y conduce a la ecuación C.26. Para la mayoría de las películas depositadas, el término dipolar proporciona el mejor ajuste lineal a los datos experimentales y podría pensarse que en las películas mencionadas anteriormente es necesario determinar el valor de la brecha prohibida a partir del termino no dipolar. Sin



embargo, ambas expresiones se obtienen de considerar que el material es cristalino y por lo tanto no son aplicables a dichas películas. El lector puede consultar una deducción de la brecha prohibida para materiales amorfos en el libro de J. Tauc<sup>25</sup>. La expresión que se obtiene es:

$$\alpha = C \frac{(\hbar\omega - E_g)^2}{\hbar\omega} \quad 5.1$$

Donde C es una constante.

En resumen, para las películas que presentan un carácter amorfo se debe usar la ecuación 5.1 para determinar su brecha prohibida. Los cálculos conducen a los resultados mostrados en las figuras 5.1 y 5.2.

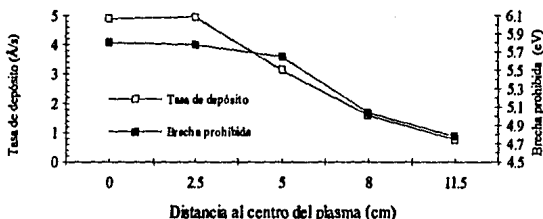


Figura 5.1 Tasa de depósito y brecha prohibida contra distancia al centro del plasma, las muestras se depositan simultáneamente. Para las películas depositadas a 5, 8 y 11.5 se usa el cálculo de materiales amorfos (ecuación 5.1). Compárese con la figura 4.9.

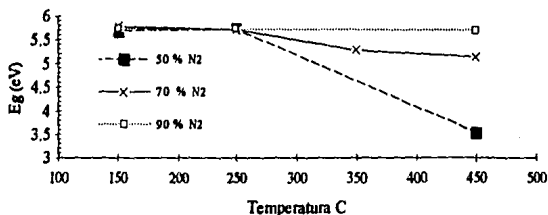


Figura 5.2 Brecha prohibida contra temperatura de los sustratos para muestras depositadas con 50, 70 y 90% de nitrógeno en el plasma, en todos los casos la potencia usada es de 300 Watts, la brecha de la muestra depositada a 450°C y 90% de nitrógeno en el plasma se calculó usando la ecuación 5.1. Compárese con la figura 4.15

Según los resultados proporcionados por distintos investigadores, un aumento en la concentración de nitrógeno en la película al aumentar la proporción de nitrógeno en el plasma puede deberse más a un aumento en el flujo de los átomos de nitrógeno que son reflejados por la superficie del sustrato que a un simple aumento en la cantidad de nitrógeno disponible. Este resultado podría explicar la variación observada en la composición de la película al aumentar la distancia al centro del plasma mediante el siguiente argumento:

Partiendo de que la película de nitruro de aluminio se forma principalmente por la llegada al sustrato de átomos esparcidos de aluminio y átomos energéticos de nitrógeno reflejados por el blanco, es lógico suponer que la distribución espacial de cada una de estas especies es distinta ya que su origen es distinto. Los átomos de nitrógeno son producto de un ion  $N_2^+$  que es neutralizado y descompuesto en dos átomos de nitrógeno, uno de ellos permanece en el blanco mientras que el segundo es reflejado con la mayor parte de la energía inicial del ion <sup>30</sup>. Por su parte, un átomo de aluminio es producto del fenómeno de espurreo que, como se mencionó anteriormente (sección 1.5), se debe a la transferencia del momento de un ion de argón a un átomo de aluminio el cual transmite sucesivamente su momento a otros átomos del blanco hasta que eventualmente uno de ellos es proyectado hacia la superficie. Los dos procesos son producidos por la transferencia de momento de iones, los cuales al ser acelerados por la carga del cátodo presentan inicialmente una dirección preferencial. El espurreo sin embargo, involucra la interacción entre varios átomos, por lo que la dirección inicial del ion de argón resulta menos determinante en la dirección del átomo esparcido. Por lo tanto la distribución de los átomos de aluminio esparcidos será más amplia y en consecuencia hay un aumento en la proporción de aluminio en la película conforme aumenta la distancia al centro del plasma. (ver figura 5.3)

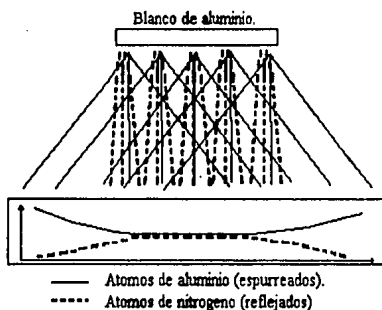


Figura 5.3 Esquema que muestra una posible explicación del exceso de nitrógeno en las películas cuando estas crecen a gran distancia del centro del plasma. Existe una región en el centro donde la composición de la película y sus propiedades son uniformes. El recuadro inferior muestra esquemáticamente como varía la composición de la película (línea continua = proporción de aluminio, línea a trazos = proporción de nitrógeno).

Es necesario mencionar que la explicación mencionada anteriormente esta muy simplificada, no se han tomado en consideración factores como son el bombardeo de iones no relacionados al nitrógeno, el bombardeo electrónico, la temperatura de los substratos, etcétera. Entre los principales fenómenos que se producen en la película y que tampoco han sido considerados destacan: el espurreo de átomos de la película y el potencial de flotamiento (ver sección 1.3). Este potencial favorece una segunda fuente de bombardeo de la película debido a los iones que logra arrancar del plasma. Al igual que los átomos reflejados por el blanco, estos iones tienen una gran direccionalidad aunque su energía es menor ya que típicamente el potencial de flotamiento es de algunas decenas de Volts.

Tomando en cuenta los resultados de las gráficas 4.10 y 5.1 se puede afirmar que las películas depositadas en un área de 3.5cm de diámetro concéntrica con el blanco son uniformes. En particular, las películas depositadas sobre los substratos empleados (cada uno con área aproximada de 1cm<sup>2</sup>) son uniformes, así lo muestran además los resultados de espesor y brecha prohibida medidos en distintos puntos de la película.

Comparación con los resultados reportados por distintos investigadores.

Como parte del presente trabajo, se ha realizado una revisión de los resultados publicados sobre el nitruro de aluminio en los últimos años, esta revisión incluye principalmente depósitos mediante la técnica de espurreo reactivo tipo magnetrón controlado por corriente directa (ERM d.c.), aunque se incluyeron algunos trabajos que utilizan sistemas de espurreo reactivo de corriente alterna de radio frecuencia (ERM r.f.) o controlados por voltaje, también se consideran algunos reportes de películas preparadas por otras técnicas como son: depósito dual de iones y depósito químico de vapores asistido por plasma y por plasma remoto. Los principales resultados que se han reportado son:

A) De las características del plasma:

El flujo de energía que incide en los substratos aumenta al aumentar la presión de trabajo. Para una presión constante, el flujo de energía aumenta si la concentración de nitrógeno en el plasma aumenta. Finalmente, se encuentra que la energía que incide en los substratos aumenta linealmente con la potencia <sup>26</sup>.

El coeficiente de emisión de electrones secundarios (electrones emitidos por ion incidente) aumenta al incrementarse la proporción de nitrógeno en el plasma <sup>27</sup>.

La densidad de electrones se incrementa al aumentar la potencia o la presión total de espurreo y disminuye al aumentar la proporción de nitrógeno en el plasma. La temperatura de los electrones ( $T_e$ ) se incrementa si la potencia del plasma aumenta o la presión total disminuye. Para una presión de trabajo constante,  $T_e$  depende de la composición del gas de espurreo: Si la presión total es alta (10mtorr),  $T_e$  aumenta si la concentración de nitrógeno en el plasma aumenta, pero si la presión total es baja (5mtorr)  $T_e$  disminuye rápidamente si la concentración de nitrógeno aumenta <sup>28</sup>.

B) De las propiedades de las películas:

La tasa de depósito aumenta linealmente con la potencia del plasma para una presión de trabajo constante <sup>29</sup>.

Las películas preparadas mediante depósito dual de iones son policristalinas con tamaño de grano entre 200 y 1000 Å <sup>3</sup>.

Como regla general, el pico (002) de difracción de rayos X es el de mayor intensidad y muchas veces el único detectado. Sin embargo, se llegan a observar los picos (100), (101) (102) y (103), su presencia se ha relacionado con un cambio en el tipo de esfuerzos presentes en la película. Las películas depositadas a baja presión (~1mtorr) presentan esfuerzos compresivos, y se observa predominantemente el pico (002), a mayores presiones de depósito, los esfuerzos son tensiles y se encuentran presentes los demás picos <sup>30</sup>.

También se ha asociado el desarrollo de orientaciones cristalográficas distintas a la (002) con una disminución en el índice de refracción <sup>3</sup>.

Autor (año, ref.)	Valores de n y Eg	Notas.
W. M. Yim (1972, <sup>31</sup> )	Eg(med) = 6.2 eV	Películas monocristalinas crecidas por DQV con alta temperatura de sustratos.
Krishnaswamy (1985, <sup>4</sup> )	Eg (ref) = 5.9 eV n(med) = 2.20-2.29.	(ERM r.f.) no reporta valores medidos de Eg pero sí del borde de absorción: 4.51-5.76eV.
Harper (1885, <sup>3</sup> )	Eg(ref) = 6.3 eV	Depósito dual de iones. No se midió el índice de refracción de las películas producidas.
Li Xinjiao (1986, <sup>32</sup> )	Eg(med) = 5.7-5.9eV	(ERM r.f.) Cálculo de Eg mediante la intersección de dos aproximaciones lineales del espectro de absorción UV-visible.
Cachard (1990, <sup>3</sup> )	n(med) = 2.075	(ERM d.c.) Valor de n para películas de AlN con buenas características.
Morgan (1990, <sup>2</sup> )	n(med) = 2.13 ± 0.22 Eg(ref) = 6.0 eV	(ERM d.c.) Reporta Eg = 6.0eV, pero parece ser el borde de absorción, n(med) estimado del espectro de absorción.
Strite (1992, <sup>1</sup> )	n = 1.99-2.25, valor más aceptado: 2.15 ± 0.05 Eg = 6.2	(artículo de revisión). Menciona que se han reportado valores menores de Eg debidos a una posible contaminación con oxígeno.

Tabla 5.1 Resultados publicados por distintos autores respecto al valor del índice de refracción y la brecha prohibida de películas delgadas de nitruro de aluminio. Los valores marcados con (med) indican que el valor reportado fue medido por los autores mientras que los marcados con (ref) indican que el valor fue tomado de alguna referencia. DQM son las siglas de Depósito Químico de Vapores.

Se ha reportado a partir de un estudio por depósito dual de haces iónicos <sup>3</sup>, que el nitrógeno molecular presente durante el crecimiento de la película no se incorpora a la misma, pero que la concentración de nitrógeno en la película aumenta linealmente con el

flujo de los iones de  $N_2^+$  y se satura en la composición estequiométrica. En contraste, para depósitos preparados mediante espurreo si se han reportado películas con exceso de nitrógeno, el cual puede representar hasta  $Al/N = 0.71$  <sup>5</sup>.

Respecto a las propiedades ópticas, parece que no existe consenso respecto al valor del índice de refracción, ni a la definición que se debe dar para la brecha prohibida o el método para estimarla. La tabla 5.1 muestra algunos resultados publicados. De ella se concluye que debe tenerse especial cuidado si se desean comparar los valores obtenidos en este trabajo para el índice de refracción y la brecha óptica con los reportados en la literatura. En particular, considerando solo el borde de absorción (energía de los fotones que sufren mayor absorción) de las películas obtenidas en el presente trabajo, se encuentran valores entre 5.4 y 6.2 eV.

#### Interpretación de los resultados obtenidos.

En términos generales, el comportamiento de las propiedades observadas al variar las condiciones de depósito resultan difíciles de explicar y sin un diagnóstico del plasma (concentración y energía de radicales, flujo de energía al blanco, etcétera), solo pueden darse tentativamente algunas hipótesis para explicar los comportamientos observados.

#### Tasa de depósito.

Se ha encontrado que la tasa de depósito aumenta proporcionalmente con la potencia del plasma (figura 4.11). El sistema usado en este trabajo está controlado por corriente y el voltaje de la descarga se mantiene cercano a 300 eV para casi todas las condiciones de preparación. Lo anterior implica que el aumento en la tasa de depósito se debe al aumento en la densidad de corriente que circula por el plasma la cual se espera que sea proporcional al número de iones de argón y no a un aumento en la eficiencia de espurreo que podría ocurrir por una mayor energía de los iones espurreantes. Solo para 30% de nitrógeno en el plasma y 2 Amperes de corriente, el voltaje en el plasma aumenta a 600V. Esto proporciona un indicio de que bajo estas condiciones la superficie del blanco no se encuentra nitrurada, ya que en general, los metales presentan una menor emisión de electrones secundarios por lo que requieren un voltaje mayor para obtener la misma corriente que un blanco no metálico. En consecuencia, en las condiciones de depósito empleadas excepto en esta, el blanco se encuentra al menos parcialmente nitrurado.

Se encuentra también, que existe una temperatura de depósito óptima (250°C) para el crecimiento de las películas (figura 4.13). Para depósitos preparados a esta temperatura, la tasa de depósito disminuye al aumentar la concentración de nitrógeno en el plasma (figura 4.12). Esta dependencia de la tasa de depósito con la concentración de nitrógeno es un resultado esperado, ya que como se menciona en la sección 1.6 la eficiencia de espurreo de los gases reactivos es en general menor que la de los gases nobles (Ar), además, la formación del compuesto en la superficie del cátodo disminuye la tasa de espurreo de la componente metálica.

## Composición elemental

En general la composición de las películas es cercana a la estequiométrica y los niveles de contaminantes son muy bajos. Se han encontrado capas delgadas de carbón (~50Å) que son atribuidas a la propia medición de la composición ya que las líneas de vacío del acelerador (ver sección 3.4 RBS) utilizan bombas de difusión las cuales pueden producir contaminación con carbón. Por otro lado, algunas películas presentan contaminación con oxígeno la cual llega a ser para algunos casos del orden de 5% de la composición de la película. No se ha encontrado relación con las condiciones de depósito y se supone que esta contaminación es consecuencia del grado de limpieza de la cámara.

Se ha encontrado que la concentración de nitrógeno en la película aumenta cuando se aumenta la proporción de nitrógeno en el plasma (figura 4.14), sin embargo, existe una concentración máxima de nitrógeno en la película ( $Al/N = 0.89$ ). Este valor no permite establecer si se trata de un exceso de nitrógeno real o se debe a errores asociados a la técnica de medición, ya que coincide con el límite de la incertidumbre que correspondería a una composición estequiométrica  $Al/N = 1$ .

Ya se han mencionado los resultados de distintos investigadores que confirman que un aumento en la cantidad de nitrógeno en el plasma aumenta el flujo de energía que incide en los sustratos, se acepta también que el nitrógeno incorporado en la película proviene de especies energéticas de nitrógeno (distintas de  $N_2$ ), estos dos resultados permiten suponer que el aumento en la concentración de nitrógeno en la película al aumentar la proporción de nitrógeno en el plasma está acompañado de un mayor bombardeo de la película y que al menos una parte significativa de dicho bombardeo se debe a especies de nitrógeno.

Se ha encontrado que la potencia del plasma afecta la composición de la película de manera apreciable solo cuando la temperatura de los sustratos es baja (150°C) sin embargo, con los datos disponibles no es posible avanzar una posible explicación de este resultado en el que están en juego la densidad de energía que incide en los sustratos, la densidad de las especies del plasma y la movilidad de las especies adsorbidas en la película.

## Estructura cristalina y brecha prohibida.

A partir del análisis de RBS que indica que la composición elemental de las películas está formada por aluminio y nitrógeno en proporciones cercanas a la estequiométrica (1:1) y con poca concentración de contaminantes, se concluye que las películas obtenidas están formadas en su mayor parte de nitruro de aluminio (AlN). El AlN cristalino puede presentar dos fases: cúbica y hexagonal. Los análisis de rayos X muestran dos picos de difracción en  $2\theta_1 \sim 35.9^\circ$  y  $2\theta_2 \sim 33.1^\circ$  respectivamente, el último solo se observa para películas depositadas a 150°C. Su posición coincide con dos de los picos de difracción más intensos de la fase hexagonal del AlN. De la indexación señalada en las tablas, los planos detectados son los (002) y (100) que para el material en bulto presentan intensidades relativas de 60 y 100 respectivamente.

Se observa que los difractogramas de gran parte de las películas presentan un corrimiento del pico que corresponde al plano (002) de la fase hexagonal del AlN hacia valores más grandes de la separación interplanar. Esto puede deberse a una mala colocación de las muestras, sin embargo, para las muestras depositadas a 150°C se observa un segundo pico

de difracción que corresponde al plano (100) de la estructura hexagonal del AlN, y claramente (ver figura 4.20) este pico no presenta el corrimiento mencionado. Esta observación permite suponer que por lo menos para estas películas el fenómeno descrito es real. La causa probable de dichos corrimientos es la presencia de esfuerzos en la película.

De los dos difractogramas que se tomaron de las muestras de reproducibilidad se encuentra una diferencia en la distancia interplanar medida de 0.016 Å, e incluso suponiendo una incertidumbre de este orden de magnitud, se encuentra que los cambios observados son significativos y además, presentan tendencias que se pueden correlacionar con el comportamiento observado para la intensidad del pico. Es decir, si el pico es intenso la distancia interplanar se aproxima a 2.49 Å que corresponde al valor esperado para el nitruro de aluminio en bulto, por otro lado, si el pico no es intenso el valor de la distancia interplanar aumenta.

Las observaciones presentadas en el párrafo anterior permiten suponer que los demás corrimientos son reales, aunque estrictamente no tenemos forma de comprobarlo. Sin embargo, aceptándolo se tiene que para altas potencias, el corrimiento depende de la temperatura de los substratos y que no es detectable para la temperatura óptima de crecimiento (ver figura 4.22)

Respecto a los tamaños de grano calculados, estos deben interpretarse como relativos ya que solo pueden dar una idea de la magnitud y de como es el tamaño promedio de los granos de una película respecto a otra depositada en diferentes condiciones, en este sentido la información que proporciona es muy parecida a la que proporciona la intensidad del pico de difracción.

En general las películas con brecha prohibida pequeña (<5.3 eV) presentan pobre estructura cristalina o son incluso amorfas, ambas propiedades resultan ser sensibles a las condiciones de depósito.

Parece que el comportamiento de estas propiedades está relacionado con el flujo de energía que incide en el substrato a través de la proporción de nitrógeno en el plasma:

1.- Cuando la tasa de depósito es óptima (250°C ver figura 4.13) las condiciones de crecimiento son favorables para obtener una película cristalina y un incremento en el flujo de energía que incide en la película que está creciendo puede ser absorbido sin repercutir fundamentalmente ni en la estructura cristalina ni en el valor de la brecha prohibida. Por otro lado, para temperaturas distintas de la óptima, el crecimiento cristalino de la película se encuentra en condiciones desfavorables por lo que cambios en el flujo de energía repercuten apreciablemente en la estructura cristalina y la brecha prohibida.

2.- Para temperaturas mayores que la óptima, de alguna manera el crecimiento de la película es de manera desordenada por lo que ésta crece amorfa, sin embargo, si el flujo de energía aumenta ya sea por un aumento en la proporción de nitrógeno en el plasma o por un aumento de la potencia, la película empieza a crecer de manera ordenada. Una posible explicación es que las partículas energéticas que inciden en el substrato crean defectos puntuales que actúan como centros de nucleación estable, lo cual se refleja en un aumento en la estructura cristalina y en la brecha prohibida. Este argumento también explicaría porque al aumentar la potencia del plasma (lo cual incrementa el flujo de energía hacia el substrato) mejora la estructura cristalina de la película (figura 4.23).

3.- Por el contrario, a temperaturas menores que la óptima, las películas crecen de manera ordenada pero sin una dirección de crecimiento preferencial por lo que es posible

identificar otros picos de difracción de rayos X, esto puede deberse a que una temperatura baja favorece la adsorción inicial de átomos de la fase gaseosa (ver sección 1.7) lo que resulta en un mayor número inicial de núcleos. Es posible que un gran número de núcleos dificulte la recristalización en la etapa inicial de coalescencia. En estas condiciones un aumento en la energía de las partículas reflejadas por el blanco resulta contraproducente ya que los centros de nucleación adicionales incrementan aun más el desorden.

Existen sin embargo dos complicaciones que las hipótesis planteadas no pueden explicar. En primer lugar, no resulta claro como la mayor temperatura empleada (450°C) puede propiciar el crecimiento amorfo de las películas y por otra parte, se ha encontrado (figura 4.24) que para películas depositadas a baja temperatura es decir a 150°C al aumentar la potencia en el plasma mejora la estructura cristalina de las películas y se presenta una mejor orientación de sus granos contradiciendo el punto número 3 de la discusión anterior. Una explicación alternativa a los resultados encontrados puede ser la siguiente: partiendo de que la película crece amorfa cuando los átomos adsorbidos tienen mucha movilidad (temperaturas altas) y cuando el flujo de energía es lo suficientemente alto para crear una gran cantidad de defectos en la película de manera que ésta crece amorfa, se debería tener que dicho flujo de energía es muy grande para 50% de nitrógeno en el plasma y que al aumentar la proporción de nitrógeno el flujo de energía disminuye permitiendo a las películas crecer de manera ordenada. Sin embargo, la tendencia aceptada es que el flujo de energía aumenta al aumentar la proporción de nitrógeno en el plasma.

#### Índice de refracción

En general, se espera que el índice de refracción sea sensible a la composición y la densidad de la película. Para la longitud de onda empleada por el elipsómetro, el índice de refracción de la alúmina ( $Al_2O_3$ ) tiene un valor de 1.6. Sin embargo, se ha aceptado <sup>5</sup> que incluso un nivel de oxígeno tan alto como 20% no podría disminuir el valor del índice de refracción de las películas de AlN por debajo de 2.00.

En el presente trabajo dadas las variaciones obtenidas en el índice de refracción para las muestras de reproducibilidad, el índice de refracción no varía de manera significativa cuando se cambian las condiciones de depósito. Sin embargo se observa una relación clara entre índice de refracción alto y buena estructura cristalina. Todas las películas preparadas con poco nitrógeno en el plasma presentan una alta concentración de aluminio, pero solo cuando la temperatura de depósito es óptima se tiene buena estructura cristalina y se observan índices de refracción grandes. Se observa una tendencia similar cuando la temperatura del sustrato es grande, en este caso las composiciones de las películas depositadas a 300 y 620 Watts son similares y cercanas a la estequiométrica pero el índice de refracción es alto solo para la muestra depositada a 620 Watts, la cual presenta buena estructura cristalina, adicionalmente, el valor de la brecha prohibida aumenta considerablemente. Lo anterior hace pensar que la estructura cristalina es un factor con más peso que la composición para determinar el índice de refracción y que está relacionado con la densidad de la película, es decir parece que las películas con mejores características cristalinas son más densas. Un argumento que apoya esta hipótesis es que el plano (002) es el de mayor densidad en la estructura hexagonal del AlN.



## CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.

1.- Se han obtenido películas de nitruro de aluminio de buena calidad. En base a la caracterización que se ha realizado, las mejores condiciones de depósito son: 70% de nitrógeno en el plasma, 250°C de temperatura de sustratos y 2 amperes de corriente en el plasma (620 Watts) las películas depositadas en estas condiciones presentan las siguientes propiedades:

Tasa de depósito:	$12 \pm 0.5 \text{ \AA/s}$ .
Composición elemental:	$\text{Al/N} = 1 \pm 0.1$
Estructura cristalina:	AlN policristalino en la fase hexagonal con tamaño de grano $\sim 450 \text{ \AA}$
Brecha prohibida:	$5.77 \pm 0.08$
Índice de refracción:	$2.03 \pm 0.02$

2.- Es posible mediante la técnica de espurreo reactivo planar con magnetrón preparar de manera rutinaria películas de buena calidad, se ha encontrado que las siguientes características son reproducibles.

Tasa de depósito.  
Composición elemental.  
Estructura cristalina.  
Brecha prohibida.

Por su parte el índice de refracción presenta una gran dispersión y es necesario realizar más pruebas con el fin de determinar su causa.

3.- Existe un área de 3 cm. de radio concéntrica con el blanco en la cual las películas depositadas son homogéneas dentro de los errores experimentales.

4.- Las películas producidas son estables en condiciones normales (temperatura, presión y humedad ambiental) por un periodo no menor a 8 meses.

5.- Se ha mostrado la existencia de una temperatura óptima de crecimiento (250°C), las películas depositadas a esta temperatura tienen un gran valor de la brecha prohibida, un índice de refracción cercano a 2.07 y están altamente orientadas.

6.- Las películas preparadas a la temperatura óptima tienen buena estructura cristalina, la cual se preserva para un gran intervalo de composiciones del plasma (concentración de nitrógeno entre 50 y 90%), y para las dos potencias consideradas en este trabajo (300 y 620 Watts).

7.- Para depósitos a mayor temperatura que la óptima, las películas presentan mala estructura cristalina y valor de la brecha prohibida pequeño, ambas propiedades mejoran al aumentar la concentración de nitrógeno en el plasma.

8.- Los depósitos efectuados a menor temperatura que la óptima no presentan una dirección preferencial de crecimiento única. Al aumentar la concentración de nitrógeno en el plasma se deteriora apreciablemente la estructura cristalina de estas películas.

9.- Las películas depositadas a baja temperatura presentan un buen valor de la brecha prohibida independiente de los demás parámetros de depósito y de las otras propiedades medidas.

10.- Se ha encontrado evidencia que permite suponer que existen esfuerzos de tensión en las películas obtenidas, los depósitos efectuados con alta concentración de nitrógeno en el plasma o alta temperatura muestran con mayor importancia este fenómeno.

11.- Como una primera estimación, el tamaño de grano de las películas con mejor estructura cristalina es de algunas centenas de Angstrom.

### **PROPUESTAS DE TRABAJO.**

1.- Es necesario hacer estudios de las propiedades del plasma para lograr un entendimiento que involucre más que la simple descripción de los fenómenos observados. Esta caracterización puede abarcar: potencial de flotamiento, flujo de energía hacia los sustratos, temperatura electrónica y espectroscopia de emisión óptica entre otras.

2.- De igual manera es necesario hacer modelos matemáticos del plasma los cuales al ser confrontados con los estudios que de él se realicen permitirán entender las propiedades de las películas depositadas.

3.- Es necesario realizar otras caracterizaciones de las películas producidas: dureza, voltaje de ruptura, resistencia a la corrosión, etcétera.

4.- Como una extensión del presente trabajo se debe intentar localizar con mayor precisión la temperatura óptima de crecimiento así como la existencia una temperatura de crecimiento epitaxial.

## APÉNDICE A: LA ECUACIÓN FUNDAMENTAL DE LA ELIPSOMETRÍA.

El efecto de la reflexión sobre el estado de polarización de un haz puede ser descrito considerando las componentes del campo eléctrico paralela y perpendicular al plano de incidencia. Para una onda plana monocromática, estas componentes se expresan para la onda incidente como:

$$E_p(t) = E_p \exp[i(\omega t - kz + \alpha_p)] \quad (A.1)$$

$$E_s(t) = E_s \exp[i(\omega t - kz + \alpha_s)] \quad (A.2)$$

Donde  $E_p$ ,  $E_s$  son las amplitudes paralela y perpendicular respectivamente 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 las componentes ( $\alpha = \alpha_p - \alpha_s$ ) es 0 ó 180°, el haz estará linealmente polarizado. De otra manera, se dice que el haz está elípticamente polarizado.

Cuando la luz incidente se refleja en la muestra cambia la fase y amplitud de sus componentes. Las componentes de la onda reflejada se denotan por  $R_p(t)$  y  $R_s(t)$  y satisfacen las ecuaciones (2.1 y 2.2), pero con amplitudes  $R_p$ ,  $R_s$ , y fases  $\beta_p$ ,  $\beta_s$ . Se definen los coeficientes de reflexión  $\rho_p$  y  $\rho_s$  como:  $\rho_m = R_m(t)/E_m(t)$  con  $m = p, s$ . Sustituyendo las correspondientes expresiones:

$$\rho_m = (R_m/E_m) \exp[i(\beta_m - \alpha_m)] \quad m = p, s \quad (A.3)$$

Las diferencias de fase  $\beta_m - \alpha_m$  no son directamente medibles, pero se pueden obtener cantidades medibles formando el cociente  $\rho_p/\rho_s$ :

$$\rho_p/\rho_s = \frac{R_p/R_s}{E_p/E_s} \exp[i(\beta - \alpha)] \quad (A.4)$$

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

$$\begin{aligned} \Delta &= \beta - \alpha \\ \tan \psi &= (R_p/R_s)/(E_p/E_s) \\ \rho &= \rho_p/\rho_s \end{aligned} \quad (A.5)$$

podemos escribir la ecuación (A.4) como:

$$\rho = \tan \psi e^{i\Delta} \quad (A.6)$$

Esta es la ecuación fundamental para determinar las constantes ópticas de una superficie ó el índice de refracción y el espesor de una película delgada mediante la técnica de elipsometría. Esta técnica 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

# ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

producidos por la reflexión. 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 incidente y del ángulo de incidencia.

Si la muestra es una superficie sin película, el coeficiente  $\rho$  de la ecuación elipsométrica se calcula directamente de las ecuaciones de Fresnel. Si la reflexión ocurre sobre un sustrato cubierto por una película delgada  $\rho$  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:

$$\rho_m = \frac{\Gamma_{12m} + \Gamma_{23m}e^{iD}}{1 + \Gamma_{12m}\Gamma_{23m}e^{iD}} \quad m = p, s \quad (A.7)$$

Donde  $\Gamma_{12m}$  y  $\Gamma_{23m}$  son los coeficientes de reflexión de Fresnel para las interfaces ambiente-película y película-sustrato respectivamente, estos coeficientes dependen de los índices de refracción del ambiente ( $n_1$ ), de la película ( $n_2$ ) y del sustrato ( $n_3$ ), así como de los ángulos de incidencia ambiente-película ( $\phi_1$ ) y película-sustrato ( $\phi_2$ ). Por ejemplo:

$$\Gamma_{12p} = \frac{n_2 \cos \phi_1 - n_1 \cos \phi_2}{n_2 \cos \phi_1 + n_1 \cos \phi_2} \quad (A.8)$$

$$\Gamma_{12s} = \frac{n_1 \cos \phi_1 - n_2 \cos \phi_2}{n_1 \cos \phi_1 + n_2 \cos \phi_2} \quad (A.9)$$

Son los coeficientes de reflexión para las componentes paralela y perpendicular de la interface ambiente-película. La figura (A.1) muestra los parámetros involucrados en las expresiones anteriores. La cantidad  $D$  que aparece en la ecuación (A.7) representa:

$$D = -4\pi i(b/\lambda)n_2 \cos \phi_1 \quad (A.10)$$

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,  $n_i = n_i + i x_i$ , sin embargo, en un medio transparente la parte imaginaria (coeficiente de extinción  $x_i$ ) 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 mediante elipsometría. Cuando los índices del sustrato y de la película son conocidos, una manera eficiente de calcular el espesor es resolver directamente las ecuaciones elipsométricas. Sustituyendo las ecuaciones (A.7) a (A.9) en (A.6) y agrupando términos se obtiene una expresión cuadrática de la forma:

$$C_1(\exp D)^2 + C_2(\exp D) + C_3 = 0 \quad (A.11)$$

Donde  $C_1$ ,  $C_2$  y  $C_3$  son funciones complejas de los índices de refracción y los ángulos de incidencia,  $\Delta$  y  $\psi$ .

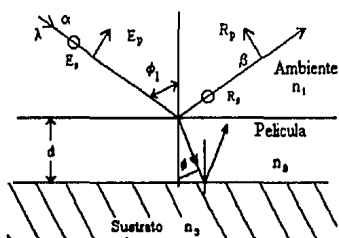


Figura A.1 Reflexión por una película delgada transparente depositada sobre un sustrato reflejante.

Para un valor dado de los coeficientes, la ecuación (A.11) tiene dos soluciones para el valor de  $\exp(D)$ , y por lo tanto se obtienen dos valores del espesor, que pueden ser reales o complejos. En el caso de que un valor sea real y el otro complejo, el valor real es la solución correcta para el espesor. En la práctica, varios errores experimentales originan que los dos espesores calculados sean complejos. En este caso se selecciona como solución correcta el de menor parte imaginaria; la parte real de esta solución es el espesor  $b$  de la película y la parte imaginaria  $b_i$  es tomada como una medida relativa del error. Luego, la parte real  $b$  se usa para calcular  $\Delta$  y  $\psi$  mediante las ecuaciones (A.6) a (A.10). Como la parte imaginaria se ha eliminado, esos valores difieren de los ángulos medidos experimentalmente por  $d\Delta$  y  $d\psi$ , de manera que  $b$ ,  $d\Delta$  y  $d\psi$  miden el error experimental. Para que los resultados sean válidos  $d\Delta$  y  $d\psi$  deben estar dentro de los límites del error experimental de  $\psi$  y  $\Delta$ .

Si no se conoce el índice de refracción ni el espesor de la película, las ecuaciones elipsométricas no pueden ser resueltas para  $b$  y  $n_2 = n_2$  en forma cerrada. En este caso se suponen una serie de índices de refracción y los espesores se calculan de las medidas experimentales. Esos cálculos resultaran con términos de error como los descritos arriba. Los índices de refracción y espesores correctos se escogen dentro del rango de los errores experimentales  $d\Delta$  y  $d\psi$ . El resultado que produce términos de error más pequeños es tomado como el mejor ajuste.

Dada la complejidad de los cálculos anteriores, comúnmente se recurre a tablas o programas de computo ya elaborados para obtener la solución al espesor y el índice de refracción de la película.

## APÉNDICE B: RETRODISPERSIÓN DE RUTHERFORD.

Supongamos que un haz colimado de partículas con energía  $E_0$  incide sobre la muestra y que una partícula del haz es retrodispersada por un átomo en la superficie de la muestra, las leyes de conservación de momento y energía (colisión elástica) dan las siguientes relaciones (ver figura B.1)

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}M_1v^2 &= \frac{1}{2}M_1v_1^2 + \frac{1}{2}M_2v_2^2 \\ M_1v &= M_1v_1\cos\theta + M_2v_2\cos\phi \\ 0 &= M_1v_1\sin\theta - M_2v_2\sin\phi \end{aligned} \quad (B.1)$$

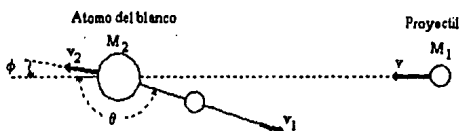


Figura B.1 Cinemática de la colisión elástica entre un proyectil de masa  $M_1$ , velocidad  $v$  y energía  $E_0$  con un blanco de masa  $M_2$  que está inicialmente en reposo. Después de la colisión el proyectil y el átomo blanco tienen velocidades y energías  $v_1$ ,  $E_1$  y  $v_2$ ,  $E_2$  respectivamente. Todas las cantidades están referidas al sistema de referencia del laboratorio.

Tomando  $E_0 = \frac{1}{2}M_1v^2$  y  $E = \frac{1}{2}M_1v_1^2$  podemos eliminar  $\phi$  y después  $v_2$  de las ecuaciones anteriores para obtener:

$$\frac{E}{E_0} = \left[ \frac{M_1\cos\theta + (M_2^2 - M_1^2\sin^2\theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (B.2)$$

La razón  $K = E/E_0$  se conoce como factor cinemático. La ecuación B.2 muestra que la energía de la partícula dispersada depende de las masas de la partícula incidente y del átomo dispersor, así como del ángulo de dispersión. Es importante observar que para un ángulo fijo y un proyectil dado, los elementos más pesados producen partículas retrodispersadas de mayor energía (debe notarse que  $K < 1$  por lo que  $E > E_0$ ).

Para una partícula dispersada por un átomo en el interior de la muestra la situación es distinta. Al penetrar en el material, la partícula incidente puede interactuar con la muestra

de diferentes maneras (ver sección 1.5). Para el caso especial del análisis de iones retrodispersados el principal fenómeno a considerar es el frenamiento electrónico.

Se define el poder de frenado  $-(dE/dx)$  como la energía perdida por unidad de longitud recorrida. La sección eficaz de frenamiento electrónico está definida por:

$$\epsilon(E_0) = \frac{1}{N} \left. \frac{-dE}{dx} \right|_{E_0} \quad (B.3)$$

Donde  $N$  es la densidad de átomos en el blanco. La sección eficaz es una propiedad atómica que depende de la energía de la partícula incidente.

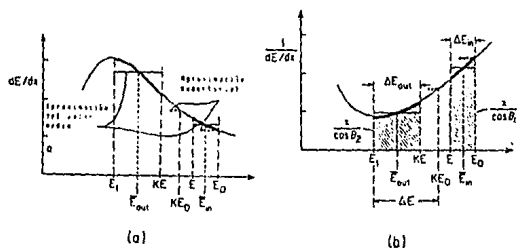


Figura B.2 a) Representación gráfica de la energía perdida por partículas a lo largo de las trayectorias de entrada y salida (trazo fuerte) a través de una muestra elemental. La línea delgada muestra la forma como  $dE/dx$  varía con  $E$ . b) Representación gráfica de  $(dE/dx)^{-1}$  a lo largo de las trayectorias de entrada y salida. Se muestran las aproximaciones superficial y del valor medio (tomado de la referencia 22).

El problema es determinar la profundidad a la que fue dispersada una partícula que es detectada con una energía  $E_1$ . En el arreglo de la figura (B.2),  $E_0$  es la energía inicial de las partículas incidentes y  $E$  es su energía inmediatamente antes de la dispersión. Podemos relacionar las pérdidas de energía a lo largo de las trayectorias de entrada y salida por medio de:

$$\frac{x}{\cos\theta_1} = - \int_{E_0}^{E_1} \frac{dE}{dE/dx} \quad (B.4)$$

$$\frac{x}{\cos\theta_2} = - \int_{KE}^{E_1} \frac{dE}{dE/dx} \quad (B.5)$$

La energía E no es una cantidad experimentalmente medible. Si se supone que el poder de frenamiento a lo largo de cada trayectoria es constante, se tiene:

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos\theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} \quad (\text{B.6})$$

$$E_1 = KE - \frac{x}{\cos\theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_1} \quad (\text{B.7})$$

Donde  $E_e$  y  $E_s$  son respectivamente las energías de entrada y salida en las que se debe evaluar  $\frac{dE}{dx}$ . Se elimina E de las dos ecuaciones y se obtiene:

$$\Delta E = KE_0 - E_1 = \left[ \frac{K}{\cos\theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} + \frac{1}{\cos\theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_1} \right] x \quad (\text{B.8})$$

Si se define:  $[\varepsilon] = \frac{K}{\cos\theta_1} \varepsilon_e + \frac{1}{\cos\theta_2} \varepsilon_s$  (B.9)

Entonces es posible escribir la ecuación B.8 como:

$$\Delta E = [\varepsilon] N x \quad (\text{B.10})$$

Donde se hizo uso de la definición de la sección eficaz de frenamiento electrónico (ecuación B.3) Existen varios métodos para determinar las energías que se usan para evaluar el factor de frenamiento  $[\varepsilon]$ , por simplicidad, en el presente desarrollo se usará la aproximación superficial, en ella  $(dE/dx)_{E_e}$  y  $(dE/dx)_{E_s}$  son evaluadas en  $E_0$  y  $KE$  respectivamente, entonces:

$$[\varepsilon_0] = \left[ \frac{K}{\cos\theta_1} \varepsilon(E_0) + \frac{1}{\cos\theta_2} \varepsilon(KE_0) \right] \quad (\text{B.11})$$

Otro método de evaluación conocido como el de valor medio supone básicamente que las energías perdidas en cada parte de la trayectoria son iguales. El lector puede encontrar una descripción de esta técnica en la referencia 19. El poder de frenamiento puede obtenerse de tablas donde se considera la energía y el tipo de ion incidente así como el elemento dispersor.

La altura del espectro proporciona información sobre la densidad de átomos dispersores por unidad de área.

El número de cuentas  $H_i$  del canal  $i$  está determinado por dos factores: el espesor  $\tau_i$  en la muestra que corresponde al ancho en energía ( $\xi$ ) del canal "i" y el número de átomos dispersores en  $\tau_i$ . Se puede expresar  $H_i$  como:



$$H_i(E_1) = \frac{\sigma(E_i)\Omega Q N \tau_i}{\cos\theta_1} \quad (\text{B.12})$$

Donde  $\Omega$  es el ángulo sólido subtendido por el detector,  $Q$  es el número total de iones incidentes en la muestra,  $N$  es la densidad de la muestra,  $\theta_1$  es el ángulo de incidencia y  $\sigma$  es la sección diferencial evaluada en la energía del proyectil antes de la colisión.

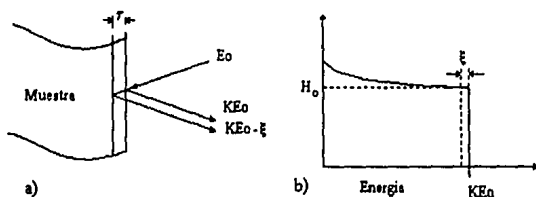


Figura B.3 Esquema que muestra la correspondencia entre a) una plancha de espesor  $\tau$  superficial y b) el espectro resultante.

Para la región superficial  $H_i$  es igual a  $H_0$  y el espesor  $\tau_i$  esta definido por el ancho de un canal  $\xi$  el cual puede ser calculado a partir de B.10 como  $\xi = [\epsilon_0]N\tau_0$ .

$$H_0(E_1) = \frac{\sigma(E_0)\Omega Q \xi}{[\epsilon_0]\cos\theta_1} \quad (\text{B.13})$$

Donde todas las cantidades son conocidas o pueden ser consultadas en tablas. Cuando la muestra esta formada por un compuesto, se debe considerar lo siguiente:

A.- El comportamiento del poder de frenamiento está dado por la regla de Bragg: Si  $A_n B_m$  es la fórmula de un compuesto con  $m$  átomos "A" y  $n$  átomos "B" por molécula, entonces  $\epsilon(A_n B_m) = n\epsilon(A) + m\epsilon(B)$ , la generalización a muestras con más de dos elementos es trivial. Sin embargo la composición es un general desconocida y una de las principales utilidades del análisis por RBS es poder determinarla.

B.- La energía del proyectil después de la dispersión depende del tipo de átomo con el que colisiona y por lo tanto, la energía que pierde en su camino de salida también depende del tipo de átomo que lo retrodispersó. Esto significa que hay dos escalas para relacionar la energía detectada en el multicanal con la profundidad a la que ocurrió el evento.

El espectro que se obtiene consiste de la superposición de las señales que cada elemento produciría individualmente considerando el poder de frenamiento combinado " $\epsilon(A_n B_m)$ " es decir:  $H(E_1) = H_A(E_1) + H_B(E_1)$ . Por lo demás el tratamiento es el mismo que para el caso de una muestra elemental:

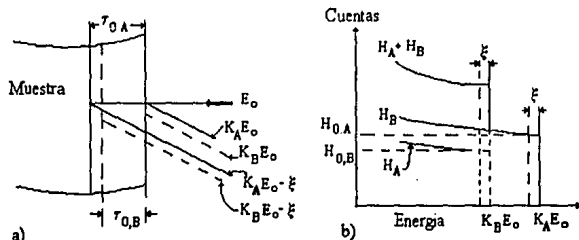


Figura B.4 Esquema que muestra la correspondencia entre a) Una muestra con dos componentes y b) El espectro resultante.  $E_0$  es la energía inicial de las partículas del haz, se supone que el elemento A es más pesado que el B.

Usando la aproximación superficial, las secciones de frenamiento electrónico se evalúan en  $E_0$  y  $KE$  y las expresiones pueden tomar directamente de la obtenida para una muestra elemental (ecuación B.13). La altura de cada parte del espectro está dada por:

$$H_{x,0} = \sigma_x(E_0) \Omega Q N_x^{AB} \frac{\tau_{x,0}}{\cos \theta_1} \quad x = A, B \quad (B.14)$$

Usando de nuevo la ecuación B.10 tenemos:  $\xi = [\epsilon_0]_A^{AB} N^{AB} \tau_{A,0}$  y  $\xi = [\epsilon_0]_B^{AB} N^{AB} \tau_{B,0}$  donde  $N^{AB}$  es el número de moléculas  $A_m B_n$  por unidad de volumen. Como  $N_A^{AB} = m N^{AB}$  y  $N_B^{AB} = n N^{AB}$  se puede escribir:

$$H_{A,0} = \sigma_A(E_0) \Omega Q m \frac{\xi}{[\epsilon_0]_A^{AB} \cos \theta_1} \quad (B.15)$$

Se obtiene un expresión análoga para  $H_{B,0}$ . Dividiendo estas dos expresiones y arreglando términos se llega a :

$$\frac{m}{n} = \frac{H_{A,0} \sigma_B(E_0) [\epsilon_0]_A^{AB}}{H_{B,0} \sigma_A(E_0) [\epsilon_0]_B^{AB}} \quad (B.16)$$

A primera aproximación  $[\epsilon_0]_A^{AB} / [\epsilon_0]_B^{AB}$  es igual a 1, entonces:

$$\frac{m}{n} \approx \frac{H_{A,0} \sigma_B(E_0)}{H_{B,0} \sigma_A(E_0)} \quad (B.17)$$

Esta expresión da una primera aproximación a la composición elemental de la muestra.

## APÉNDICE C: ABSORCIÓN UV-VISIBLE

El objetivo del presente apéndice es presentar las ideas básicas involucradas en el cálculo del coeficiente de absorción como función de la longitud de onda de la radiación incidente (ecuación 2.3.1).

Cuando un haz de radiación monocromática atraviesa un material su intensidad disminuye debido al fenómeno conocido como absorción. Sea  $I$  la intensidad de la luz que incide en una capa de material de espesor  $dx$  (ver figura C1), debido a la absorción de esta capa su intensidad disminuye en una cantidad  $dI$  que es proporcional a la energía inicial y al espesor de la capa:

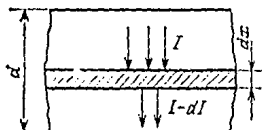


Figura C1 Absorción de la luz por un semiconductor (tomado de la referencia 19).

$$dI = -\alpha I dx \quad C1$$

El coeficiente de proporcionalidad  $\alpha$  recibe el nombre de coeficiente de absorción. Integrando C1 sobre el espesor total del material ( $d$ ) se obtiene la expresión:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad C2$$

Donde  $I_0$  es la intensidad inicial de la luz incidente (no se ha tomado en cuenta el fenómeno de reflexión). La ecuación C2 es conocida como la ley de Buger-Lambert. El coeficiente de absorción es una característica del material y depende de la longitud de onda de la luz incidente. A la dependencia del coeficiente de absorción con la longitud de onda ( $\lambda$  o energía) se le llama espectro de absorción. En un semiconductor existen diferentes procesos que pueden dar origen a la absorción de radiación electromagnética, en este caso el coeficiente de absorción total está dado por la suma de los coeficientes asociados a cada proceso:

$$\alpha(\omega) = \sum \alpha_i(\omega) \quad C3$$

Sin embargo existen procesos que pueden ser dominantes en determinadas regiones del espectro electromagnético. En los semiconductores, las transiciones interbanda son el

principal mecanismo de absorción para radiación con longitud de onda del infrarrojo al visible o incluso el ultravioleta para semiconductores de brecha grande. Ya se menciono en la sección 2.3 que existen principalmente dos procesos por los cuales estas transiciones pueden efectuarse, las transiciones directas en las que solo interviene un fotón y un electrón, y las transiciones indirectas, que requieren de un fonón para que la transición se pueda llevar a cabo. En lo que sigue se consideran solo las transiciones directas, esto será suficiente ya que el nitruro de aluminio es un material con brecha prohibida directa.

En este tipo de transiciones, las leyes de conservación de momento y energía se escriben en la forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{k}' &= \mathbf{k} \\ E' &= E + \hbar\omega \end{aligned} \tag{C4}$$

Donde  $\mathbf{k}$  y  $E$  son el vector de onda y la energía del electrón antes de la transición,  $\hbar\omega$  es la energía del fotón y  $\mathbf{k}'$ ,  $E'$  son las cantidades respectivas después de la transición.

Si se supone que se producen transiciones desde un estado en la banda de valencia con vector de onda entre  $\mathbf{k}$  y  $\mathbf{k} + d\mathbf{k}$  y que además las bandas de conducción y de valencia tiene simetría esférica, la energía de un fotón absorbido puede ser determinada a partir de la conservación de energía como:

$$\begin{aligned} \hbar\omega &= E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) = E_c(0) - E_v(0) + \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p^*} \right) \quad \text{o bien:} \\ \hbar\omega &= E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r^*} \end{aligned} \tag{C5}$$

Donde  $m_r^*$  es la masa reducida,  $m_p^*$  y  $m_n^*$  son las masas efectivas de huecos y electrones respectivamente.  $E_g$  es el valor de la brecha prohibida. El coeficiente de absorción es inversamente proporcional a la longitud del camino medio libre  $\lambda$  que a su vez se determina por la velocidad de propagación de la luz en el medio ( $v$ ) y el tiempo entre colisiones del fotón ( $\tau$ ).

$$\alpha = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\tau v} = g(\omega) \frac{n}{c} \tag{C6}$$

Donde  $g(\omega) = 1/\tau$  es la probabilidad de absorción del fotón por unidad de tiempo,  $v = c/n$  con  $n$  el índice de refracción del material y  $c$  la velocidad de la luz en el vacío.

La probabilidad de absorción de un cuanto de luz con energía comprendida entre  $\hbar\omega$  y  $\hbar(\omega+d\omega)$  es proporcional a la probabilidad de transición del electrón  $P(\omega)$  y al número de estados cuánticos en la banda de valencia  $N(E')$  en el intervalo de energía entre  $-E_g - E'$  y  $-E_g - E' - dE'$  (ver figura C2), es decir:

$$g(\omega)d\omega = 2P(\omega)N(E')dE' \tag{C7}$$

En donde el factor 2 toma en cuenta las dos direcciones de polarización de la luz. Se puede mostrar que la densidad de estados de la banda de valencia esta dada por:

$$N(E') = \frac{(2m^*_p)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} E'^{1/2} \quad \text{C8}$$

y por lo tanto

$$g(\omega)d\omega = \frac{(2m^*_p)^{3/2}}{\pi^2\hbar^3} P(\omega) E'^{1/2} dE' = \frac{2}{\pi^2} P(\omega) k^2 dk \quad \text{C9}$$

Donde se ha usado la relación  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

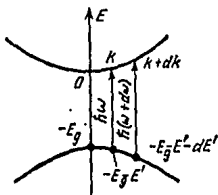


Figura C2 Transiciones directas para un intervalo de energía entre  $\hbar\omega$  y  $\hbar(\omega + d\omega)$  tomado de la referencia 19).

Sustituyendo la ecuación C5 tenemos:

$$g(\omega) = \frac{(2m^*_p)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^2} P(\omega) (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad \text{C10}$$

Por lo tanto:

$$\alpha = \frac{n(2m^*_p)^{3/2}}{c\pi^2\hbar^2} P(\omega) (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad \text{C11}$$

Finalmente se debe tener en cuenta la forma que tiene la probabilidad de transición  $P(\omega)$ , para calcularla se puede usar la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo, una descripción de la cual se puede encontrar en muchos textos de mecánica cuántica.

La teoría de perturbaciones supone que el Hamiltoniano que describe el sistema está dado por:

$$H(t) = H_0 + \lambda W(t) \quad \text{C12}$$

Donde  $W(t)$  es la perturbación que se supone es del mismo orden de magnitud que  $H_0$ , mientras que  $0 < \lambda < 1$ , se supone además que  $W(t) = 0$  para  $t < 0$ , y  $H_0$  es un Hamiltoniano del que se conoce la solución.

Inicialmente  $\{ \varphi_i \}$  son los estados propios de  $H_0$ , la teoría de perturbaciones supone que  $\{ \psi(t) \}$  el estado del sistema se pueden expresar como combinación lineal de  $\{ \varphi_i \}$ , suponiendo que la perturbación actúa por un tiempo finito y que el estado inicial del sistema es  $\{ \varphi_i \}$  la probabilidad de que después de la interacción el sistema se encuentre en el estado  $\{ \varphi_f \}$  está dada por:

$$P_{if}(t) = |\langle \varphi_f | \psi_f(t) \rangle|^2 \quad C13$$

Entonces a primer orden:

$$P_{if}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left( \int_0^t e^{i\omega_{fi}x} W_{fi}(x) dx \right)^2 \quad C14$$

Para el caso en que la perturbación sea de tipo senusoidal se puede mostrar que

$$P_{if}(t) = \frac{|W_{fi}|^2}{4\hbar^2} \left( \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} + \omega)t}}{\omega_{fi} + \omega} + \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}}{\omega_{fi} - \omega} \right)^2 \quad C15$$

En donde se supone que  $W(t) = W \cos \omega t$ ,  $\{ \varphi_i \}$  es el estado inicial y  $\{ \varphi_f \}$  el estado final y  $E_i, E_f$  son los correspondientes valores propios de la energía. La frecuencia  $\omega_{fi}$  está dada por

$$\omega_{fi} = \frac{E_f - E_i}{\hbar} \quad C16$$

En general, la probabilidad de transición es pequeña a menos que uno de los denominadores se aproxime a cero, es decir  $\omega_{fi} \rightarrow \omega$ , en este caso el fenómeno es resonante y se puede aproximar por:

$$P_{if}(t) = \frac{|W_{fi}|^2}{\hbar^2} t^2 \left( \frac{\text{sen}[\{\omega_{fi} - \omega\}t/2]}{\{\{\omega_{fi} - \omega\}t/2\}} \right)^2 \quad C17$$

En presencia de un campo electromagnético el Hamiltoniano de un electrón se puede escribir como:

$$H = \frac{1}{2m} (-i\hbar \nabla - e\mathbf{A})^2 + V(\mathbf{R}) + \phi(\mathbf{r}) \quad C18$$

Donde  $\mathbf{A}$  y  $\phi$  son los potenciales vectorial y escalar de la onda. Las componentes del campo electromagnético están relacionadas con los potenciales a través de (norma de Gauss):

$$\mathbf{E} = -\nabla(\phi) - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad \text{C19}$$

Se puede mostrar que en primera aproximación

$$H = H_0 + \frac{i\hbar e}{m} \mathbf{A} \quad \text{C20}$$

Donde  $H_0$  es el Hamiltoniano del electrón sin perturbación y puede considerarse como el de un electrón que se encuentra en un potencial periódico, por lo tanto las funciones de onda que lo describen son las funciones de Bloch:

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{N^{1/2}} u_i(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad \text{C21}$$

La transición de interés es la de un electrón que se encuentra en el borde superior de la banda de valencia y llega al borde inferior de la banda de conducción. Expresando el potencial vectorial como:

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} A_0 \mathbf{a} [e^{-i(\omega t - \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})} + e^{+i(\omega t - \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})}] \quad \text{C22}$$

Como  $r$  es del orden de magnitud de la celda unitaria y  $\mathbf{k}_0$  es muy pequeño para la radiación empleada, el término  $\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}$  puede despreciarse y:

$$\mathbf{A} \cong A_0 \mathbf{a} \cos(\omega t) \quad \text{C23}$$

Por lo tanto el elemento de matriz está dado por:

$$W_{fi} = \frac{i\hbar A_0}{mN} \int d^3r u_c(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{r}} \mathbf{a} \cdot u_v(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r}}$$

$$W_{fi} = \frac{i\hbar A_0}{mN} \int d^3r u_c(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k}_v - \mathbf{k}_c) \cdot \mathbf{r}} [\mathbf{a} \cdot u_v(\mathbf{r}) + i\mathbf{a} \cdot \mathbf{k}_v u_v(\mathbf{r})]$$

Como  $u$  es una función periódica en la celda unitaria, la integración se puede realizar sobre una de estas celdas y después sumar sobre el número de celdas. Para una transición directa  $\mathbf{k}_v = \mathbf{k}_c$ , por lo tanto:

$$W_{fi} = \frac{i\hbar A_0}{m} \int_{\text{celda}} d^3r u_c(\mathbf{r}) [\mathbf{a} \cdot u_v(\mathbf{r}) + i\mathbf{a} \cdot \mathbf{k}_v u_v(\mathbf{r})] \quad \text{C24}$$

El primer término entre paréntesis representa transiciones dipolares y a menos que sean transiciones prohibidas por la simetría de las funciones de onda involucradas, este término domina el elemento de matriz, por lo que:

$$W_{fi} = \frac{e\hbar A_0}{m} \int_{\text{celda}} d^3r u_c(r) a \cdot u_i(r) = -\frac{eA_0}{2m} a \cdot P_{12}$$

Donde el elemento de la matriz dipolar esta definido por la ultima expresi3n. Para evaluarla se deben conocer las funciones de onda lo cual en general no es sencillo. Para los fines de esta discusi3n es suficiente con saber que en las transiciones dipolares, el elemento de matriz y por lo tanto  $P(\omega)$  no dependen de la frecuencia de la radiaci3n incidente por lo que la expresi3n C11 se puede escribir como:

$$\alpha = A (\hbar\omega - E_g)^{-1/2} \quad C25$$

Donde A es una constante. Si las transiciones dipolares est3n prohibidas por la simetría de las funciones de onda, aun pueden existir transiciones debido a la presencia del segundo termino en el elemento de matriz (ecuaci3n C24), en este caso el coeficiente de absorci3n se expresa como:

$$\alpha = B \frac{(\hbar\omega - E_g)^{3/2}}{\hbar\omega} \quad C26$$

La absorci3n debida a estas transiciones es en general menor que la debida a las transiciones dipolares. En la practica cuando no se sabe si las transiciones dipolares est3n permitidas o no, se usa frecuentemente el ajuste (C25 o C26) que m3s se aproxima a una recta para determinar el valor de  $E_g$ .



---

## BIBLIOGRAFÍA.

1. S. Strite, H. Morkoç. "GaN, AlN and InN: A review". *J. Vac. Sci. Technol. B* 10(4), Jul/Aug 1992, 1237-66.
2. J. S. Morgan, W. A. Bryden, T. J. Kistenmacher, S. A. Ecelberger, T. O. Poehler. "Single-phase aluminum nitride films by dc-magnetron sputtering". *J. Mater. Res.*, Vol. 5, No. 11, Nov 1990.
3. H. T. G. Hentzel, J. M. Harper, J. J. Cuomo. "Synthesis of compound thin films by dual ion beam deposition. I. Experimental approach" y "Synthesis of compound thin films by dual ion beam deposition. II. Properties of aluminum-nitrogen films". *J. Appl. Phys.* 58 (1), Julio 1985, 550-63.
4. S. V. Krishnaswamy, W. A. Hester, J. R. Szedon, M. H. Fracombe. "R. F. magnetron-sputtered AlN films for microwave acoustic resonators". *Thin Solid Films*, 125 (1985) 291-98.
5. A. Cachard, R. Fillit, I. Kadad, J. C. Pommier. "Magnetron sputtering deposited AlN waveguides: effect of the structure on optical properties." *Vacuum*, Vol 41 No 4-6, 1990, 1151-53.
6. Wang Dehuang, Guo Liang, Zhu Suzhen, Zhang Xia, Yu Jinzhong. "Sputtered AlN films for semiconductor lasers". *Thin Solid Films*, 187 (1990) 127-32.
7. Kiuko Tominaga, Hiroshi Imai, Masaki Shirai. "AlN sputtered film properties prepared at low gas pressures by facing target system". *Japanese Journal of Applied Physics*. Vol. 30, No 10, October, 1991 pp 2574-2580.
8. "Handbook of Plasma Processing Technology". Ed S. M. Rosnagel, J. J. Cuomo y W. D. Westwood (1990).
9. W. D. Westwood. "Sputter Deposition Processes". *MRS Bulletin* Diciembre 1988
10. "Thin Film Processes". Ed: John L. Vossen, Werner Kern (1978) Academic Press, Inc.
11. D. Giratá, Y. Rojas, E. Bacca, M. Chacón, W. Lopera, P. Prieto, J. Heiras. "Plasma characterization of a high-pressure d.c-sputtering system used for the "in situ" preparation of high- $T_c$  superconducting thin films". *Solid State Communications*, Vol. 90, No. 9 pp. 539-542, 1994.

---

12. H. V. Boenig. "Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology". Technomic Publishing Co Inc. (1988)

13 Daniel J. Kester and Russell Messier. "Macro-effects of resputtering due to negative ion bombardment of growing thin films". y "Micro-effects of resputtering due to negative ion bombardment of growing thin films" J. Mater. Res., Vol 8, No. 8 Aug 1993. 1928-57.

14. "Handbook Of Thin Film Technology", Leon I Maissel, R. Glang (editores) McGraw-Hill (1970)

15 Dektak IIA "Installation, Operation and Maintenance Manual".

16 User Manual L 117 "Manual Elipsometer".

17 J. C. Alonso, "Dioxido de Silicio depositado por Plasma a partir de una nueva Mezcla de Gases". Tesis Doctoral, UNAM, D. F. México. 1986.

18 A. Beiser, "Conceptos de Fisica moderna". McGraw-Hill. (1988).

19 K. V. Shalimova "Física de los semiconductores". Editorial MIR. (1975)

20 J. S. Blakemore, "Solid State Physics". W.B. Saunders Co. (1969)

21 Leonard C. Feldman, James W. Mayer, "Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis". North-Holland (1986).

22 W. K. Chu, J. W. Mayer, M. A. Nicolet, "Backscattering Spectrometry." Academic Press, (1978).

23 "RUMP manual de uso", El programa RUMP ha sido desarrollado en la Universidad de Cornell.

24 B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction". Addison Wesley Publishing Company, Inc. (1967).

25. J. Tauc " Optical properties of a-Si:H" Editado por Academic Press, Orlando 1984.

26. G. Este y W. D. Westwood "Stress control in reactively sputtered AlN and TiN films" J. Vac. Sci. Technol. A5(4), jul/Aug 1987.

27. Mark A. Lewis and David A. Glocker, Jacob Jorne. "Measurements of secondary electron emission in reactive sputtering of aluminum and titanium nitride". J. Vac. Sci. Technol. A7(3), May/June 1989.

- 
28. Brent C. Bell and David A. Glocker. "Related Langmuir probe measurements of reactive direct-current magnetron plasmas" J. Vac. Sci. Technol. A6(3), May/June 1988.
29. N. Fortier and R. R. Parsons "Evolution of the glow discharge, deposition rate and film conductivity with target erosion using direct current reactive sputtering" J. Vac. Sci. Technol. A4(3) May/June 1986.
30. G. L. Huffman, D. E. Fahnlne, R. Messier and L. J. Piliore. "Stress dependence of reactively sputtered aluminum nitride thin films on sputtering parameters" J. Vac. Sci. Technol. A7(3), May/June 1989.
31. W. M. Yim, E. J. Stofko, P. J. Zazucchi, J. I. Pankove, M. Ettenberg, S. L. Gilbert. "Epitaxially grown AlN and its optical Band gap". J. Appl Phys., Vol. 44, No1, Enero 1973. 292-96.
32. Li Xinjiao, Xu Zechuan, He Zinyou, Cao Huazhe, Su Wuda, Chen Zhongcai, Zhou Feng y Wang Enguang. "On the properties of AlN thin films grown by low temperature reactive R. F. sputtering". Thin Solid Films, 139 (1986) 261-274.