



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Escuela Nacional de Estudios Profesionales

Aragón.



86  
24.

**Propiedades ópticas y electrónicas de películas delgadas  
de nitruro de boro obtenidas por Espurreo Magnetrón.**

TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**Ingeniero Mecánico Electricista.**

PRESENTA:

**Efrén Bernardo Ramírez Solís.**

Asesor: Dr. Juan Manuel Méndez Acevedo.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

Octubre de 1997, México D. F.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**Este trabajo es dedicado:**

*A mis padres y hermanos.*

**En especial para:**

*Silvino Ramirez Solis.*

**Por su apoyo, confianza y paciencia.**

**Agradezco a:**

**Todas las personas que contribuyeron de alguna manera  
en mi formación profesional y logro de este trabajo.**

Al Dr. Juan Manuel Méndez Acevedo por su asesoría y apoyo incondicional.  
A la M. en C. Adriana Gaona Couto por su ayuda en el laboratorio.

Al jurado constituido por:

Ing. Benito Zúñiga Navarrete.  
Ing. Eleazar M. Pineda Díaz.  
Ing. Ángel Mazza' Arias.  
Ing. Fortunato Hernández Cerecedo.

Al IIM-UNAM por el uso de las instalaciones.  
Por la ayuda económica a Conacyt proyecto 1004PA.

# Índice.

	Página
<b>Introducción.</b>	1
<b>Capítulo I.- Antecedentes.</b>	
I.1.- Películas delgadas.	3
I.2.- Aplicaciones de las películas delgadas.	3
I.3.- Técnicas de depósito.	4
I.4.- Propiedades del nitruro de boro.	4
I.5.- Aplicaciones de las películas delgadas de nitruro de boro cúbico.	6
I.6.- Técnicas de depósito utilizadas en la obtención de nitruro de boro cúbico.	6
I.6.1.- Resumen de los trabajos realizados por la técnica de espurreo.	7
I.7.- Referencias.	14
<b>Capítulo II.- Técnica de depósito Espurreo Magnetron. Condiciones de depósito.</b>	
II.1.- Plasma.	17
II.1.1.- Ventajas del uso de plasmas.	18
II.2.- Técnica de espurreo.	18

II.2.1.- Espurreo por voltaje directo.	19
II.2.2.- Espurreo magnetrón.	20
II.2.3.- Espurreo reactivo	21
II.2.4.- Espurreo por radiofrecuencia.	22
II.3.- Sistema de depósito utilizado.	24
II.4.- Importancia de la limpieza del sustrato.	25
II.5.- Proceso de crecimiento de películas delgadas.	25
II.6.- Descripción del equipo de laboratorio.	27
II.6.1.- Operación del equipo de laboratorio.	28
II.7.- Condiciones de depósito.	30
II.7.1.- Utilizando sustratos de silicio	30
II.7.2.- Utilizando sustratos de acero y aluminio.	33
II.7.3.- Utilizando sustratos de cuarzo.	33
II.8.- Referencias.	35

### **Capítulo III.- Técnicas de caracterización y resultados obtenidos.**

III.1.- Teoría de Elipsometría.	37
III.1.1.- Especificaciones técnicas del equipo de elipsometría.	39
III.2.- Origen del espectro molecular.	40
III.3 - Aplicación de la absorción infrarroja en el análisis de materiales.	42
III.3.1.- Teoría de espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).	42
III.3.2.- Especificaciones técnicas del espectrofotómetro de infrarrojo por Transformada de Fourier.	44

III.4.-	Fundamentos de espectroscopia de reflectancia infrarroja polarizada.	44
III.5.-	Espectroscopia ultravioleta/visible (UV).	45
III.5.1	Especificaciones técnicas del espectrofotómetro de ultravioleta/visible.	47
III.6.-	Teoría de difracción de rayos X.	47
III.6.1.-	Especificaciones técnicas del difractómetro de rayos X.	49
III.7.-	Resultados obtenidos.	49
III.7.1.-	Resultados de elipsometría.	50
III.7.2.-	Resultados obtenidos de FTIR.	50
III.7.3.-	Espectros obtenidos de reflectancia infrarroja polarizada.	51
III.7.4.-	Resultados de difracción de rayos X.	51
III.7.5.-	Mediciones de resistividad.	52
III.7.6 -	Espectros de emisión óptica obtenidos.	52
III.7.7.-	Resultados obtenidos con espectroscopia ultravioleta/visible (UV).	53
III.8.-	Referencias	65
 <b>Capítulo IV.- Conclusiones y trabajo a futuro.</b>		
IV.1.-	Discusión de resultados.	67
IV.2.-	Conclusiones.	69
IV.3.-	Trabajo a futuro.	71
IV.4.-	Referencias.	78

## **Introducción:**

En las últimas décadas se ha incrementado grandemente el uso industrial de materiales semiconductores lo cual ha estimulado fuertemente tanto el trabajo experimental, diversificando las técnicas de depósito, como teórico sobre la síntesis de dichos materiales, pasando del estudio de semiconductores elementales al de semiconductores compuestos, los cuales son tecnológicamente mucho más difíciles de obtener, pero cuyas propiedades permiten explorar nuevos campos de aplicación

Las propiedades del nitruro de boro hacen de este, un material con potenciales aplicaciones en el área mecánica, óptica, electrónica e incluso en biotecnología. Lo que ha despertado gran interés en el mundo, intentando sintetizarlo por diversas técnicas

En este marco surge el interés de realizar este trabajo en donde, se investigan las condiciones óptimas de crecimiento de películas delgadas de nitruro de boro fase cúbica por el método de Espurreo Magnetrón, además caracterizar sus propiedades ópticas y eléctricas por las técnicas comúnmente usadas

Este trabajo se realizó en las instalaciones del grupo de Semiconductores de Brecha Grande del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Se llevaron a cabo los depósitos sobre obleas de silicio orientación (100), cuarzo, acero y aluminio, variando las condiciones de preparación como son Presión, razón de flujo de gases, potencia del plasma, temperatura de depósito y voltaje de polarización. Las técnicas de caracterización empleadas fueron Espectroscopia infrarroja que permite detectar los modos vibracionales correspondientes tanto a la estructura cúbica (dura) como hexagonal (suave) Elipsometría con la cual se obtiene el espesor e índice de refracción que está íntimamente ligado a la estequiometría del material, para una razón B/N igual a 1 se espera un índice de 2.11. Difracción de rayos X para identificar las estructuras presentes así como el tamaño de grano de estas. Espectroscopia ultravioleta para cuantificar la energía de la brecha óptica (E<sub>g</sub>), y mediciones de resistividad

La estructura de esta tesis es como sigue, en el capítulo 1 se da un resumen de la literatura reportada sobre las propiedades y de depósito de este material mediante la técnica de espurreo

El capítulo 2 describe las técnicas empleadas para estimar las propiedades ópticas y eléctricas de las películas obtenidas



**En el capítulo 3 se presentan los resultados obtenidos por las técnicas de medición mencionadas anteriormente.**

**En el capítulo 4 se discuten los resultados y se dan algunas propuestas para mejorarlos.**

## Antecedentes.

Las películas delgadas en la actualidad se utilizan para estudiar las propiedades de los materiales, reducir las dimensiones de los sistemas electrónicos así como aumentar la vida media de las herramientas

### 1.1.- Películas delgadas.

Las películas delgadas sólidas son fabricadas por el depósito de átomos individuales sobre un sustrato, sus espesores son típicamente menores de algunas micras. Cuando se deposita un material sobre un sustrato del mismo material se denomina homoepitaxia y cuando es sobre otro tipo de material se llama heteroepitaxia.

Estas películas exhiben las siguientes características especiales:

- 1.- Propiedades del material únicas resultado de los procesos de crecimiento atómico.
- 2.- Efectos de tamaño, incluyendo efectos de tipo cuántico dados por el espesor, orientación cristalina y aspectos multicapa.

Los materiales en bulto son generalmente sintetizados a partir de polvos utilizados como fuente del material, el tamaño de las partículas del polvo son del orden de 1  $\mu\text{m}$  de diámetro; las películas delgadas son sintetizadas de átomos o pequeños grupos de átomos. Se debe considerar también que debido al tipo de estructura acompañada por efectos cuánticos, estas películas pueden mostrar diferentes características en términos de propiedades ópticas, magnéticas, transporte de portadores, esfuerzos mecánicos, etc. que los materiales en bulto

### 1.2.- Aplicaciones de las películas delgadas.

El impacto de la ciencia y tecnología de películas delgadas en la vida moderna [1] es inmenso. Las películas delgadas son comúnmente utilizadas en muchos aspectos tanto de la

vida diaria como de aplicaciones sofisticadas. Las más importantes aplicaciones se hallan en la industria electrónica. Entre las cuales se pueden mencionar las siguientes.

Transistores de películas delgadas (TFT) de CdS y silicio amorfo (a-Si).  
Celdas solares de a-Si.  
Televisores de cristal líquido con TFT de a-Si.  
Sensores de alta temperatura con SiC.  
Cabezas magnéticas de computadora y para grabar video.  
Resistencias de alta precisión.  
Discos ópticos, entre otros

Uno de los mayores retos que se tienen en la tecnología de recubrimientos, es encontrar nuevos materiales para usarse en condiciones más restringidas. Las películas delgadas se pueden utilizar como recubrimientos en equipos metal/mecánicos cuando las propiedades de los materiales de estos equipos no son compatibles con las condiciones que prevalecen en el ambiente de operación. Los recubrimientos deben ser capaces de operar en condiciones tan críticas como las que prevalecen en turbinas y sistemas de propulsión, en los campos de tecnología aeroespacial, reactores nucleares, etc

### **1.3.- Técnicas de depósito.**

Las técnicas de depósito se pueden clasificar en 2 áreas principalmente que son.

- a).- Depósito químico de vapor (chemical vapour deposition CVD) en donde se forma la película sobre un sustrato caliente a partir de la descomposición térmica en condiciones de gases, y
- b).- Depósito físico de vapor (physical vapour deposition PVD) el cual consiste de un reactor que contiene una fuente (material a depositar) y un sustrato sobre el cual ocurre la condensación del material que da como resultado la película depositada. Existen variaciones por ejemplo en la atmósfera con la presencia de un gas inerte, en el método de calentamiento de la fuente y la posibilidad de aplicar polarización y/o temperatura a los sustratos, lo anterior hace surgir la clasificación de tres técnicas de depósito: Evaporación, chapeado iónico y espurreo entre otras, que en turno determinan las características y tasa de depósito de las películas

### **1.4.- Propiedades del nitruro de boro**

El desarrollo de nuevos materiales en los años recientes ha sido vertiginoso, en particular los llamados materiales ultraduros han incluido nuevos compuestos con microestructuras distintas entre estos materiales esta el nitruro de boro con tamaños de grano que van de algunos nanómetros a micras.

El nitruro de boro es un compuesto del grupo III-V que no se encuentra en la naturaleza [2] por lo que únicamente se puede sintetizar artificialmente. Como el carbón, tiene cuatro formas estructurales: cúbica (c-BN), hexagonal (h-BN), wurtzita (w-BN) y amorfa (a-BN). De las cuales la de mayor interés científico y tecnológico es la fase cúbica debido a que dicha fase constituye el segundo material más duro sobre la tierra, después del diamante; también es uno de los mejores conductores de calor. Por el tipo de enlace y estructura tetraédrica dispuesta por enlaces híbridos  $sp^3$ , es muy semejante al diamante en varias de sus características como se puede ver en la tabla 1, sin embargo, posee algunas ventajas sobre éste que lo hacen sumamente atractivo para aplicaciones en el área de abrasivos para procesos de corte y maquinado, es más resistente a la oxidación a temperaturas elevadas y es menos soluble en aleaciones ferrosas (la mayoría de los materiales maquinados en el mundo son ferrosos), y especialmente, a diferencia del diamante puede ser impurificado tipo-p (con berilio) y tipo-n (con silicio) lo que permite grandes aplicaciones en dispositivos electrónicos.

PROPIEDADES	c-BN	DIAMANTE
<b>Estructurales</b>		
Parámetro de red ( $\text{\AA}$ )	$a = 3.615$	$a = 3.567$
Distancia interatómica ( $\text{\AA}$ )	$d = 1.57$	$d = 1.54$
Densidad ( $\mu\text{g cm}^{-3}$ )	3.48	3.52
<b>Químicas</b>		
Elementos dopantes	Tipo n (Be) y tipo p (Si)	Tipo p (B,N)
<b>Mecánicas</b>		
Dureza ( $\text{Kg/mm}^2$ )	4500	9000
<b>Térmicas</b>		
Conductividad ( $\text{W/cm K}$ ) a $25^\circ\text{C}$	8 (poli cristal), 13 (calculado)	20
Expansión ( $1/^\circ\text{C}) \times 10^{-6}$	4.8	3.5
Estabilidad térmica	No es atacado por Ni, Fe durante el maquinado	Reacciona con Fe y Ni a altas temperaturas
Estabilidad vs oxidación ( $^\circ\text{C}$ )	1200	600
<b>Ópticas</b>		
Índice de refracción (5893 $\text{\AA}$ )	2.117	2.417
Ancho de banda (eV)	6	5.47
<b>Eléctricas</b>		
Resistividad ( $\Omega\text{ cm}$ )	$10^{10}$	$10^{10}$

Nota: El c-BN no es atacado por Fe y/o Ni durante el maquinado

Tabla 1.1 Propiedades fisicoquímicas de c-BN y Diamante.

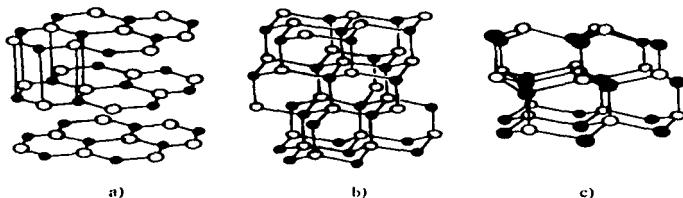


Figura I.1.- Estructura cristalina del BN [3]. a) hexagonal, b) cúbica y c) wurzita

### **I.5.- Aplicaciones de las películas delgadas de c-BN**

Algunas de las aplicaciones son las siguientes.

Películas aislantes de alta calidad para dispositivos de altas frecuencias.

Capacitores de películas delgadas de alta temperatura.

Capa aislante delgada para incrementar la estabilidad de los transistores de efecto de campo y túnel en estructuras metal-aislante-metal.

Sustratos transparentes para máscaras de litografía de rayos X.

Aislante en diodos de memoria metal-aislante-semiconductor para controlar las características capacitancia-voltaje.

Dispositivos de microondas de alta potencia y optoelectrónicos.

Protectores de detectores solares fuera de la atmósfera.

Recubrimiento de herramientas por su resistencia a la corrosión y al desgaste.

### **I.6.- Técnicas de depósito utilizadas en la obtención de c-BN.**

El depósito químico y físico de vapor (CVD y PVD respectivamente) de películas delgadas de BN es una alternativa de menor costo que las técnicas de síntesis a alta presión y temperatura [4]. Muchos de los estudios experimentales recientes se han dirigido hacia el crecimiento de películas delgadas de c-BN por métodos PVD.

Las películas de c-BN reportadas en la literatura obtenidas por depósito físico de vapor, pueden clasificarse de acuerdo al método de crecimiento. Los cuales pueden resumirse en:

- 1.- Espurreo.
- 2.- Evaporación reactiva activada/Chapeado iónico.
- 3.- Deposito asistido por luz de iones.
- 4 - Deposito por láser pulsante, y.
- 5.- Métodos nuevos de depósito de películas de c-BN

### **1.6.1.- Resumen de los trabajos realizados por la técnica de espurreo.**

Dado que la técnica de interés en este caso es la de espurreo se presenta un resumen, de lo que se ha reportado a este respecto. En los reportes publicados de nitruro de boro depositado por espurreo [5], en la mayoría de los casos se usó como blanco polvo comprimido de nitruro de boro.

De los primeros reportes Davidse y Maissel [6] demostraron que blancos dieléctricos pueden ser espurreados utilizando excitación de rf dando al depósito de BN como ejemplo. Noreika y Francome [7] crecieron BN y boro-nitruro de aluminio sobre silicio y silicato fundido, sin temperatura y con temperatura de 900 °C y estudiaron el comportamiento óptico de las películas en el rango ultravioleta-visible Wiggins et al [8] estudiaron el efecto de la composición del plasma sobre la composición química de las películas, orden de corte alcance, comportamiento óptico en el rango ultravioleta-visible-infrarrojo del BN crecido sobre silicio sin calentamiento, vidrio y zafiro Rother y Weissmantel [9] discuten la microcristalinidad del BN crecido sobre sílica fundida a una temperatura sin especificar

Goranchev et al. [10] depositaron películas de BN por espurreo sobre varios tipos de sustratos (silicio, zafiro, vidrio y carbón) polarizados por rf, investigaron los esfuerzos en el BN depositado sobre Si a una temperatura sin especificar en función de la presión total del gas y el tipo de gas inerte utilizado (Argón y Kriptón) en combinación con nitrógeno. Los esfuerzos de compresión encontrados en las películas son más grandes para películas espurreadas tanto en argón como en kriptón con presiones entre 1 y 2 Pa. Ellos no reportan correlación entre la incorporación de argón y kriptón con el esfuerzo en la película. Las películas aparentemente consistieron de c-BN y cierta cantidad de h-BN aunque la información específica de cada película no se proporcionó para comparar con las mediciones de los esfuerzos.

Siedel et al. [11], espurrearon un blanco de h-BN y encontraron al espurrear en argón puro que se producen películas deficientes en nitrógeno. Las películas depositadas sin polarización de sustrato fueron posiblemente amorfas o nanocristalinas, mientras que aquellas depositadas con polarización de sustrato presentaron un alto contenido de cristalitas de c-BN apareadas. También investigaron el efecto de la polarización del sustrato y composición del plasma sobre el contenido de fase (hexagonal o cúbica) de BN depositado sobre sustratos de carbón, silicio y tantalio, sin temperatura y a 350 °C. Aita [12] modeló el comportamiento óptico en la vecindad del borde fundamental de absorción óptica del BN sintetizado por Wiggins et al. [8].

Mieno y Yoshida [13] espurrearon un blanco de h-BN en atmósferas de nitrógeno puro y argón puro. Su sistema de depósito consistió de un equipo de espurreo por rf con un campo magnético aplicado externamente. Las películas espurreadas en ambiente de nitrógeno fueron w-BN independientemente de la polarización del sustrato, mientras que en argón se observó un umbral en la polarización del sustrato para la formación de películas de c-BN. En el segundo caso aumentó tanto la temperatura del sustrato de silicio como el contenido de c-BN en las películas con el incremento de la polarización del sustrato. El microscopio electrónico de transmisión (TEM) reveló una película formada por granos de c-BN y h-BN del orden de 100 nm para la fase cúbica y de 10 nm para la fase hexagonal, los cuales presuntamente se hallan en dos capas distintas de la película. En la Figura 1.2 se puede observar la evolución de la composición de las películas al variar la potencia de rf y el gas espurreante.

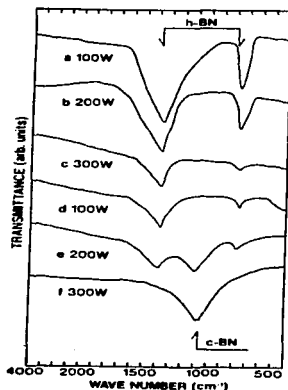


Figura 1.1.- Se muestra el efecto de la potencia de radiofrecuencia y gas del plasma en la fase cúbica (a, b, c: descarga de nitrógeno puro, d, e, f: descarga de argón puro). Los valores de la potencia están anexados en la figura

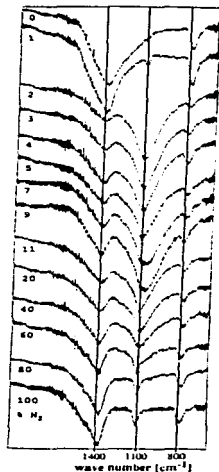


Figura 1.2.- Espectro de transmisión de infrarrojo de las películas depositadas con diferentes flujos de nitrógeno (0-100 %). Los valores correspondientes están anotados en el diagrama. Los otros parámetros del proceso se mantuvieron constantes: Potencia de radiofrecuencia = 1000 watts, voltaje de polarización del sustrato = - 400 volts, tiempo de depósito = 60 min., presión del gas = 2.7 Pa.

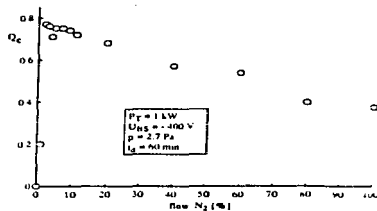


Figura 1.3.- Contenido de fase cúbica (Qc) en función del flujo de nitrógeno.

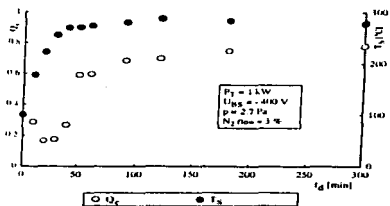


Figura 1.4.- Contenido de fase cúbica y temperatura de sustrato en función del tiempo de depósito.



En un artículo posterior, Mieno y Yoshida [14] reportaron que el umbral de la polarización del sustrato disminuyó al aumentar la presión del gas. Una micrografía obtenida por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) mostró que los granos de c-BN estaban en pares, y que a cada uno de los granos los rodea una capa de 1 nm de espesor de h-BN, identificado por el espaciamiento de 0.35 nm de los planos basales de h-BN o t-BN. Para explicar el hecho de que el exceso de nitrógeno en la cámara inhibe la formación de c-BN los autores proponen que el nitrógeno adsorbido en la superficie de la película sirve como absorbente de energía que reduce los efectos del bombardeo iónico del argón.

Bewilogua et al [15] realizaron un experimento similar utilizando un sistema de espurreo por rf que incluye un electroimán debajo del blanco de h-BN. Se obtuvieron únicamente películas de h-BN cuando no se aplicó campo magnético. A diferencia de los experimentos previos, no se obtuvieron películas de c-BN con espurreo en ambiente de argón puro. Además estas películas fueron deficientes en nitrógeno. Para películas espurradas con una mezcla de nitrógeno y argón, se presentó el pico de fase cúbica para una razón de flujo de nitrógeno entre 0.03 y 0.1 (Figura 1.2), mientras que películas depositadas en atmósfera de nitrógeno puro tuvieron solamente c-BN (Figura 1.3). En la figura 1.4 se muestra la dependencia de la fase cúbica con la temperatura de sustrato y tiempo de depósito. Los autores consideran que el nitrógeno fue necesario en el gas espurreante para compensar la ligera deficiencia de nitrógeno en el blanco (B/N=1.02). Los esfuerzos encontrados en la película se correlacionaron con el contenido de argón y no con el contenido de c-BN. Las imágenes de fuerza atómica revelaron que las superficies de las películas son lisas, sin indicio de cristalitas.

Kikkawa et. al [16] espurrearon por rf un blanco de h-BN sin polarización del sustrato de vidrio y obtuvieron películas que posiblemente contengan c-BN. Observaron que colocando polvo de c-BN sobre el sustrato no tiene ningún efecto en la formación de c-BN.

Gissler et. al [17, 18] depositaron películas de BN por espurreo reactivo tipo magnetrón por radiofrecuencia en atmósfera de argón-nitrógeno sobre sustratos de silicio, vidrio y acero. Para investigar la influencia del voltaje de polarización del sustrato sobre las películas, se realizaron depósitos variando este a 0, 20, 50 y 100 v, con temperaturas de 100 y 500 °C (Figura 1.5). También muestran los resultados de la estimación de c-BN en las películas sintetizadas variando el voltaje de polarización del sustrato a 50 y 500 °C, las curvas muestran una concentración máxima de 70 y 80 % alrededor de 30 v (Figura 1.6).

Rickerby et. al [19] usaron espurreo magnetrón por rf en atmósferas de argón y nitrógeno para depositar películas c-BN sobre sustratos de acero. Sus películas fueron descritas como nanocristalinas, consistiendo de cristales de c-BN 10 a 15 nm y cristales menores de 4 nm de h-BN. Las cantidades relativas de c-BN y h-BN se encontró que son dependientes de la polarización del sustrato. En la figura 1.7 se presenta un espectro de difracción de rayos X.

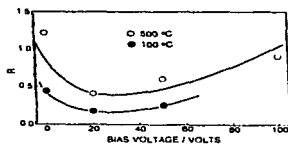


Figura 1.5.- Cantidad relativa (R) de c-BN/h-BN en función del voltaje de polarización del sustrato.

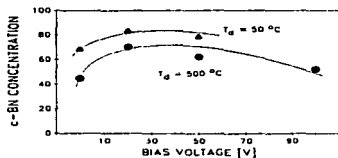


Figura 1.6.- Concentración de c-BN en función del voltaje de polarización.

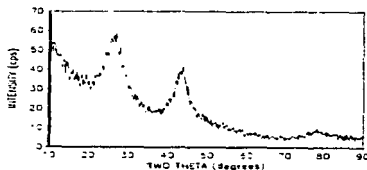


Figura 1.7.- Trazo de un difractómetro de r-X en una película de BN de 15 μm de espesor sobre un sustrato de acero.

Como se puede apreciar de lo anterior, la caracterización por espectroscopia de absorción infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) así como por difracción de rayos X se utiliza comúnmente, esto se debe principalmente a su simplicidad.

La presencia de enlaces híbridos  $sp^2$  y  $sp^3$  en películas delgadas de BN se puede detectar por FTIR. El nitruro de boro hexagonal tiene dos modos activos en infrarrojo, estos corresponden a las absorciones de  $1387$  y  $787\text{ cm}^{-1}$ . El nitruro de boro cúbico tiene un modo activo de estiramiento en el infrarrojo, el cual está aproximadamente en  $1050\text{ cm}^{-1}$ . La forma de estimar la fracción de fase cúbica en una película a partir de su espectro de absorción es como sigue.

Se miden los picos de absorción como se muestra en la figura 1.8, y se hace el cociente:

$$\% \text{ c-BN} = (I_{1050} / (I_{1050} + I_{1387})) * 100$$

Con lo cual se puede detectar rápidamente la presencia de la fase cúbica.

Para la difracción de rayos X el procedimiento de análisis consiste en comparar el difractograma obtenido con los patrones de referencia agrupados en el archivo de datos de difracción de polvos de la ASTM (American Society for Testing Materials).

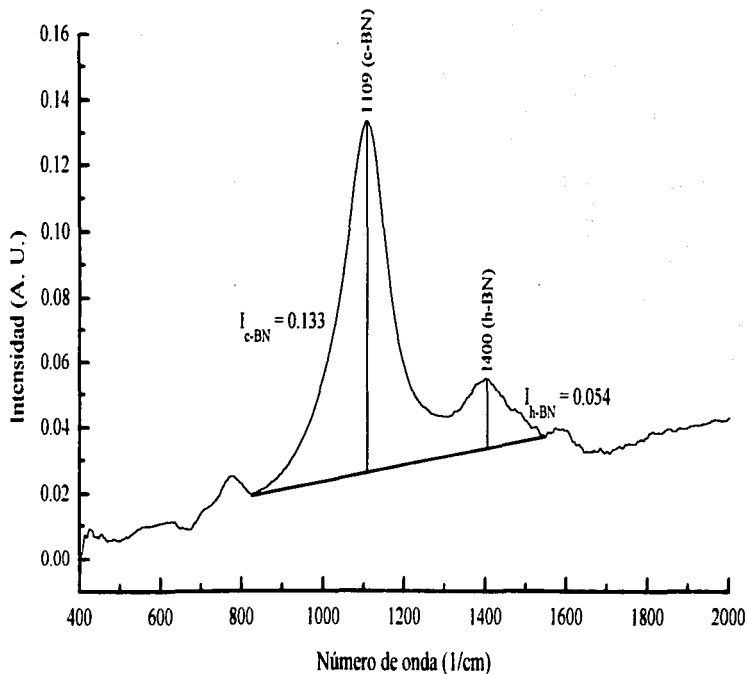


Figura 1.8.- Espectro de absorción infrarroja típico de una película de BN con fases cúbica y hexagonal sobre un sustrato de silicio.

**I.7.- Referencias.**

- [1].- **Matacotta, G. Ottaviani.**  
**Science and Technology of Thin Films.**  
 Editorial World Scientific, Singapore, 1995.
- [2].- **D. S. Zhou, C. L. Chen, T. E. Mitchell.**  
**Thin films of cubic boron nitride on silicon.**  
**Philosophical Magazine Letters, 1995, Vol. 72, No. 3, P. 163.**
- [3].- **D. R. Mckenzie, W. G. Sainty y D. Green.**  
**The microstructure of boron nitride thin films.**  
**Materials Science Forum, Vols. 54 & 55, 1990, P 193.**
- [4].- **Matacotta, G. Ottaviani.**  
**Science and Technology of Thin Films.**  
 Editorial World Scientific, Singapore, 1995.
- [5].- **C. R. Aita.**  
**Sputter deposited boron nitride: a review.**  
**Materials Science Forum, Vols 54 y 55, 1990, P. 1**
- [6].- **Davidse, P. D. and Maissel, L. I.**  
**J. Appl. Phys.**  
**1966, 37, 574.**
- [7].- **Noreika, A. J. And Francanbe, M. H.**  
**J. Vac. Sci. Technol.**  
**1966, 6, 722.**
- [8].- **Wiggins, M. D. Aita, C. R., and Hickernell, F. S.**  
**J. Vac. Sci. Technol, A.**  
**1984, 2, 322.**
- [9].- **Rother, B. and Weissmantel, C.**  
**Phy. Stat. Sol (a)**  
**1985, 87, K119**
- [10].- **Goranchev, B., Schmidt, K., and Reichelt, K.**  
**Thin Solid Films.**  
**1987, 149, L77.**

- [11]- Siedel, K. H Reichelt, K. Schaal, W., and Dimigen, H.  
Thin Solid Films.  
1987, 151, 243.
- [12]- Aita, C R.  
J. Appl. Phys  
1989, 66, xxx, in press.
- [13]- M. Mieno and T. Yoshida  
Jpn. J. Appl. Phys  
29 (1990) L 1175.
- [14]- M. Mieno and T. Yoshida.  
Surf. Coat. Technol  
.52 (1992)87.
- [15]- K. Bewilogua, et al.  
Diamond Relat. Mater  
2(1993)1206.
- [16]- S. Kikkawa, et al.  
Nucl Instrum Methods.  
B59/60(1991)341.
- [17]- W. Gissler, et al.  
Thin Solid Films.  
199 (1991)113.
- [18]- W. Gissler, et al.  
Mater. Sci. and Engr.  
A139(1991) 284.
- [19]- D. G. Rickerby, et al.  
Thin Solid Films.  
209(1992)155.

# Técnica de depósito Espurreo Magnetrón. Condiciones de depósito.

El espurreo catódico ha sido usado ampliamente en la industria microelectrónica para la producción de circuitos integrados de silicio: Históricamente, el espurreo catódico fue observado desde 1800, pero se desarrolló rápidamente en los últimos 20 años para aplicaciones electrónicas y revestimientos metalúrgicos.

### II.1.- Plasma.

Un plasma [1] es un gas constituido por especies neutras y cargadas, incluyendo todas o algunas de las siguientes partículas: electrones, iones positivos, iones negativos, átomos y moléculas. En promedio un plasma es eléctricamente neutro, debido a que cualquier carga neta origina un campo eléctrico el cual desplaza carga de signo opuesto para eliminar el desequilibrio. En consecuencia, la densidad de electrones más la densidad de iones negativos debe ser igual a la densidad de iones cargados positivamente. Un importante parámetro del plasma es el grado de ionización, el cual es la fracción de las especies neutras originales (átomos y/o moléculas) que han sido ionizadas. Los plasmas con un grado de ionización mucho menor que la unidad son llamados debilmente ionizados; la presencia de una población relativamente grande de especies neutras serán las que dominen el comportamiento de este tipo de plasma. En un plasma totalmente ionizado el grado de ionización es aproximadamente la unidad y las partículas neutras prácticamente no influyen.

Para formar y mantener un plasma se requiere una fuente de energía que produzca la ionización necesaria; en estado estacionario la velocidad de ionización debe equilibrar la pérdida de iones y electrones del volumen del plasma ya sea por recombinación o difusión y convección hacia las fronteras del sistema. Los plasmas aquí se considerarán originados y mantenidos por campos eléctricos debido al enfoque que se les dará, aún cuando también pueden ser producidos (por ejemplo estrellas) por altas temperaturas. Pueden ser obtenidos tanto por fuentes de corriente directa (DC) o corriente alterna (AC), las frecuencias típicas de excitación de AC son de 100 KHz, en el límite inferior del espectro, 13.56 Mhz en radio frecuencia (rf) y 2.45 Ghz en la región de microondas.

### II.1.1.- Ventajas del uso de plasmas.

El uso extensivo de plasmas para el depósito de películas delgadas surge de dos características principalmente: en primer lugar los plasmas son capaces de generar eficientemente especies químicamente activas; la generación de especies químicamente activas en un plasma es iniciado por el bombardeo de moléculas y átomos por electrones que tienen suficiente energía para romper los enlaces químicos. Los productos del proceso de bombardeo electrónico, los cuales incluyen iones y radicales pueden experimentar reacciones, frecuentemente a altas velocidades para formar nuevas especies reactivas químicamente. La segunda característica que hace útiles a las descargas de plasma es que son capaces de generar iones y los acelera a energías de 50-1000 eV en la vecindad del sustrato de depósito.

### II.2.- Técnica de espurteo.

Las técnicas de procesado de películas delgadas basadas en plasma se han desarrollado rápidamente en las 2 últimas décadas[2].

Los procesos tecnológicos del plasma son muy diversos, desde una simple descarga de corriente directa (CD) como se mencionó, hasta los complicados plasmas electrónicos de resonancia ciclotrónica (electron cyclotron resonance -ECR-) diseñados para procesar una sola oblea; y además pueden operar sin procesos químicos en atmósfera de gas inerte, o bien pueden modificarse a sistemas reactivos, en donde una superficie puede ser atacada químicamente o en su caso depositarse una película de un compuesto específico.

La evaporación fue el primer método utilizado para depositar metales en microelectrónica, sin embargo, al depositar materiales binarios sus elementos constituyentes se evaporaban independientemente, ya que sus velocidades de evaporación individuales son proporcionales a sus respectivas presiones de vapor y a la temperatura de sustrato, por lo que se dificulta realizar crecimientos con este tipo de materiales.

La situación para el espurteo (figura 2.1) es bastante diferente porque el proceso responsable de expulsar los átomos del material fuente es la transferencia de momentum, es por eso que el mecanismo de espurteo es claramente ventajoso para el sintetizado de compuestos. No obstante se debe hacer énfasis en 2 puntos:

Primero: El mecanismo de espurteo únicamente es responsable de producir la razón de flujo correcto pero otros efectos sobre el blanco podrían modificar esta razón, esto es, si la temperatura del blanco es muy alta ocurrirá difusión lo cual altera la composición superficial haciendo que el flujo espurteado tenga diferente composición a la del blanco.

Segundo: Se requiere un blanco que sea homogéneo y no simplemente una mezcla de 2 componentes. Blancos constituidos de polvo no satisfacen este requerimiento aunque algunas veces sean usados; si el blanco usado para el depósito contiene granos (aun cuando



sean extremadamente pequeños, del orden de 5 nm) el mecanismo de espurreo no se aplica debido a que el proceso se desarrolla con granos individuales más que de átomos homogéneamente mezclados.

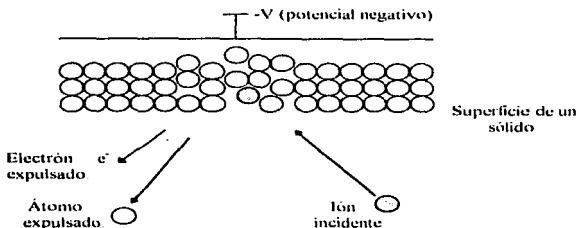


Figura 2.1.- Mecanismo de espurreo.

El proceso básico de espurreo en esencia es muy simple aunque los sistemas prácticos actualmente sean muy complejos. Un plasma es generado por la aplicación tanto de potencia de CD como de radio frecuencia (rf) en un sistema cuya geometría sea adecuada; el blanco se polariza para acelerar los iones del gas espurreante y choquen contra él, en este momento muchos sistemas emplean un arreglo de blanco magnetrón, es decir, utilizan un campo magnético para confinar los electrones y generar iones a unos pocos milímetros de la superficie del blanco, además es posible agregar algún gas para reaccionar con el blanco en presencia del plasma con el fin de sintetizar materiales complejos.

### II.2.1.- Espurreo por voltaje directo (DC).

Entre los procesos de espurreo el modelo más simple es el sistema de espurreo DC Figura 2.2.

El sistema de espurreo por DC está compuesto de un par de electrodos planos. Uno de los electrodos es el cátodo y el otro el ánodo. La superficie frontal del cátodo se cubre con el material a depositar. El sustrato se ubica en el ánodo. La cámara de espurreo se llena con el gas espurreante (típicamente Ar a 0.1 T). La descarga luminosa (plasma) se mantiene por la aplicación de un voltaje  $V$  de DC entre los electrodos. Los iones ( $Ar^+$ ) generados en el plasma se aceleran con una energía cinética  $E_C = (1/2)(m_{ION} \cdot V^2)$  hacia el cátodo golpeándolo y desprendiendo átomos entre otras partículas como se observa en la Figura

2.1, las cuales llegan al ánodo cubriéndolo, y dando origen al depósito de la película delgada sobre el sustrato. En el sistema de depósito por espurreo DC el blanco es un metal, por lo tanto el plasma se mantiene entre dos electrodos metálicos. El momentum con el cual llegan los iones a la superficie del blanco esta dado por:

$$P = (2 \cdot m_{\text{ión}} \cdot E_c)^{1/2}$$

Donde; m: masa del ión,  $E_c$ : energía cinética del ión.

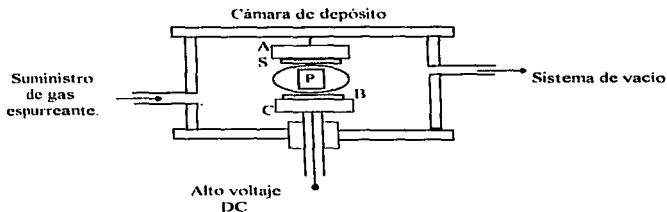


Figura 2.2.- Sistema de depósito de espurreo A: ánodo, C: cátodo, B: blanco, S: sustrato, P: plasma.

### II.2.2.- Espurreo magnetrón.

En un sistema de espurreo magnetrón, un campo magnético se superpone sobre el cátodo y el plasma, el cual es paralelo a la superficie del cátodo. Los electrones en la descarga luminosa muestran un movimiento cicloidal y el centro de la órbita va en dirección  $E \times B$  con una velocidad  $E/B$ , donde E y B son el campo eléctrico en la descarga luminosa y el campo magnético transversal respectivamente. El campo magnético está orientado de manera que la dirección de las trayectorias de los electrones formen un lazo cerrado. Este efecto de atrapamiento de electrones incrementa la velocidad de colisiones con las moléculas del gas espurreante. Esto nos permite reducir la presión del gas espurreante tan baja como  $10^{-3}$  T (10 mT). En el sistema de espurreo magnetrón, el campo magnético aumenta la densidad del plasma lo cual permite incrementar la densidad de corriente en el cátodo (blanco), provocando un aumento real de la velocidad de espurreo del blanco. Debido a la baja presión de trabajo del gas, las partículas espurreadas atraviesan la región del plasma sin colisiones, lo cual resulta en una velocidad de depósito superior a los sistemas de alta presión de depósito.

Como se puede ver en la figura 2.3, el campo magnético no es estrictamente paralelo en toda la superficie del cátodo. En particular, el área cercana al centro y perímetro del cátodo tiene una componente perpendicular del campo magnético a la superficie del cátodo. Estas regiones que tienen una componente del campo magnético perpendicular están caracterizadas por una densidad de plasma significativamente menor, lo cual origina una reducción en el bombardeo electrónico. La más alta densidad iónica ocurre en la región del cátodo donde el campo magnético es paralelo a la superficie; estas áreas están sujetas al mayor bombardeo iónico por lo que la velocidad de espurreo no es uniforme en toda la superficie del blanco. La velocidad de espurreo es máxima justo bajo la trayectoria de arrastre  $E \times B$ , y es mínima tanto en el borde como en la región central del cátodo.

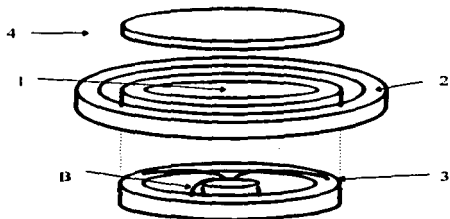


Figura 2.3.- Esquema simple de un magnetrón circular planar. 1.- Blanco, 2.- Ánodo, 3.- Magneto (proporciona el campo magnético en la superficie del blanco), 4.- Sustrato. En condiciones de operación el magneto se coloca atrás del blanco, B.- Líneas de campo magnético.

### II.2.3.- Espurreo reactivo.

Con el espurreo reactivo, se pueden depositar una variedad de materiales elementales así como de compuestos a partir de cualquier tipo de fuente mediante la participación de especies reactivas.

En algunos casos, estos compuestos son difíciles o imposibles de formar por otros medios, particularmente a bajas temperaturas de sustrato. Los procesos de espurreo reactivo pueden ser muy complejos al involucrar los procesos de espurreo tales como transporte de las especies espurreadas y gas reactivo, la cinética de crecimiento de las películas, interacciones

químicas en el blanco y en la superficie de la película. Todos ellos influyen en las propiedades de la película obtenida.

#### II.2.4.- Esputreo por radiofrecuencia.

Para que el plasma DC pueda mantenerse requiere de un flujo de corriente, lo cual representa una limitante debido a que excluye el uso de materiales aislantes como blancos a esputrear, sustratos o bien depósito de películas de este tipo, ya que las propiedades eléctricas de los aislantes no permiten la conducción de corriente DC.

Este problema se soluciona utilizando una fuente de AC. Al colocar material aislante en los electrodos, en el primer medio ciclo la corriente fluye (en el plasma) en un sentido hasta que origina una carga neta en el aislante, para el siguiente medio ciclo el aislante se descarga y el flujo de corriente se invierte provocando que el aislante sea cargado nuevamente. Si la frecuencia de la corriente alterna se incrementa al grado de que el tiempo de carga sea mucho mayor que el período AC, la corriente fluye en el plasma todo el ciclo AC. Además los electrones oscilantes en el plasma tienen un mayor número de colisiones ionizantes lo cual permite disminuir la presión de depósito.

Los equipos comerciales de plasma de rf están diseñados para trabajar a 13.56 Mhz (frecuencia asignada por los estándares internacionales). A esta frecuencia, los iones por su masa tienen mayor inercia para responder al campo eléctrico instantáneo que los electrones, lo cual repercute en la cantidad de iones que golpean el blanco. Sin embargo, al conectar el generador de rf a través de un capacitor como se muestra en la figura 2.4, se desarrollará un voltaje negativo y pulsante en el electrodo aumentando el bombardeo iónico sobre este. Esto es, si aplicamos un voltaje de onda cuadrada  $V_1$  (Figura 2.5), inicialmente el potencial a través del plasma es  $V_1$ . El capacitor se cargará por medio de la resistencia efectiva del plasma por el flujo de electrones, esta corriente disminuye como se muestra en la figura 2.6.

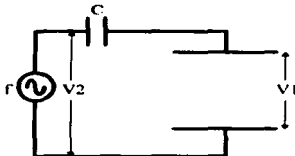


Figura 2.4.- Conexión de la fuente rf al electrodo mediante un capacitor.

Para el siguiente medio ciclo la caída de voltaje instantánea a través del plasma es de  $-2V_1$ , decayendo de acuerdo a la constante de tiempo asociada al circuito, esto continua hasta que la corriente promedio de iones y electrones es igual, condición en la cual se tiene un voltaje negativo pulsante en el electrodo.

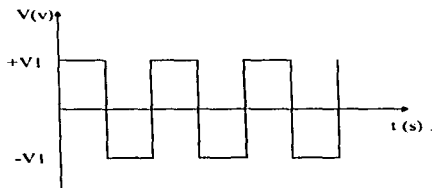


Figura 2.5.- Señal de onda cuadrada utilizada en el circuito de la figura 2.4.

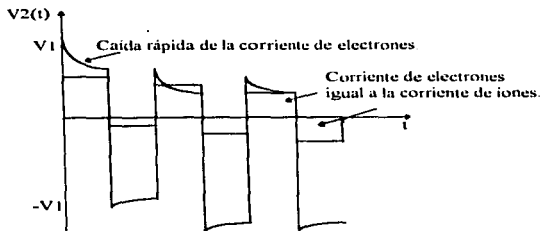


Figura 2.6.- Comportamiento del voltaje de plasma  $V_2$ .

### II.3.- Sistema de depósito utilizado.

La técnica de depósito por Espurreo Reactivo Magnetrón por radiofrecuencia, como se muestra en la fig. 2.7 de manera muy simplificada, consiste de una cámara de vacío en donde se localizan:

- a) - Un blanco (h-BN) placa de material del cual será sintetizado el depósito. Puede estar polarizado negativamente o bien conectado a una fuente de radio frecuencia (rf).
- b) - Sustrato (Si-(100)): material sobre el cual se realizara el depósito, se ubica sobre una base y se encara al blanco a una cierta distancia. Esta base puede estar eléctricamente aterrizada, polarizada o flotada.

Se introduce un flujo de gas que en este caso es una mezcla de argón (Ar) y nitrógeno (N<sub>2</sub>) para producir el plasma que provocara el espurreo. La presión de depósito utilizada es del orden de militorr (mT). Se ha utilizado Ar debido a que posee ciertas características que favorecen el espurreo como son: es un gas inerte que no reacciona con los materiales involucrados, adquiere un momentum lo suficientemente grande para causar espurreo, el potencial de ionización no es muy alto lo que lo hace ideal para procesos de espurreo, está disponible a muy alta pureza y a bajo costo. El nitrógeno se empleo ya que es uno de los componentes del compuesto que se desea depositar, esto fue con el fin de compensar las perdidas que se tengan de este material.

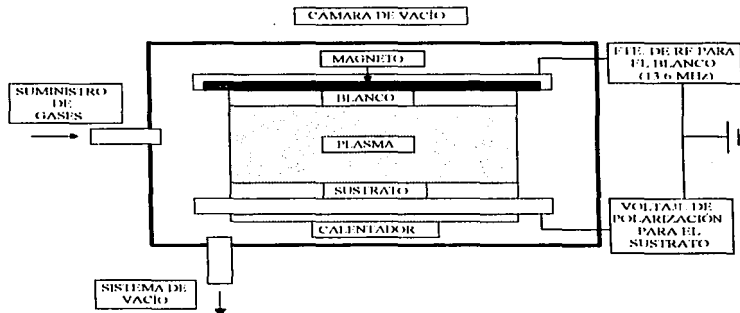


Figura 2.7. Esquema del sistema de depósito Espurreo Magnetrón.

#### **II.4.- Importancia de la limpieza del sustrato.**

El objetivo de limpiar las obleas y otros sustratos [3], es remover las partículas e impurezas químicas de la superficie del sustrato sin daño o deterioro de la superficie. Métodos físicos-secos, químicos-húmedos y de fase vapor se utilizan para conseguir este objetivo.

Los contaminantes pueden ser desde partículas discretas, grupos de partículas, gases absorbidos e incluso películas contaminantes depositadas. Los contaminantes superficiales en forma de películas o bien de partículas se pueden clasificar como compuestos moleculares, materiales iónicos y especies atómicas.

Los compuestos moleculares se originan a partir de vapores orgánicos condensados de lubricantes, grasas, fotoresist, residuos de solventes, recipientes de plástico, y óxidos metálicos o hidróxidos.

Los contaminantes iónicos comprenden aniones y cationes principalmente de compuestos inorgánicos que son físicamente adsorbidos o químicamente enlazados, tales como iones de sodio, flúor o cloro.

Las fuentes de contaminantes son variadas, se pueden originar del equipo, procesos químicos, operadores, tubería de gases, equipo mecánico en movimiento, contenedores de obleas, pureza de reactivos (que no sean de grado electrónico), entre otros.

Los efectos del contaminante dependen de su naturaleza y cantidad, sin embargo, en general dificultan la adhesión de la película depositada, se pueden difundir en el sustrato, etc.

#### **II.5.- Proceso de crecimiento de películas delgadas.**

La formación de películas delgadas por depósito sobre un sustrato es, básicamente, un fenómeno de cambio de fase que comprende nucleación y crecimiento. El proceso más estudiado de las transformaciones de fase es la condensación de la fase vapor, que se inicia con la formación de pequeños cúmulos, a través de la combinación de muchos átomos adsorbidos. Estos cúmulos se denominan núcleos y al proceso se le llama nucleación.

Cualquier proceso de depósito de películas delgadas involucra tres pasos principalmente: producción de las especies apropiadas tales como átomos, moléculas o iones. Transporte de estas especies al sustrato, y condensación sobre el sustrato, tanto directamente o vía reacciones químicas o electroquímicas para formar el depósito sólido. Se presenta a continuación una ilustración general del proceso de depósito paso a paso; esta surge de varios experimentos y estudios teóricos (Fig. 2.8):

1.- Las especies unitarias se impactan sobre el sustrato, perdiendo su componente de velocidad normal al sustrato (considerando que la energía incidente no es muy alta) y son físicamente adsorbidas sobre la superficie del sustrato.

2.- Las especies adsorbidas inicialmente no están en equilibrio térmico con el sustrato y se mueven sobre la superficie de este. En este proceso interactúan entre si formando grandes grupos.

3.- Los grupos o núcleos, como también se les llama, son termodinámicamente inestables y pueden tender a desorberse después de un rato dependiendo de las condiciones de depósito. Si las condiciones de depósito son tales que un núcleo se ponga en contacto con otro antes de empezar a desorberse, entonces este comenzará a crecer. Después de alcanzar un cierto tamaño crítico, los núcleos se hacen termodinámicamente estables y la barrera de nucleación se dice que ha sido superada. Este paso que involucra la formación estable, quimisorción, núcleo de tamaño crítico, se denomina etapa de nucleación

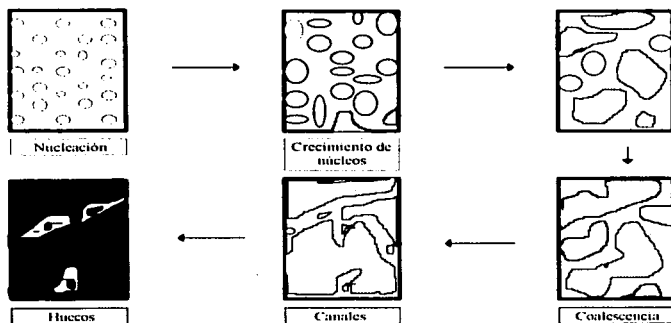


Figura 2.8.- Etapas de crecimiento de las películas.

4.- Los núcleos críticos crecen en número así como en tamaño hasta que una densidad de nucleación es alcanzada. La densidad de nucleación y el tamaño promedio de los núcleos depende de los parámetros tales como la energía y velocidad de incidencia, la energía de activación de adsorción y desorción, difusión térmica, temperatura, topografía, y naturaleza química del sustrato. Un núcleo puede crecer tanto paralelo al sustrato por difusión superficial de las especies adsorbidas, así como perpendicular a este por choque directo de



las especies incidentes. En general, la velocidad de crecimiento lateral en este paso es mucho menor que el crecimiento perpendicular. Los núcleos crecidos se llaman islas.

5 - El siguiente paso en el proceso de formación de la película es el de coalescencia, en el cual las islas pequeñas empiezan a coalescer con las otras intentando cubrir la superficie del sustrato. Esta tendencia a formar grandes islas es denominada aglomeración y se incrementa por la movilidad de las especies adsorbidas cuando se eleva la temperatura del sustrato.

6.- Cuando islas grandes crecen contiguas, forman canales y huecos entre ellas de sustrato sin cubrir. La estructura de las películas en esta etapa cambia de tipo de islas discontinuas a red porosa. Una película completamente continua se forma cuando se llenan los canales y los huecos.

Así el proceso de crecimiento puede resumirse en lo siguiente. Proceso estático de nucleación, crecimiento del núcleo en las tres dimensiones controlado por difusión superficial y formación de una estructura de red con el subsecuente llenado para dar una película continua.

#### **II.6.- Descripción del equipo de laboratorio.**

El sistema con el cual se realizaron los depósitos se muestra esquemáticamente en la figura 2.9 [4], fundamentalmente se constituye de 3 partes las cuales tienen la función de:

- a).- Suministrar los gases a la cámara de depósito
- b).- Hacer el vacío adecuado, y.
- c).- Maniobrar el equipo.

A continuación se listan los principales elementos que los componen.

- 1.- Cámara de reacción de acero inoxidable de 19.6 pulgadas de diámetro.
- 2.- Subsistema de circulación de agua para enfriar. cátodo, equipo de rf y bomba turbomolecular
- 3.- Subsistema de suministro de gases (Ar y N<sub>2</sub> cuya pureza es de 99.999 %).
- 4.- Subsistema de vacío, el cual consiste de una bomba de alto vacío (bomba turbomolecular) y una bomba de pre-vacío (bomba mecánica).
- 5.- Controlador de válvulas.
- 6.- Controlador de presión.
- 7.- Fuente de potencia de DC para hacer el plasma.
- 8.- Fuente de rf
- 9.- Calentador del sustrato.
- 10.- Medidor de temperatura del sustrato.
- 11.- Espectómetro de emisión.
- 12.- Fuente de voltaje para polarizar al sustrato.

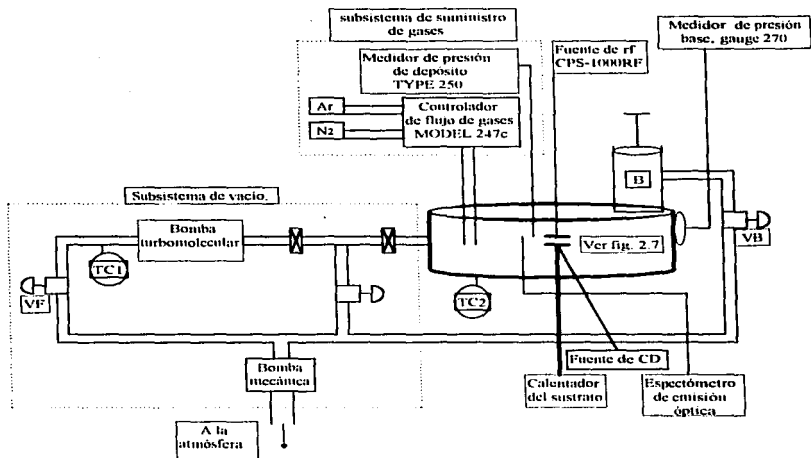


Figura 2.9 - Diagrama a bloques del sistema de depósito VF: válvula foreline, VM: válvula main, VT: válvula throttle, VR: válvula rough, VB: válvula del brazo, TC1: medidor de presión a la salida de la bomba turbo molecular, TC2: medidor de presión en la cámara de depósito, B: brazo para colocar la muestra en el ánodo.

### II.6.1.- Operación del equipo de laboratorio.

Es de vital importancia mencionar que las válvulas asociadas al sistema de vacío son neumáticas, es por esto que al iniciar cualquier sesión de trabajo se debe verificar la presión del aire para que, en caso necesario, se haga funcionar la compresora de aire que alimenta al sistema.

También cabe mencionar la importancia del agua de circulación así como de la limpieza del agua misma. Al espurrear el blanco del cátodo tiende a elevar su temperatura. La manera de controlar esta temperatura, es precisamente, mediante la circulación de agua a través del cátodo. La limpieza del agua repercute en una mayor velocidad de circulación, obteniéndose así temperaturas más adecuadas.

La limpieza de la cámara de depósito es un aspecto importante para evitar su contaminación, se debe evitar el uso de agua y/o aceites.

La secuencia de pasos para llevar a cabo el depósito de películas es como sigue:

-Limpieza de sustratos, en este caso se utilizaron silicio, cuarzo, aluminio y acero. Los sustratos de silicio fueron de  $1 \text{ cm}^2$ , de cuarzo de  $1 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ , de acero y aluminio  $1.5 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ .

Nota: Considerando que el estado de la cámara de depósito es el adecuado (limpia).

- Abrir el agua de circulación para la bomba turbomolecular, blanco, y generador de rf.

- Se coloca el sustrato (previamente sometido al proceso de limpieza) sobre el porta sustrato y se sujeta con pintura de plata, después el porta sustrato se introduce en la cámara de depósito colocándose en el ánodo, por medio del brazo. El ánodo aún no debe quedar frente cátodo.

- Encendido de la bomba mecánica y controladores de válvulas.

- Abrir la VR, esperar que  $TC2 \leq 0.2[EAT1] \text{ T}$ .

-Encendido de la bomba turbomolecular.

- Después que se cumpla la condición anterior, se cierra VR y se abre VF hasta que  $TC1 \leq 0.14[EAT2] \text{ T}$

- Abrir VM, hasta evacuar la cámara de depósito a presiones  $\leq 10^{-6}[EAT3] \text{ T}$

- Encendido del medidor de presión 270 gauge.

- Encendido del calentador del sustrato hasta tener la temperatura adecuada. para realizar el depósito.

- Encendido del controlador de flujo MODEL 247c, se abre la válvula de la entrada de gas a la cámara de depósito.

- Se ajustan los flujos de Ar y N<sub>2</sub> mediante el controlador MODEL 247c, se cierra VT.

- Se ajusta la presión de depósito con el controlador TYPE 250.
- Encendido del módulo de rf CPS-1000RF, y se ajusta a la potencia requerida.
- Se hace una limpieza in situ del sustrato por 10 minutos.
- Encendido de la fuente de DC, se ajusta al voltaje requerido para polarizar al sustrato.
- Cuando se tienen todas las condiciones de depósito, se procede a colocar al ánodo frente al cátodo y se inicia el depósito por un tiempo determinado.
- Después de iniciado el depósito se toma el espectro de emisión óptica.
- Posteriormente se deja enfriar el sustrato dentro de la cámara para evitar que se someta a cambios bruscos de temperatura, al sacarla.

## II.7.- Condiciones de depósito

Se realizaron experimentalmente depósitos sobre varios tipos de sustratos (silicio, cuarzo, aluminio y acero), esto es debido a las restricciones propias de las técnicas de caracterización utilizadas ya que no permiten hacer mediciones de películas sobre cualquier tipo de sustrato. Se variaron los parámetros de control con el fin encontrar los valores en los que se obtuvieran películas de BN con el mayor porcentaje de fase cúbica, objetivo de este trabajo.

### II.7.1.- Utilizando sustratos de silicio.

En principio el trabajo se comenzó con el depósito de películas de nitruro de boro sobre sustratos de silicio, variando los parámetros de depósito en los rangos que se dan en la tabla II.1.

Parámetro	Rango explorado
$\Phi_{Ar}$ (sccm)	0 - 19
$\Phi_{N_2}$ (sccm)	0 - 29
Ar/N <sub>2</sub>	0 - 1 0
P <sub>d</sub> (mT)	2.5 - 9
T <sub>d</sub> (°C)	22 - 350
P <sub>rf</sub> (watts)	150 - 350
V <sub>p</sub> (v)	-200 a 0 0
t <sub>d</sub> (min)	15 - 120

Tabla II.1.- Se muestran los parámetros de control y sus rangos explorados.

- $\Phi_{Ar}$ : Flujo de argón.
- $\Phi_{N_2}$ : Flujo de nitrógeno
- $Ar/(N_2+Ar)$ : Razón argón/nitrógeno.
- $P_d$ : Presión de depósito
- $T_d$ : Temperatura de depósito.
- $P_{rf}$ : Potencia de radiofrecuencia.
- $V_p$ : Voltaje de polarización.
- $t_d$ : Tiempo de depósito.

Se inició variando la razón de flujos de gases argón/nitrógeno, manteniendo constantes el resto de los parámetros en los siguientes valores, cabe mencionar que estos valores iniciales fueron tomados de la literatura reportada [4,5,6,7,8]

$P_d = 6$  mT,  $T_d = 350$  °C,  $P_{rf} = 250$  w,  $V_p = -150$  v,  $t_d = 30$  min.

Muestra	$\Phi_{Ar}$ (sccm)	$\Phi_{N_2}$ (sccm)	Razón $\Phi_{Ar}/(\Phi_{Ar}+\Phi_{N_2})$
BNSi-sp4	13.6	0	1.00
BNSi-sp5	13	4	0.76
BNSi-sp6	7.6	7.6	0.5
BNSi-sp7	4.2	12.6	0.25
BNSi-sp8	0	17.3	0

Tabla II.2 -Variación del parámetro  $\Phi_{Ar}/(\Phi_{Ar}+\Phi_{N_2})$ .

A partir de los resultados obtenidos por espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), al utilizar la razón  $\Phi_{Ar}/(\Phi_{Ar}+\Phi_{N_2}) = 0.25$  en los depósitos se obtiene el mayor pico de absorción para la fase cúbica de BN, como se puede observar en las gráficas de la figura 3.8, por lo que se toma este valor para los subsecuentes experimentos. Este mecanismo de selección de parámetros se aplicó para todas las variables de control.

La forma en que se obtuvo el porcentaje de fase cúbica es como se mencionó en el capítulo I sección 1.6.1.

Posteriormente se varió la temperatura de depósito.

Muestra	$T_d$ (°C)
BNSi-sp10	260
BNSi-sp11	154
BNSi-sp22r	350

Tabla II.3.- Variación de la temperatura de depósito ( $T_d$ ).

De las cuales el pico de absorción mayor fue para la película depositada a la temperatura  $T_d = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Como se puede confirmar en la figura 3.9.

También se varió la presión de depósito.

Muestra	$P_d$ (mT)
BNSi-sp7	6.1
BNSi-sp17	9.1
BNSi-sp18	3.6
BNSi-sp19	4.5
BNSi-sp20	2.5

Tabla II.4.- Se muestra el rango de presiones de depósito ( $P_d$ ) que se exploró.

Para este conjunto de películas el valor en que se obtuvo una mayor cantidad de fase cúbica fue para la  $P_d = 3.6 \text{ mT}$ .

El siguiente parámetro fue el voltaje de polarización del sustrato.

Muestra	$V_p$ (v)
BNSi-sp10	-150
BNSi-sp12	-100
BNSi-sp13	-200

Tabla II.5 - Se presentan los valores de voltaje de polarización utilizados.

En donde con  $V_p = -150 \text{ v}$  se obtuvo el mayor pico de absorción de c-BN.

Después se varió la potencia de radiofrecuencia.

Muestra	$P_{rf}$ (w)
BNSi-sp15	350
BNSi-sp16	150
BNSi-sp18	250

Tabla II.6 - Valores de la potencia de radiofrecuencia ( $P_{rf}$ ) empleada .

Para  $P_{rf} = 250\text{w}$  se obtuvo el mayor pico de absorción de c-BN. Se observa claramente en la figura 3.10.

El tiempo de deposito se exploro como se muestra en la tabla II.7.

Muestra	td (min.)
BNSi-sp18	30
BNSi-sp24	60
BNSi-sp25	15
BNSi-sp26	120

Tabla II.7.-Tiempo de duración de los depósitos.

### II.7.2.- Utilizando sustratos de acero y aluminio.

Se deposito nitruro de boro sobre estos sustratos con el fin de verificar su aplicabilidad en recubrimientos de herramientas mecánicas. Además como se vera en el siguiente capítulo en la sección III.3 las propiedades de los metales permiten hacer mediciones de reflectancia infrarroja polarizada. Los espectros que se tomaron de estas películas se presentan en las figuras 3.11 cuando los sustratos son de acero y en la figura 3.12 cuando los sustratos son de aluminio.

Muestra	Vp (v)
<b>ACERO</b>	
BNAC-sp18	-150
BNAC-sp31	-50
BNAC-sp32	-100
<b>ALUMINIO</b>	
BNAl-sp18	-150
BNAl-sp31	-50
BNAl-sp32	-100

Tabla II.8.- Sustratos de acero y aluminio variando el voltaje de polarización Vp.

### II.7.3.- Utilizando sustratos de cuarzo.

Para medir la brecha óptica de las películas obtenidas, por espectroscopia de ultravioleta/visible se requiere un sustrato transparente a este rango de energías, como los sustratos de silicio, aluminio y acero son absorbentes en estas energías se optó por sustratos de cuarzo. Dichos depósitos se ejecutaron bajo condiciones óptimas de depósito.

<b>Muestra</b>
<b>BNC-sp18</b>
<b>BNC-sp28</b>
<b>BNC-sp29</b>

Tabla II.9.- Sustratos de cuarzo, bajo condiciones óptimas de depósito.



**II.8.- Referencias.**

- [1]- Kiyotaka Wasa, Shigeru Hayakawa.  
Handbook of sputter deposition technology.  
Noyes Publications, USA, 1992.
- [2]- Stephen M Rossnagel, et al  
Handbook of plasma processing technology.  
Edit: Noyes Publications, USA, 1990.
- [3]- F. C. Matarotta, G. Ottaviani  
Science and technology of thin films.  
World Scientific, 1995.
- [4]- Dr. Stephen Saunders.  
Manual de operación del laboratorio de Espurreo Magnetrón  
UNAM, 1992.

### Técnicas de caracterización y resultados obtenidos.

En este capítulo se dan los fundamentos teóricos de cada una de las técnicas de caracterización utilizadas en el presente trabajo para el estudio de las películas depositadas. La utilidad de estas técnicas de caracterización se ve limitada por el tipo de sustrato usado para llevar a cabo el depósito, de ahí la variedad de los métodos empleados ya que se utilizan sustratos metálicos (acero y aluminio), de material semiconductor (silicio) y aislante (cuarzo). Además se presentan los resultados obtenidos más importantes de una manera resumida.

#### III.1.- Teoría de la elipsometría.

Por sus ventajas la elipsometría se ha convertido en la técnica más común en la industria semiconductor para medir espesores y constantes ópticas de películas delgadas. La determinación precisa del índice de refracción es muy importante porque este parámetro es influenciado por la composición química, densidad y estequiometría de la película.

Esta técnica se basa en la medida del cambio en el estado de polarización que sufre un haz de luz elípticamente polarizado al reflejarse sobre una superficie. El efecto de la reflexión sobre el estado de polarización de un haz puede ser descrito de manera conveniente considerando la reflexión de las componentes del campo eléctrico de la onda incidente; paralela y perpendicular al plano de incidencia. Denotadas respectivamente por  $E_p(t)$  y  $E_s(t)$ . Estas componentes satisfacen las ecuaciones de onda viajera:

$$E_p(t) = E_p \exp(i(\omega t - kz + \alpha_p)) \quad \text{ec. 3.1}$$

$$E_s(t) = E_s \exp(i(\omega t - kz + \alpha_s)) \quad \text{ec. 3.2}$$

Donde:  $E_p(t)$  componente del campo eléctrico paralela al plano de incidencia.

$E_s(t)$  componente del campo eléctrico perpendicular al plano de incidencia.

$E_p$  y  $E_s$  son las amplitudes

$\alpha_p$  y  $\alpha_s$  las fases correspondientes.

t: tiempo.

w: frecuencia angular.

k: vector de propagación.  
z: eje coordenado.

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

Cuando la luz polarizada es reflejada por la muestra, la reflexión de la luz cambia tanto la fase como la amplitud de las componentes de la onda plana incidente. Así las componentes correspondientes de la onda reflejada, denotada por  $R_p(t)$  y  $R_s(t)$  satisfacen las ecuaciones 3.1 y 3.2, pero con amplitudes  $R_p$  y  $R_s$ , y fases  $\beta_p$  y  $\beta_s$ . Los coeficientes de reflexión  $\rho_p$  y  $\rho_s$  se definen como:

$$\rho_m = R_m(t)/E_m(t) \quad \text{ec. 3.3}$$

o bien: 
$$\rho_m = (R_m/E_m)\exp(i\beta_m - \beta_m) \quad \text{siendo } m = p \text{ ó } s. \quad \text{ec. 3.4}$$

donde p y s son las componentes paralela y perpendicular del campo eléctrico respectivamente.

Las diferencias de fase ( $\beta_m - \alpha_m$ ) no son directamente medibles pero haciendo la razón  $\rho_p/\rho_s$  y arreglando términos se pueden obtener cantidades medibles como:

$$\rho_p/\rho_s = (R_p/R_s)/(E_p/E_s)\exp(i(\beta - \alpha)) \quad \text{ec. 3.5}$$

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

$$\Delta = \beta - \alpha \quad \text{ec. 3.6}$$

$$\tan \Psi = (R_p/R_s)/(E_p/E_s) \quad \text{ec. 3.7}$$

Sustituyendo en la ec. 3.5 se tiene:

$$\rho = \tan \Psi^{1/\Delta} \quad \text{ec. 3.8}$$

La cual es la ecuación fundamental para determinar las constantes ópticas de una superficie o el índice de refracción y espesor de una película mediante la técnica de elipsometría, midiendo  $\tan \Psi$  el cambio en la amplitud relativa y  $\Delta$  el cambio en la fase relativa entre las dos componentes del campo eléctrico de la luz, ambos producidos por la reflexión.

Las medidas elipsométricas, se realizan incidiendo el haz de luz sobre la muestra (Figura 3.1), a cualquier ángulo  $\theta$  distinto de cero; sin embargo, es importante mencionar que el ángulo de incidencia debe ser escogido para dar la máxima sensibilidad en la medida del espesor de la película. Para este propósito, la sensibilidad se define como el cambio de la lectura del polarizador (P) ó del analizador (A) con el espesor de la película.

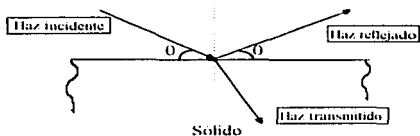


Figura 3.1.- Diagrama de una medición de elipsometría.

Se ha calculado la sensibilidad para  $P$  y  $A$ , con varios ángulos de incidencia y espesores de 1000 Å en películas orgánicas sobre una superficie de cromo. Los resultados obtenidos son: que la sensibilidad máxima para  $A$  ocurre a ángulos de incidencia entre 75° y 80°, y decrece con el espesor de la película. Para  $P$ , la máxima sensibilidad ocurre a 70°, y disminuye inversamente proporcional al espesor de la película.

En las medidas elipsométricas se supone que todas las interfaces son idealmente planas, sin embargo se ha demostrado que para películas muy delgadas (del orden de 200 Å) esta aproximación falla debido a que la rugosidad de la interfaz se vuelve significativa en relación al espesor de la película.

### III.1.1.- Especificaciones técnicas del equipo de elipsometría.

Se usó un elipsómetro manual [1] de ángulo variable marca Gaertner, modelo L117 (Fig. 3.2), el láser que utiliza es de Helio-Neón cuyo haz es de 1 mm de diámetro con longitud de onda de 6328 Å, potencia de 1 mW aproximadamente. Los tambores que permiten rotar al analizador y al polarizador están graduados para medir ángulos desde 0° hasta 360°, además posee una escala vernier con la cual es posible medir incluso décimas de grado. El ángulo de incidencia utilizado fue de 70°. Las mediciones se realizaron en diferentes puntos de la muestra, es importante aclarar que posteriormente se calcularon espesor e índice de refracción mediante el software del mismo equipo proporcionado por el fabricante.

La precisión dada por el fabricante en la medida de espesores es hasta de 2.5 Å, con respecto al índice de refracción la precisión se ve afectada por diferentes factores tales como: alteraciones de la película causadas por condiciones ambientales de humedad y temperatura. Sin embargo la precisión y reproducibilidad del equipo son excelentes entre distintos operarios cuando la muestra no ha sido movida.

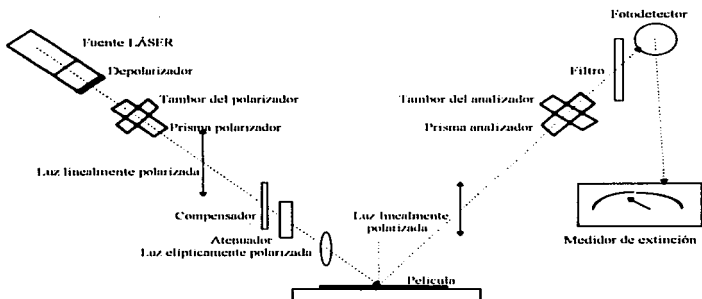


Figura 3.2.- Esquema de los componentes de un elipsómetro.

### III.2.- Origen del espectro molecular.

Para poder entender los fundamentos teóricos de la técnica de absorción infrarroja por Transformada de Fourier, es necesario explicar los mecanismos por los cuales la radiación electromagnética interactúa con la materia condensada, los cuales pueden clasificarse en 4 componentes[2] asociadas con:

- 1.- La rotación de la molécula como un todo.
- 2.- Las vibraciones de los átomos constituyentes.
- 3.- El movimiento de los electrones en la molécula (ó ión), y.
- 4.- Portadores libres.

La energía de traslación de la molécula puede ignorarse en esta discusión, la base para hacer esta separación se halla en el hecho de que la velocidad de los electrones es mucho mayor que la velocidad vibracional del núcleo, la cual es asimismo mucho mayor que la velocidad de rotación molecular. Ahora, si la molécula es colocada en un campo electromagnético (por ejemplo luz), una transferencia de energía del campo a la molécula ocurrirá únicamente cuando se satisfaga la siguiente condición

$$h\nu = \Delta E$$

ec. 3.9

Donde  $\Delta E$  Es la diferencia de energía entre dos estados cuánticos,  $h$  la constante de Planck, y  $\nu$  es la frecuencia de la luz. Si

$$\Delta E = E'' - E' \quad \text{ec. 3.10}$$

Donde  $E''$  Es un estado cuántico de energía mayor que  $E'$ , la molécula absorbe radiación cuando es excitada de  $E'$  a  $E''$  y emite radiación de la misma frecuencia dada por la ec. 3.9 cuando va de  $E''$  a  $E'$ .

Debido a que los niveles de energía rotacional están muy juntos uno de cada otro, las transiciones entre estos niveles ocurre a bajas frecuencias (longitudes de onda largas). En efecto, el espectro rotacional puro aparece en el rango de  $1 \text{ cm}^{-1}$  ( $10^4 \mu$ ) y  $10^2 \text{ cm}^{-1}$  ( $10^2 \mu$ ). La separación de los niveles de energía vibracional es mayor, y las transiciones ocurren a frecuencias más altas (longitudes de onda corta) que las transiciones rotacionales. Como resultado los espectros de vibración pura se observan en el rango de  $10^2 \text{ cm}^{-1}$  ( $10^2 \mu$ ) y  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  ( $1 \mu$ ). Finalmente, los niveles de energía electrónica están muy separados, y las transiciones están en el rango de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  ( $1 \mu$ ) y  $10^7 \text{ cm}^{-1}$  ( $10^{-1} \mu$ ).

De ahí que los espectros rotacional, vibracional y electrónico se observen comúnmente en las regiones de las microondas y en infrarrojo (IR) lejano, el IR, y el visible y ultravioleta respectivamente.

El espectro infrarrojo se origina de transiciones entre dos niveles vibracionales de la molécula en el estado basal y son observados comúnmente como espectros de absorción en la región del IR.

Para cualquier molécula únicamente las vibraciones permitidas aparecen en el espectro de IR. La regla de selección está determinada por la simetría de la molécula. La simetría está determinada por el arreglo geométrico espacial del núcleo que constituye la molécula. Para determinar la actividad de las vibraciones en el IR, la regla de selección debe aplicarse a cada uno de las vibraciones normales. Desde el punto de vista de la mecánica cuántica una vibración se activa en el IR si el momento dipolar de la molécula se cambia durante la vibración.

El momento dipolar  $P$  esta relacionado a la intensidad de campo eléctrico  $E$  por la relación.

$$P = \alpha E \quad \text{ec. 3.11}$$

Donde  $\alpha$  es la polarizabilidad.

Debido a interacciones intermoleculares, la simetría de una molécula es generalmente menor en estado cristalino que en el estado gaseoso. Este cambio en simetría puede originar vibraciones degeneradas y vibraciones activas o inactivas en el IR, además los espectros obtenidos en estado cristalino exhiben modos de red vibracionales debidos a movimientos de rotación y traslación de una molécula en la red cristalina.

### III.3.- Aplicación de la absorción infrarroja en el análisis de materiales.

Con radiación infrarroja se detectó [3] que ciertos agregados de átomos (grupos funcionales) pueden ser asociados con bandas de absorción bien definidas características del material; esto es la absorción de IR en ciertos intervalos de frecuencia. El IR proporciona datos que se correlacionan con tablas y gráficas que han sido obtenidas empíricamente desde hace muchos años de cuidadoso trabajo de muchos científicos.

Aún cuando la banda de absorción sea un rango de frecuencias muy angosto, pueden ser afectados por interferencia o perturbación causada por:

- a).- La electronegatividad de átomos o grupos de átomos vecinos.
- b).- Geometría espacial de la molécula, y.
- c).- Traslapamiento mecánico de modos vibracionales.

Las bandas de absorción pueden originarse también de vibraciones de estiramiento, esto es vibraciones que involucran cambios en la longitud del enlace o vibraciones de doblamiento las cuales involucran cambios en el ángulo de enlace del grupo. Cada uno de estos puede considerarse originado por vibraciones simétricas y asimétricas.

Para un grupo funcional dado las bandas de vibración debidas a estiramiento ocurren a frecuencias mayores que las de doblamiento por que se requiere más energía para estirar el grupo que para doblarlo ya que las fuerzas de enlace se oponen directamente a este cambio.

#### III.3.1.- Teoría de la espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

La componente óptica básica del espectrómetro de IR por Transformada de Fourier es el interferómetro de Michelson mostrado en forma simplificada en la figura 3.3. La luz colimada de una fuente de infrarrojo incide sobre un divisor de haz. Un divisor de haz ideal crea dos trayectorias ópticas separadas por la reflexión del 50 % de la luz incidente y la transmisión del 50 % restante. Una de las trayectorias del haz es reflejada por un espejo de posición-fija de regreso hacia el divisor donde es parcialmente reflejada a la fuente y parcialmente transmitida al detector.

En la otra parte del interferómetro, el haz es reflejado por un espejo móvil que se traslada hacia adelante y hacia atrás manteniéndose paralelo asimismo. El haz del espejo móvil se regresa también al divisor de haz donde se transmite parcialmente a la fuente y al detector. Aunque la luz de la fuente es incoherente, cuando se divide en dos componentes por el divisor de haz, las componentes son coherentes y pueden producir fenómenos de interferencia cuando se combinan las componentes.

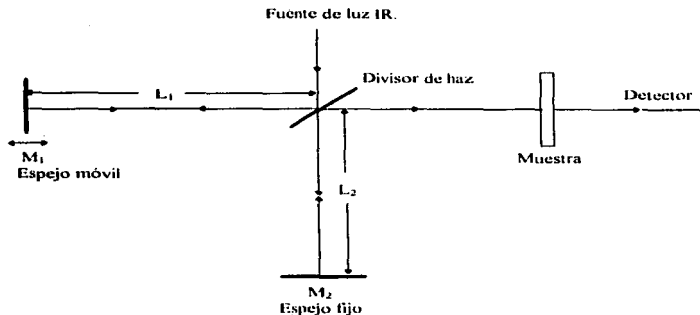


Figura 3.3.- Diagrama del interferómetro de Michelson.

La luz intensa que llega al detector es la suma de los dos haces. Considerando la señal de salida del detector cuando la fuente emite una sola frecuencia o longitud de onda. Para  $L_1 = L_2$  los dos haces se refuerzan debido a que están en fase,  $\delta = 0$ , y la salida del detector es un máximo. Si  $M_1$  se mueve una distancia  $x = \lambda/4$ , el retardo es  $\delta = 2x = \lambda/2$ . El frente de onda de los dos haces alcanza el detector  $180^\circ$  fuera de fase, resultando interferencia destructiva o salida cero. Para un desplazamiento adicional de  $\lambda/4$  por  $M_1$ ,  $\delta = \lambda$  se obtiene una ganancia. La salida del detector consiste de una corriente  $I(x)$  que consta de una serie de máximos y mínimos que pueden ser descritos por la siguiente ecuación cuando se tiene una fuente que emite más de una frecuencia  $f$ .

$$I(x) = \int_0^{\infty} B(f) \{1 + \cos(2\pi x f)\} df \quad \text{ec. 3.12}$$

Donde:  $B(f)$  es la intensidad de la fuente.

La espectroscopia infrarroja es una técnica analítica muy poderosa tanto para análisis cuantitativo como cualitativo. Sin embargo, esta no puede utilizarse aisladamente sino que se debe complementar y/o confirmar los resultados con otras técnicas.

Debido a su simplicidad el FTIR es usada en la evaluación de películas delgadas de BN. Si bien la variación de la frecuencia y el ancho de los picos pueden indicar un alto grado de desorden atómico presente en la muestra, uno no puede sacar conclusiones acerca de la



cristalinidad de la película (es decir, la presencia de capas amorfas, de nanocristales incrustados en una matriz amorfa, etc.) de la presencia de estas absorciones sin la ayuda de datos de difracción. En términos estrictos, las absorciones indican la existencia de enlaces  $sp^2$  ó  $sp^3$  en la película. Sin embargo es usual para una película que tenga un espectro de FTIR con un intenso pico de absorción en  $1050\text{ cm}^{-1}$  y una absorción muy débil en  $1387\text{ cm}^{-1}$  sea considerada película de c-BN.

### **III.3.2.- Especificaciones técnicas del Espectrofotómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).**

Las mediciones de absorción de infrarrojo se realizaron con un espectrómetro de Transformada de Fourier marca Nicolet, modelo 205 [4], que opera en el rango de los números de onda de  $400$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  con un límite de detección superior a  $0.1\% T$  (o Absorción) del nivel de ruido en la región espectral de interés. La resolución en número de onda es  $2\text{ cm}^{-1}$ , la velocidad de barrido del espejo móvil del Interferómetro de Michelson es de  $0.032\text{ cm/s}$  y el sistema toma  $60$  barridos por minuto. Todos los espectros de absorción se obtuvieron de películas de BN depositadas sobre silicio, tomando como referencia un sustrato del mismo tipo sin película. Es decir, de un sustrato con depósito se restó el espectro de absorción del sustrato sin película.

### **III.4.- Fundamentos teóricos de la espectroscopia de reflectancia infrarroja polarizada.**

La espectroscopia de reflectancia es una herramienta analítica que ha sido poco difundida [5]; sin embargo es una técnica muy poderosa para obtener el espectro de absorción característico de un material y presenta varias ventajas sobre muchas técnicas convencionales tales como:

El rango dinámico de la técnica es grande, típicamente de  $4$  o más órdenes de magnitud en el coeficiente de absorción. El método es efectivo cuando la componente imaginaria del índice de refracción está en el rango de  $10^{-3}$  a  $10^{-1}$ , donde se dificulta hacer mediciones con técnicas de transmisión.

Los métodos de reflexión externa e interna[6] son usados para observar el espectro de películas y capas superficiales en materiales de bulk. El espectro IR de películas delgadas sobre sustratos metálicos son fácilmente obtenidos con el método de reflexión de incidencia oblicua (reflexión-absorción).

En una superficie metálica altamente reflectora, la onda incidente de IR con polarización paralela al plano de incidencia, como de muestra en la figura 3.4 se combina con la onda reflejada de aproximadamente igual intensidad, generando un campo eléctrico estacionario normal a la superficie. Es esta onda estacionaria la que induce la absorción de IR por las especies presentes en la superficie.

La intensidad de la onda estacionaria en la superficie metálica cambia significativamente dependiendo del estado de polarización del haz de IR y el ángulo incidencia.

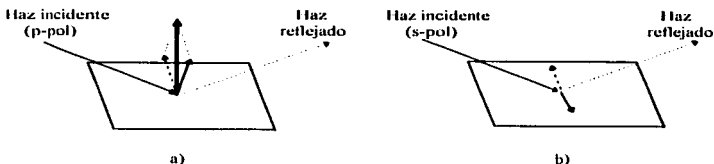


Figura 3.4.- Luz incidente polarizada paralela al plano de incidencia a), y luz incidente polarizada perpendicular al plano de incidencia b), para una superficie metálica.

Para las mediciones de los espectros de reflectancia se utilizó el mismo equipo de absorción infrarroja por Transformada de Fourier que ya se mencionó, agregando los accesorios correspondientes para llevar a cabo dichas mediciones.

### III.5.- Teoría de la espectroscopia ultravioleta/visible (UV).

No obstante el surgimiento de nuevas técnicas, la espectroscopia de absorción ultravioleta/visible, se mantiene como una importante herramienta de caracterización como se mencionó en la sección III.2.

Los mecanismos de interacción de radiación electromagnética con sólidos son a través de la absorción de energía, así tenemos que la interacción con luz visible/ultravioleta de un material semiconductor 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 brecha 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, en la figura 3.5 se muestra la estructura de bandas de energía que deben tener estos materiales para llevar a cabo dichas transiciones.

Estas transiciones consisten en:

1.-Transiciones directas. Se deben a una interacción fotón electrón, en ellas la energía suministrada por el fotón permite a un electrón localizado en la banda de valencia pasar a la banda de conducción.

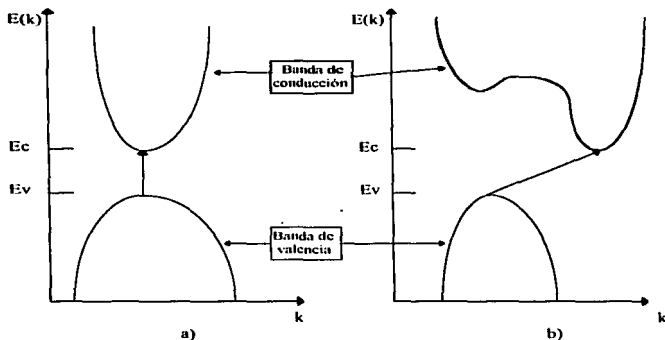


Figura 3.5.- Estructura de bandas representando las transiciones a) Directas, b) Indirectas.

2.-Transiciones indirectas. Aquí no es suficiente la intervención del fotón para llevar a cabo la transición sino que se requiere la participación de un fonón (emisión o absorción), el cual proporciona al electrón el cambio de momento para efectuar la transición.

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

$$\alpha_d = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{ec. 3.13}$$

En donde:  $E_g$  es el ancho de la brecha óptica,  $\nu$  la frecuencia de la radiación incidente,  $h$  cte. de Planck y  $A$  es una cte. que depende del índice de refracción.

Para transiciones indirectas el coeficiente de absorción será:

$$\alpha_n = \frac{C(h\nu + E_p - E_g)^2}{\exp(E_p / kT) - 1} + \frac{C(h\nu - E_p - E_g)^2}{1 - \exp(-E_p / kT)} \quad \text{ec. 3.14}$$

Donde:  $E_p$  es la energía del fonón,  $k$ : cte. de Boltzmann,  $T$  temperatura de la muestra,  $C$ : cte. que depende de la frecuencia.

El primer término representa la contribución del fonón que se absorbe, el cual es cero si  $h\nu < E_g - E_p$ . Mientras que el segundo término corresponde a la emisión de fonón y será cero cuando  $h\nu < E_g + E_p$ .

Para una transición directa podemos calcular el valor de  $E_g$  a partir de una gráfica de  $\alpha^2$  contra la energía de los fotones prolongando la parte lineal hasta intersectar el eje como se muestra en la figura 3.6

### III.5.1.- Especificaciones técnicas del espectrofotómetro de ultravioleta/visible (UV).

Las medidas de transmitancia UV se realizaron con un espectrofotómetro marca Shimadzu, modelo UV260 que opera en el rango de longitudes de onda de 190 a 900 nm, con límite de detección de 0.1 %T en la región espectral de interés y una resolución de 0.1 nm. Todos los espectros de UV se obtuvieron de las películas depositadas sobre cuarzo. A partir de estas medidas de transmitancia se obtuvieron los valores de la brecha óptica de acuerdo a la ecuación:

$$\alpha_j = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{ec. 3.15}$$

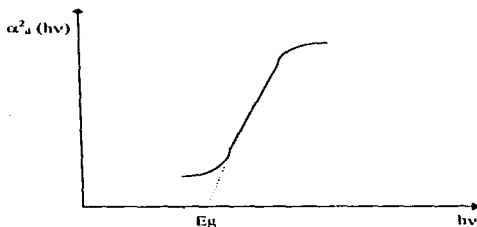


Figura 3.6.- Gráfica que ilustra la manera de obtener  $E_g$ .

### III.6.- Teoría de la difracción de rayos X.

El uso de la difracción de rayos X (R-X) como técnica para analizar la estructura de los cristales, data del descubrimiento de los efectos de difracción de los R-X en muestras de un monocristal, efectuado por von Laue en 1912. Laue predijo que los átomos de una muestra monocristalina producirían la difracción de un haz de R-X monocromático y paralelo,

originando una serie de haces difractados cuyas direcciones e intensidades dependerían de la estructura reticular y la composición química del cristal.

Fue el físico inglés Bragg quien dio una clara explicación al fenómeno de la difracción de R-X por un sólido cristalino, como se puede ver a continuación. Consideremos un medio cristalino y representemos la periodicidad de la red cristalina mediante una distribución periódica tridimensional de puntos (Figura 3.7).

Podemos agrupar los puntos de la red en un conjunto de planos paralelos entre sí separados una distancia  $d$  que llamaremos planos de reflexión. Supongamos ahora que un haz de R-X con una longitud de onda  $\lambda$  incide sobre el medio cristalino con un ángulo  $\theta$  y que cada punto de la red dispersa la radiación con la misma longitud de onda. Cada una de las ondas emitidas por cada punto de la red interfieren entre sí, y la amplitud de la onda total resultante tomará el valor máximo cuando todas las ondas interfieran constructivamente (estén en fase). Esta condición se cumple cuando la diferencia en el camino óptico recorrido por cada onda es un número entero  $n$  de veces la longitud de onda de la radiación, es decir.

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

ec. 3.16

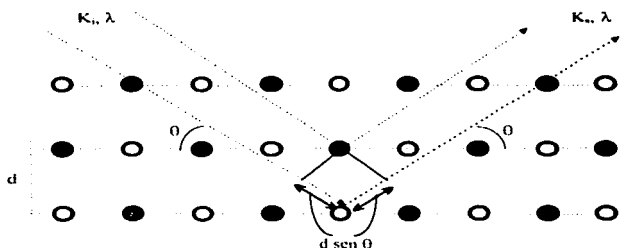


Figura 3.7 - Esquema con el que se explica el fenómeno de difracción.

Expresión conocida como ley de Bragg, donde  $\theta$  es el ángulo de Bragg y  $n$  se denomina orden de la reflexión, la cual proporciona una interesante relación entre la longitud de onda de la radiación y la distancia interplanar. Obviamente debe de cumplirse que  $1 \geq \sin \theta$ , luego.

$$2d/n \geq \lambda$$

ec. 3.17

Condición que impone un límite a la longitud de onda de la radiación utilizada.

La interpretación de Bragg tiene algunos serios inconvenientes [7], en primer lugar, no tiene en cuenta la interacción entre la onda de R-X y el medio. La radiación difractada mantiene la misma longitud de onda que la incidente, vulnerándose claramente el principio de conservación de la energía. Por otra parte predice un valor exacto del ángulo de Bragg, debido a que considera la red cristalina como una distribución de puntos ideales; si consideramos que un sólido cristalino está formado en realidad por una distribución de átomos o moléculas, con un determinado tamaño y una determinada distribución de carga electrónica, la condición de Bragg se debe cumplir en un margen angular muy estrecho pero no nulo.

La identificación plena de la fase por difracción de R-X es difícil por las siguientes razones [8] Primero: El espaciamiento interplanar para el c-BN difiere del h-BN por un 4 % a lo sumo en ciertas direcciones. En el caso de películas delgadas de BN, los picos de difracción de R-X son anchos y ligeramente desviados con respecto a sus posiciones estándar como resultado de esfuerzos en la película y/o cristales de tamaño fino. Segundo: Estos picos son relativamente débiles debido al pequeño volumen de la muestra y a que el boro y el nitrógeno son elementos ligeros.

### III.6.1.- Especificaciones técnicas del difractómetro de rayos X.

El estudio de R-X se hizo con un difractómetro de R-X marca Siemens, modelo D-5000. Los rayos X producidos son los característicos de la radiación  $K\alpha$  del cobre ( $CuK\alpha_{1,2}$ ), considerándose la longitud de onda promedio  $\lambda_{Cu} = 1.54178 \text{ \AA}$ .

El método utilizado es el de difracción de polvos, colocando la película en el plano de trabajo del difractómetro como si fuera polvo. Las condiciones de difracción fueron las siguientes: colimadores, para el cañón de rayos X 2 mm, para el detector 0.2 mm y 0.6 mm; 2  $\theta$  de 10° a 70°; tiempo de paso 1s; paso angular 0.1°; rotación 15 rpm; temperatura ambiente. El voltaje aplicado (al acelerador del tubo) fue de 30 Kv y la corriente de electrones sobre el blanco de Cu fue de 20 mA.

### III.7.- Resultados obtenidos.

De las mediciones realizadas en todas las muestras depositadas, se presentan los siguientes resultados que ilustran su evolución al variar los parámetros de depósito. En los que se puede apreciar como es posible incrementar la presencia de la fase cúbica.

El trabajo experimental se comenzó preparando películas de nitruro de boro sobre sustratos de silicio, variando los parámetros de depósito hasta encontrar aquellos valores en los cuales se consiguió la mayor cantidad de fase cúbica; posteriormente se tomaron esos valores de parámetros para realizar los subsecuentes depósitos en los sustratos restantes.

**III.7.1.- Resultados de elipsometría.**

Los valores de los ángulos medidos experimentalmente tanto del analizador como del polarizador se dan en la siguiente tabla, estos ángulos se introdujeron al programa que proporciona el fabricante con el cual se calcularon los valores de espesor e índice de refracción de las películas.

Muestra	Angulo del analizador [°]		Angulo del polarizador [°]	
	A <sub>1</sub> =7.6	A <sub>2</sub> =172	P <sub>1</sub> =323	P <sub>2</sub> =52
BNSisp 4	29.3	151.3	322.1	52
BNSisp 5	36.7	144.8	321.5	52.2
BNSisp 6	31.5	147.8	115.7	205.6
BNSisp 7	40.2	140.8	329.1	59.3
BNSisp 8	43.2	136.7	130	220.2
BNSisp 10	44	137.4	336.7	66.5
BNSisp 11	29.5	151.9	344.7	74.3
BNSisp 12	24.7	154	103.4	193.4
BNSisp 13	19.1	159.8	82.7	172.6
BNSisp 16	28	150.6	109.5	199.6
BNSisp 18	33.7	145	112.8	203.3
BNSisp 19	27.3	145.8	110.6	201.9
BNSisp 20	29.4	149.4	111.9	202.1
BNSisp 22				

Tabla III.1.- Valores de los ángulos del analizador y polarizador medidos experimentalmente.

A continuación se presentan los valores obtenidos al correr el programa para calcular el espesor e índice de refracción de algunas muestras. Las mediciones se hicieron con un ángulo de incidencia de 70° (Tabla III.2).

**III.7.2.- Resultados obtenidos de absorción infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).**

Se presentan en la Figura 3.8 los espectros de IR obtenidos de las películas de nitruro de boro depositadas sobre silicio al variar la razón de flujos de argón y nitrógeno. El valor de la razón de flujos se calculo como se indica en la tabla II.2 de acuerdo a la ecuación:  $\Phi_{N_2}/(\Phi_{Ar}+\Phi_{N_2})$ . A cada una de las gráficas se asigna los valores de los flujos de los gases utilizados.

Para las películas de nitruro de boro crecidas sobre silicio obtenidas bajo diferentes temperaturas de depósito (T<sub>d</sub>); se obtuvieron los espectros que se presentan en la figura 3.9 en donde se especifica para cada curva la temperatura de depósito utilizada en el crecimiento.

Cuando el único parámetro que se varió fue la potencia de radiofrecuencia ( $P_{rf}$ ), las películas crecidas bajo esta condición arrojaron los espectros que se exhiben en la figura 3.10, en donde también se indica claramente en cada uno de los espectros la  $P_{rf}$  con la cual se realizó cada uno de los depósitos.

Muestra	Índice de refracción	Espesor (Å)
BNSisp 4	2.951	1720
BNSisp 5	2.273	2354
BNSisp 6	2.095	2590
BNSisp 7	2.095	2384
BNSisp 8	1.977	1042
BNSisp 10	1.985	2678
BNSisp 11	1.835	1182
BNSisp 12	1.94	1210
BNSisp 13	2.057	545
BNSisp 16	1.212	420
BNSisp 18	2.061	2366
BNSisp 19	2.011	2497
BNSisp 20	2.109	2280
BNSisp 22	2.085	2344

Tabla III.2 - Índice de refracción y espesor obtenidos por elipsometría.

### III.7.3.- Espectros obtenidos por reflectancia infrarroja polarizada.

Los espectros de reflectancia de IR obtenidos de las películas de nitruro de boro depositadas sobre acero y aluminio se ejecutaron con un ángulo de incidencia de  $30^\circ$  dichas muestras se crecieron a diferentes valores de voltaje de polarización. Los espectros obtenidos con películas de BN sobre sustratos de acero se muestran en la figura 3.11, y los que se obtuvieron de películas sobre sustratos de aluminio se presentan en la figura 3.12.

### III.7.4.- Resultados de difracción de rayos X.

Se dan los espectros de difracción de rayos X obtenidos de películas de nitruro de boro crecidas sobre silicio en la Figura 3.14. En donde se varió la temperatura de depósito ( $T_d$ ) para cada una de las muestras.



### III.7.5.- Mediciones de resistividad.

La resistencia se midió aplicando un voltaje directo con una Fuente de Voltaje Programable 230, marca Keithley la cual proporciona voltajes desde  $10^{-3}$  hasta 100 volts; y se midió la corriente con un Multímetro de la misma marca, modelo 619 cuyo rango de medición va de  $10^{-11}$  a 2 amperes.

Se presenta en la figura 3 13 el ajuste lineal de los valores de corriente medidos al aplicar diferentes valores de voltaje de DC en una muestra de alto contenido de c-BN depositada sobre silicio.

En la tabla III.3 se dan los valores de resistividad de cuatro muestras con diverso contenido de fase cúbica, todas depositadas en sustratos de silicio. Esto se hizo con el fin de observar el comportamiento de esta propiedad al variar la cantidad de fase cúbica presente en la película.

Muestra	Resistencia( $\Omega$ )	Ancho(m)	Espesor (m)	Largo (m)	Resistividad ( $\Omega$ /cm)
BNSisp 4	1549.4	0.01	$1.42 \cdot 10^{-7}$	0.003	0.073545
BNSisp 5	$4.83 \cdot 10^8$	0.009	$1.32 \cdot 10^{-7}$	0.003	19083.33
BNSisp 13	$5.31 \cdot 10^8$	0.009	$7.53 \cdot 10^{-8}$	0.003	11995.29
BNSisp 14	$1.08 \cdot 10^{12}$	0.012	$1.74 \cdot 10^{-7}$	0.003	75297600

Tabla III.3.- Resistividad obtenida y parámetros que se utilizaron para calcularla.

### III.7.6.- Espectros de emisión óptica obtenidos.

El plasma se estudió con un espectrómetro de emisión óptica marca Acton Research Corporation, modelo SpectaPro-500. El detector tiene tres rejillas intercambiables con rangos 200 a 600 nm (ultravioleta) y 500 a 900 nm (visible). La luz emitida por el plasma se guió hasta el monocromador por medio de una fibra óptica de cuarzo, la cual se encuentra localizada dentro de la cámara de depósito entre el ánodo y el cátodo.

Se dan los espectros de emisión óptica de las especies del plasma al crecer nitruro de boro sobre silicio variando los flujos de los gases de argón y nitrógeno.

Para una razón de flujos igual a 1 (muestra BNSisp4) se suministraron a la cámara de depósito 13.6 sccm de argón y cero sccm de nitrógeno, este espectro de emisión óptica se presenta en la figura 3.15.

Para una razón de flujos igual a 0.76 se introdujo a la cámara de depósito 13 sccm de argón y 4 sccm de nitrógeno, tal espectro se muestra en la figura 3.16.

Y por último presento un espectro de emisión óptica en la figura 3.17 cuya razón de flujos de Argón y nitrógeno es de 0.25, para conseguir dicha razón se suministró a la cámara de depósito un flujo de argón de 4.2 sccm y 12.6 sccm de nitrógeno.

### III.7.7.- Resultados obtenidos con espectroscopía ultravioleta/visible.

Los valores de la brecha óptica se calcularon de muestras depositadas sobre cuarzo, con los valores de los parámetros de depósito optimizados. En la Figura 3.18 se muestra la gráfica a partir de la cual se determina la brecha óptica, en la siguiente tabla se muestran los valores obtenidos.

Muestra	Brecha óptica (eV)
BNCsp 18	3.762
BNCsp 28	3.586
BNCsp 29	3.663

Tabla III.4.- Valores de brecha óptica obtenidos de las películas de nitruro de boro depositadas sobre sustratos de cuarzo.

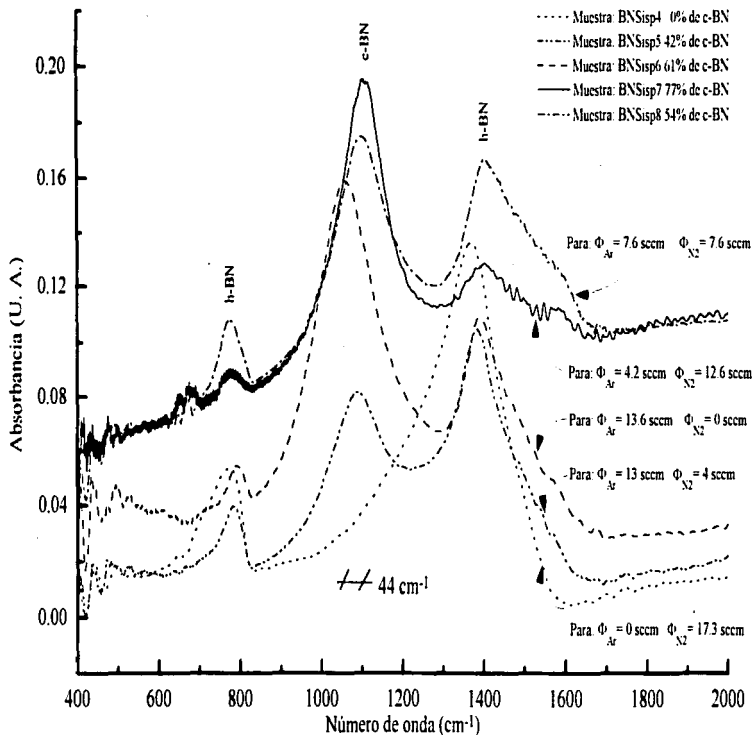


Figura 3.8.- Espectros de FTIR obtenidos de películas de BN crecidas sobre Si con diferentes flujos de Ar y  $N_2$ .

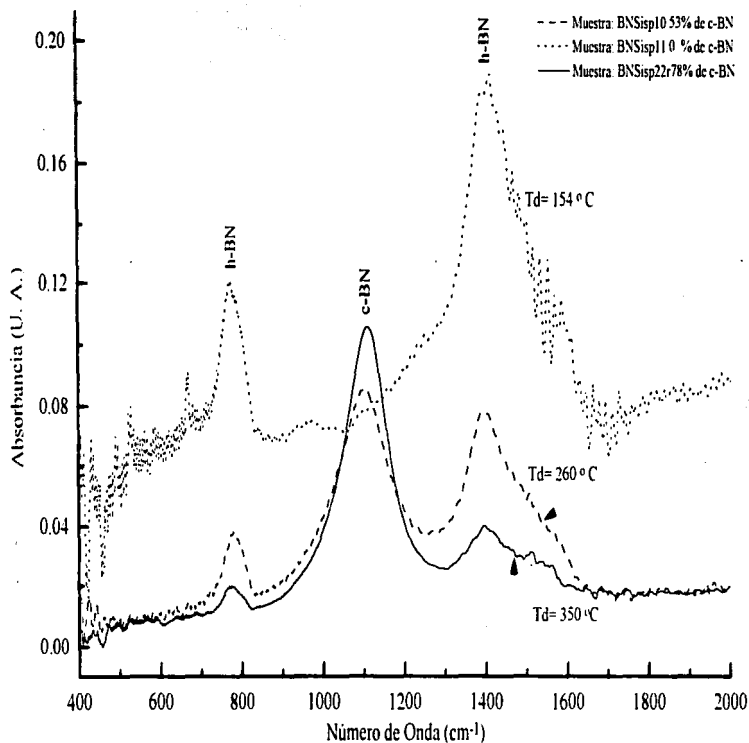


Figura 3.9.- Espectros de FTIR de películas de BN depositadas sobre silicio obtenidas variando la temperatura de depósito (Td).

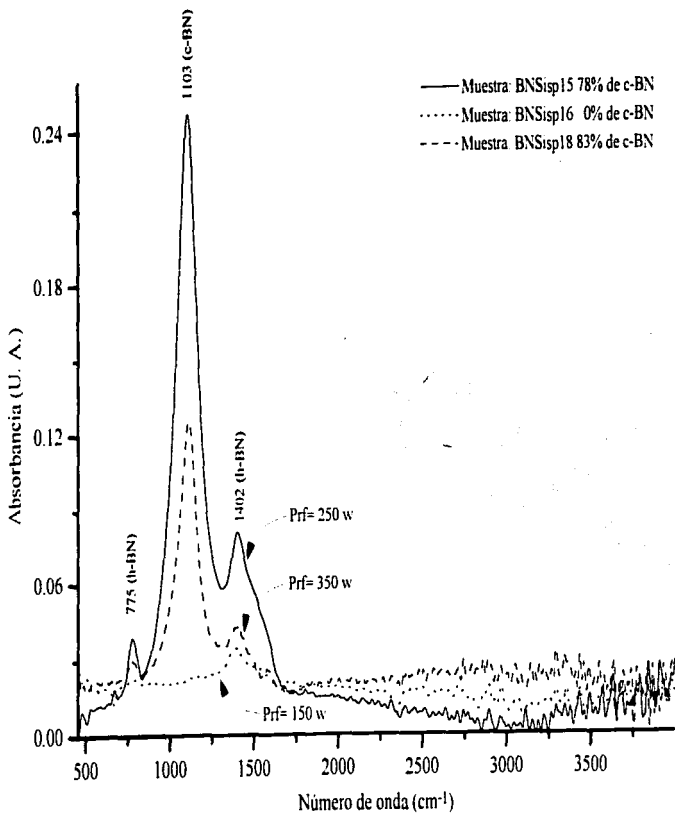


Figura 3.10.- Espectros de FTIR obtenidos de películas de BN depositadas sobre Si con diferente potencia de rf.

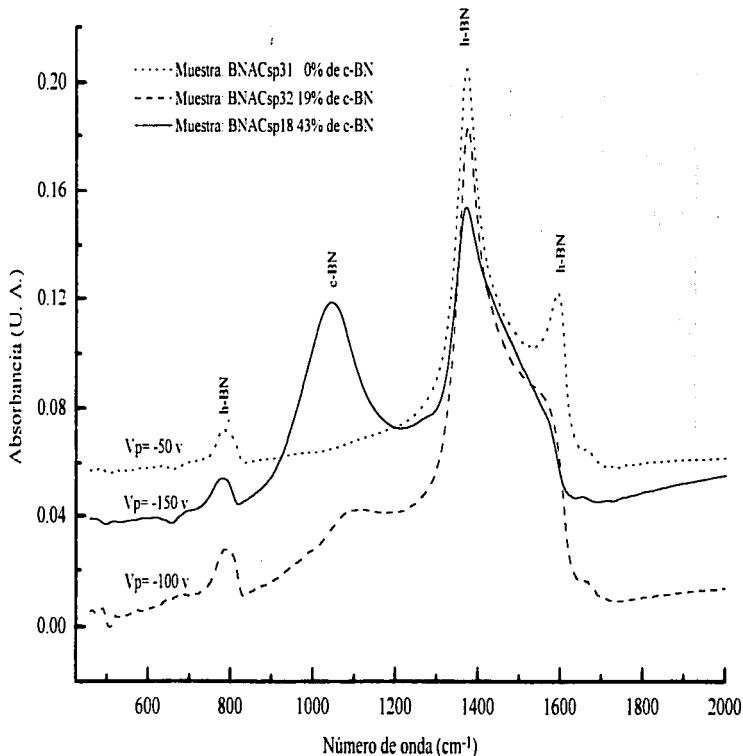


Figura 3.11.- Espectros de reflectancia infrarroja polarizada obtenidos de películas de BN depositadas sobre acero variando el voltaje de polarización (V<sub>p</sub>).

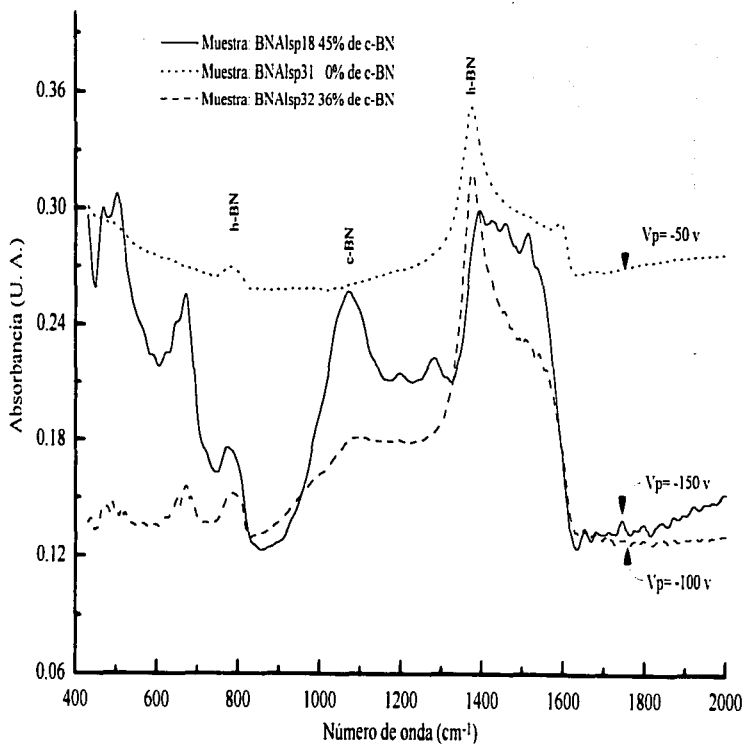


Figura 3.12.- Espectros de reflectancia infrarroja polarizada obtenidos de películas depositadas sobre Al crecidas variando el voltaje de polarización (V<sub>p</sub>).

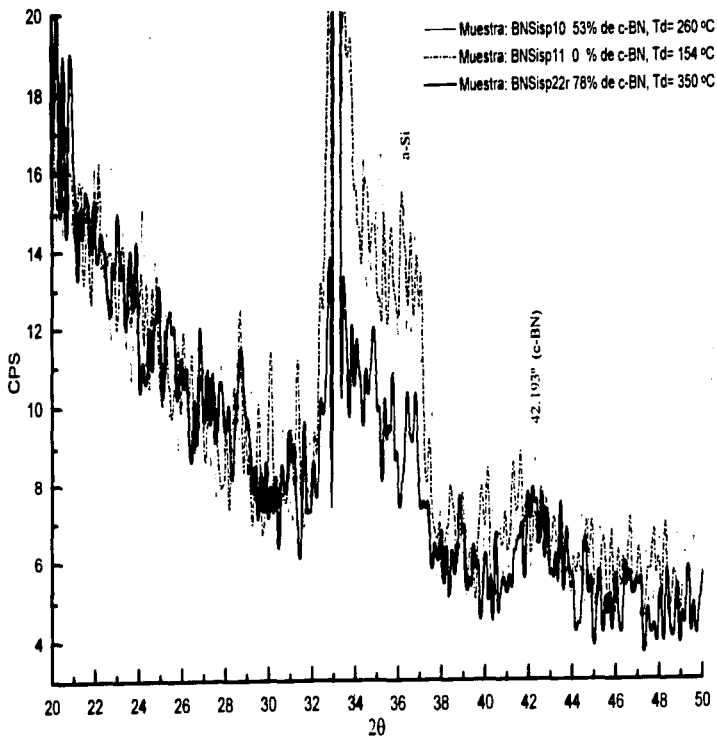


Figura 3.13.- Espectros de difracción de r-X obtenidos de películas de BN depositadas sobre Si variando la temperatura de depósito (Td)



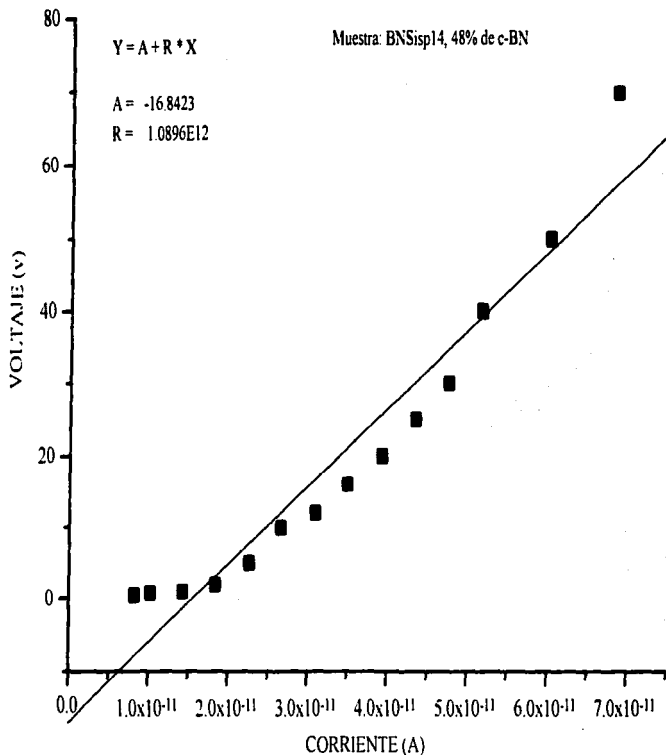


Figura 3.14.- Corriente medida al aplicar diferentes valores de voltaje dc en una película de BN depositada sobre Si.

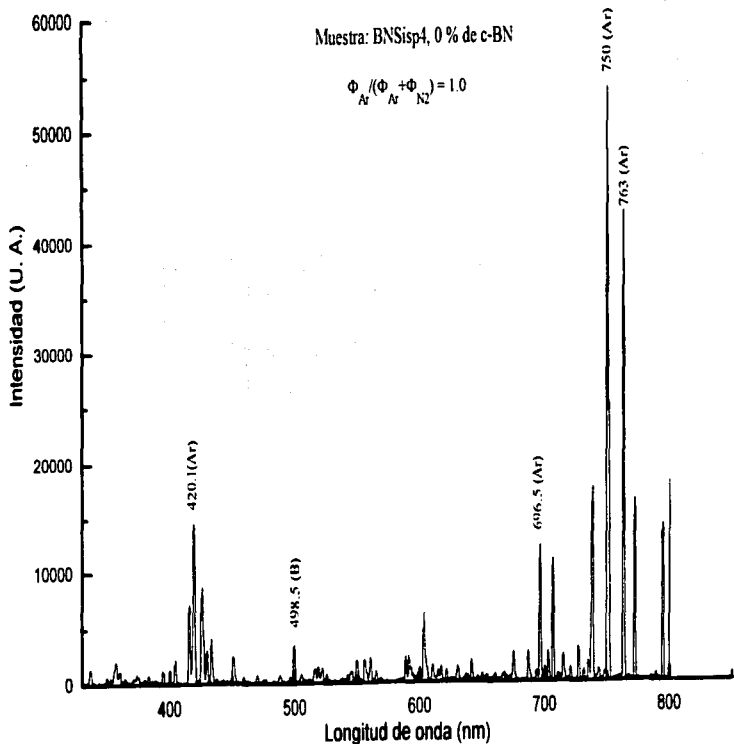


Figura 3.15.- Espectro de emisión óptica, obtenido al realizar un depósito de BN sobre Si con flujos de Ar y N<sub>2</sub> de 13.6 y 0 sccm respectivamente.

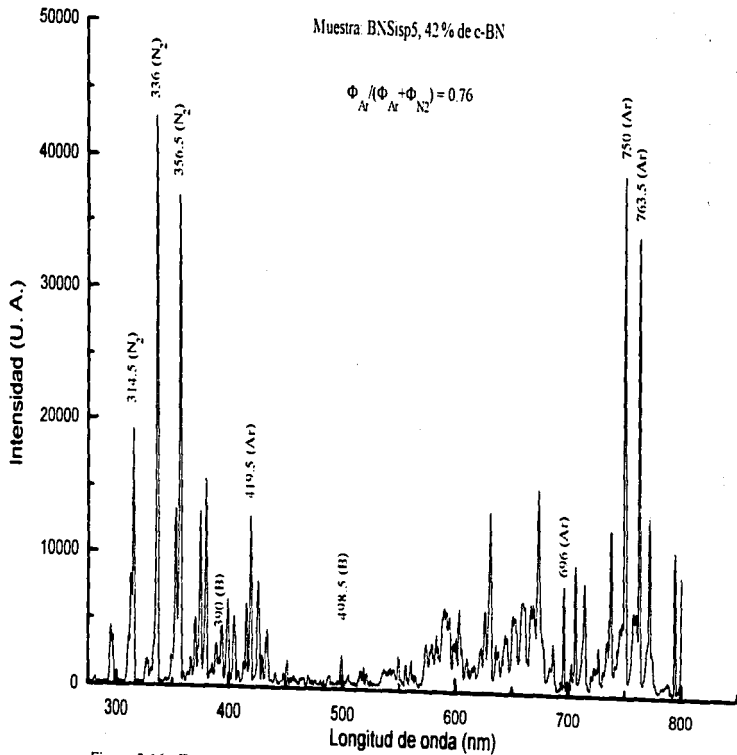


Figura 3.16.- Espectro de emisión óptica obtenido al realizar un depósito de BN sobre Si con flujos de Ar y N<sub>2</sub> de 13 y 4 sccm respectivamente.

Muestra: BNSisp7, 77 % de c-BN

$$\frac{\Phi_{Ar}}{\Phi_{Ar} + \Phi_{N_2}} = 0.25$$

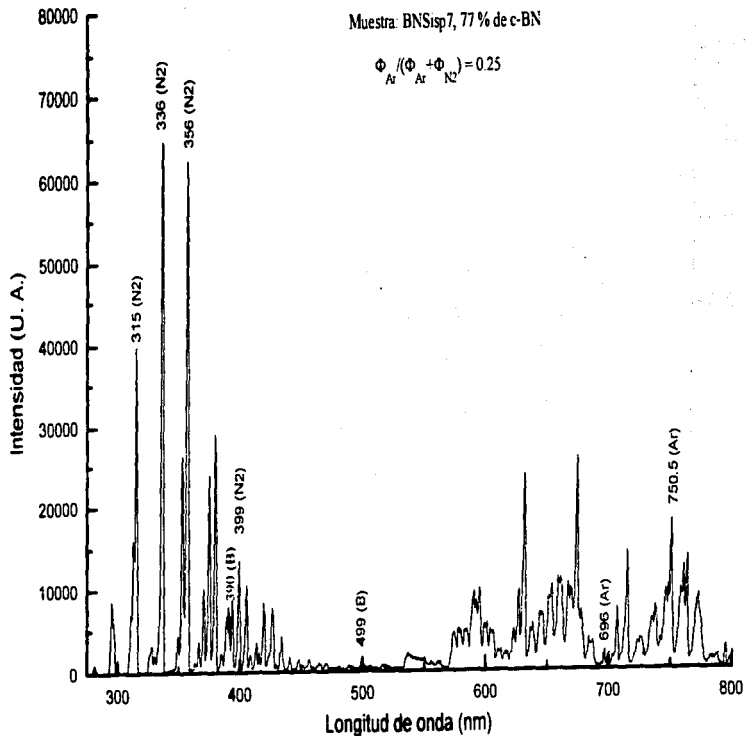


Figura 3.17.- Espectro de emisión óptica obtenido al realizar un depósito de BN sobre Si con flujos de Ar y N<sub>2</sub> de 4.2 y 12.6 sccm respectivamente.

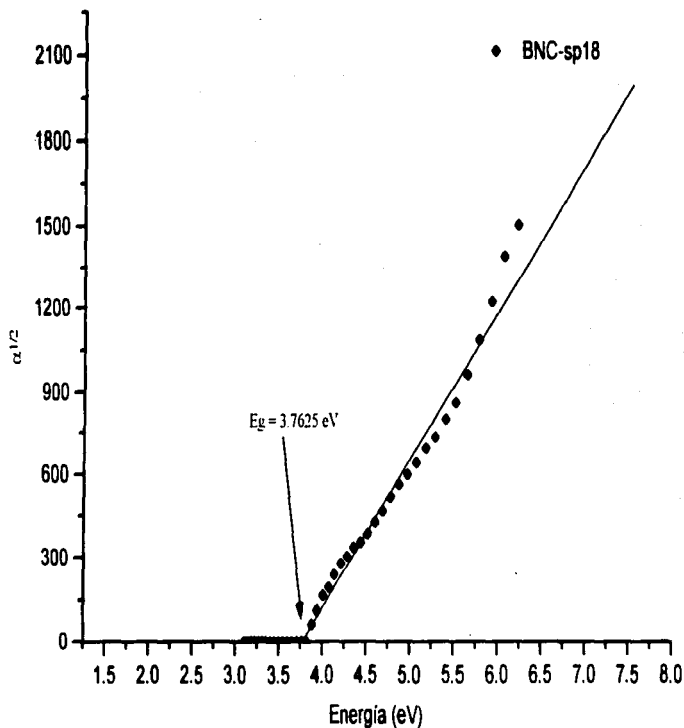


Figura 3.18.- Gráfica de  $\alpha^{1/2}$  vs energía del fotón, para obtener la brecha óptica ( $E_g$ ).

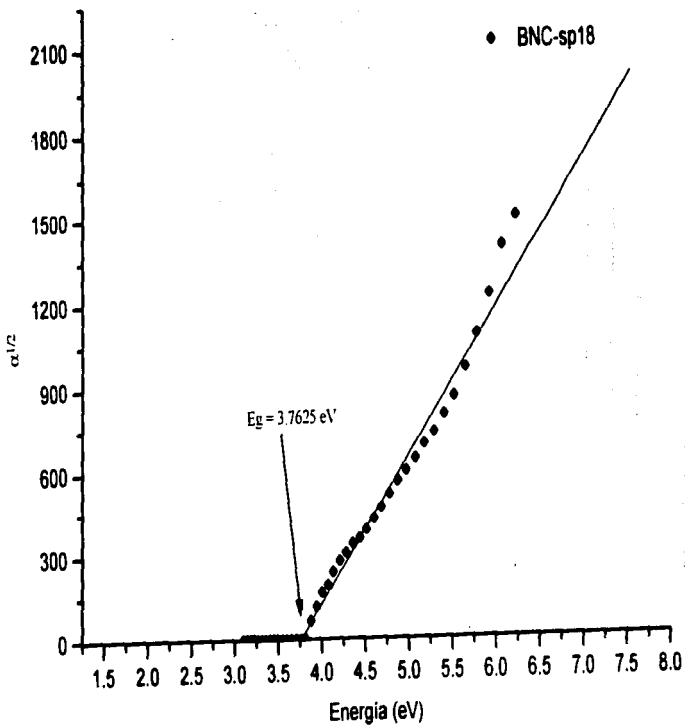


Figura 3.18.- Gráfica de  $\alpha^{1/2}$  vs energía del fotón, para obtener la brecha óptica ( $E_g$ ).

**III.8.- Referencias.**

- [1]- Manual del elipsómetro Gaertner, mod. L117
- [2]- Kazuo Nakamoto  
Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.  
3ª Ed. John Wiley & Sons USA, 1970.
- [3]- George Socrates.  
Infrared Characteristic Group Frequencies.  
John Wiley & Sons, 1994, England
- [4]- Manual Nicolet Spectrophotometer FT-IR 5-MX Instruction
- [5]- Bruce Hapke  
Theory of reflectance and emittance spectroscopy.  
Edit. University of Cambridge, USA, 1993
- [6]- W. Suetaka.  
Surface Infrared and Raman Spectroscopy  
Plenum Press, USA, 1995.
- [7]- A. Sanz Hervas.  
Desarrollo de un modelo teórico para la interpretación de difractogramas de rayos  
X de alta resolución  
Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, 1995.
- [8]- Science and technology of thin films.  
F. C. Matarotta, G. Ottaviani  
World Scientific, Singapore, 1995.

## Conclusiones y trabajo a futuro.

### IV.1.- Discusión de resultados.

Se obtuvieron películas delgadas sobre sustratos de silicio orientación (100) utilizando la técnica de espurreo magnetrón a partir de un blanco de h-BN variando los diferentes parámetros de control.

Del análisis por FTIR (en el rango de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ), en la tabla II.2 se presentan las muestras a las que se les varió la razón de flujos de gases  $\Phi_{N_2}/(\Phi_{N_2}+\Phi_{Ar})$  y en la figura 3.8 se presentan los espectros de absorción de IR correspondientes. La variación de la posición de los picos de absorción en el rango de 1054 a 1100  $\text{cm}^{-1}$  (figura 4.1) es debido a esfuerzos internos en la película y a efectos estequiométricos. Se puede ver en la figura 3.8 que es muy importante la presencia del nitrógeno en el gas espurreante, ya que no se obtiene la fase cúbica cuando está ausente; sin embargo cuando se utiliza únicamente nitrógeno se presenta la fase cúbica hasta de 50 % en la composición de la película. A diferencia de M. Mieno, et al [1], ellos encontraron que utilizando argón únicamente se depositó c-BN y que el exceso de nitrógeno en el gas espurreante impidió la síntesis de la fase cúbica, cabe aclarar que existe una diferencia significativa en cuanto al sistema de depósito utilizado, ya que su sistema consta de una bobina que permite un mayor confinamiento de los electrones con respecto al que se utilizó en este trabajo.

La importancia del nitrógeno en el gas espurreante para la formación de c-BN se verifica en los espectros de emisión óptica del plasma, en donde se observa para la razón  $\Phi_{Ar}/(\Phi_{Ar}+\Phi_{N_2})=1$  que las intensidades de las líneas de emisión de las especies de argón son aproximadamente 3 veces más intensas que las líneas de emisión de las especies de nitrógeno, y no se obtiene fase cúbica. Para cuando se disminuye dicha razón a 0.76 (figura 3.16), las intensidades de emisión de ambas especies son del mismo orden y se obtiene depósito de c-BN. Al aumentar más la cantidad de nitrógeno a una razón de 0.25 (figura 3.17) se observa una disminución significativa de la intensidad de emisión del argón, casi 3 veces menos a las de nitrógeno.

Es importante notar el comportamiento de la emisión óptica del boro. Disminuye la intensidad de esta línea de emisión conforme se incrementa el flujo de nitrógeno, esto resulta en películas más estequiométricas como se puede ver de la figura 4.2; esto es, se tienen



películas ricas en boro cuando el flujo de nitrógeno es nulo o bien pequeño, obteniéndose índices de refracción ( $n$ ) del orden de 2.9, al aumentar el flujo de nitrógeno disminuye gradualmente  $n$  hasta conseguir el valor reportado para una película estequiométrica.

Experimentos similares se realizaron variando la temperatura de depósito (tabla II.3), en la figura 3.9 se muestra el efecto en sus respectivos espectros de absorción de FTIR. Se observa como se incrementa la presencia de la fase cúbica al aumentar la temperatura. El pico de absorción se mantiene en  $1103 \text{ cm}^{-1}$ , consiguiéndose un máximo a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ .

También se muestran en la figura 3.10 los espectros de FTIR que ilustran el comportamiento estructural de la película cuando se varía la potencia de rf, se alcanza un porcentaje máximo de fase cúbica a  $350 \text{ w}$ . El pico de absorción al igual que variando la temperatura de depósito se mantiene en  $1103 \text{ cm}^{-1}$ .

La pobre adhesión de las películas que contienen alto porcentaje de fase cúbica, es inducido principalmente por los altos esfuerzos de compresión ( $400 \text{ Kg/mm}^2$  [2]). Después que la película se ha desprendido, se tomó el espectro de FTIR y se observó que el pico de absorción c-BN se desplaza hacia menores números de onda esto ocurre porque se liberan los esfuerzos (relajamiento de esfuerzos). Este fenómeno ya fue reportado anteriormente por J. Hahn et al. [3].

L. B. Hackenberg, et al. [4] graficaron el número de onda en función de la razón B/N encontrando que se tiene una relación casi estequiométrica en  $1050 \text{ cm}^{-1}$  usando perfil profundo de neutrones (Neutron Depth Profiling-NDP). Por lo que el cambio en el pico de absorción para el caso de las películas crecidas con diferentes valores de razón  $\Phi_{\text{B}}/(\Phi_{\text{B}} + \Phi_{\text{N}_2})$  consideramos está más relacionado con el cambio en la estequiometría de la película que a los esfuerzos de compresión, ya que no se observa (sustratos de silicio) una variación en la posición del pico de absorción de c-BN tan grande ( $44 \text{ cm}^{-1}$ ) al variar cualquier otro parámetro de depósito.

Subsecuentes cambios en la posición del pico de absorción de c-BN a menores números de onda se atribuyen a la relajación de los esfuerzos de compresión por desprendimiento de la película. Es posible que los esfuerzos sean originados por la densificación debida al bombardeo iónico o bien por la presencia de intersticiales en la película.

La aplicación de voltaje negativo en el ánodo estabiliza la formación de c-BN en el depósito por espurreo como lo reportó Seidel, et al. [5].

La difracción de r-X no es una buena herramienta para investigar la estructura de las películas de c-BN debido a que tanto boro como nitrógeno son pobres dispersores de rayos X.

El pico de difracción para la muestra BNSisp 22r es el más marcado, lo cual concuerda con el resultado obtenido de FTIR en donde se determinó un 78 % de c-BN. En los espectros de difracción de r-X de las películas crecidas a diferentes temperaturas de depósito (figura

3.14), aparece un borde de difracción en  $42.19^\circ$  ( $d = 2.143 \text{ \AA}$ ) el cual podría corresponder a c-BN (111) de acuerdo a la ficha 25-1033 de la ASTM, también se encuentran unas líneas de difracción correspondientes a la amortización del silicio originado por el choque de iones. Como se mencionó la técnica XRD presenta algunas desventajas para caracterizar al BN.

Los espectros que se obtuvieron con espectroscopia de reflectancia con luz polarizada perpendicular (s-pol) al plano de incidencia, a un ángulo de  $30^\circ$ , muestran la respuesta de los modos transversal óptico (TO) la cual es semejante a los espectros de absorción de IR. El modo de doblamiento se muestra en  $760 \text{ cm}^{-1}$ , el TO y LO en el modo del plano de estiramiento alrededor de  $1400$  y  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

La brecha óptica (indirecta) del c-BN es incierta, se han determinado valores por varias técnicas entre ellas espectroscopia de emisión de rayos X y de ultravioleta/visible en el rango de  $3.0$  a  $10.5 \text{ eV}$ . El valor promedio que nosotros obtuvimos con los depósitos sobre sustratos de cuarzo bajo condiciones similares de crecimiento es de  $3.67 \text{ eV}$ .

#### IV.2.- Conclusiones.

Se depositaron películas de nitruro de boro sobre sustratos de silicio, cuarzo, aluminio y acero. El principal método de caracterización fue la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) debido a que permite distinguir claramente entre las fases cúbica, hexagonal o amorfa. Los resultados de FTIR indican sin excepción, que todas las películas obtenidas presentan enlaces  $sp^2$ , indican además la existencia de las fases cúbica y hexagonal del BN. Se optimizaron los parámetros de depósito de manera que la fase predominante sea la c-BN, como se puede ver en las figuras 4-3,4,5, y 6, al variar la razón  $\Phi_{N_2}/(\Phi_{N_2} + \Phi_{N_1})$ , potencia de rf, temperatura de depósito, y presión de depósito respectivamente.

Los parámetros óptimos en la obtención de c-BN fueron

Parámetro	valor óptimo
Pd (mT)	3.6
Td ( $^\circ\text{C}$ )	350
Prf (w)	250
$\Phi_{N_2}/(\Phi_{N_2} + \Phi_{N_1})$	0.25
Vp (v)	-150

Tabla IV.1.- Valores de los parámetros optimizados.

Existe una clara dependencia del índice de refracción con la razón  $\Phi_{N_2}/(\Phi_{N_2} + \Phi_{N_1})$  como se ve en la figura 4.2 el cual es un indicador de la composición de la película ya que para un

ESTA TESTA NO PUEDE  
 SALIR DE LA BIBLIOTECA

índice de refracción = 2.117 se espera una estequiometría B/N = 1. El análisis químico de los depósitos no se realizó lo cual permitiría confirmar esto.

El índice de refracción varió de 1.212 a 2.951, resaltando que en estos extremos no se registró por FTIR la presencia de c-BN.

La resistividad como se puede ver de la tabla IV.2 es directamente proporcional a la fracción de c-BN presente en la muestra.

Muestra	Resistividad ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	% c-BN
BN/Sisp 4	0.073545	0
BN/Sisp 5	19083.3	42
BN/Sisp 13	11995.2	15
BN/Sisp 14	75297600	48

Tabla IV.2.- Valores de resistividad y porcentaje de c-BN.

Con la técnica de espectroscopia de reflectancia infrarroja polarizada (ERIP), varios enlaces  $sp^2$  no han sido identificados, sin embargo los resultados que obtuvimos pueden identificarse fácilmente, ya que coinciden con los reportados en la literatura [6].

Debido al gran desacople de parámetros de red entre el silicio y el c-BN ( $a = 0.3615$  y  $0.543$  nm respectivamente) resulta difícil el crecimiento cristalino de c-BN sobre silicio, aunque se reportan además la influencia de otros fenómenos que impiden heteroepitaxia.

Hay una banda de reflexiones en la región de  $41^\circ$  a  $44^\circ$  la cual cubre un número de picos de todas las fases de BN.

La concentración de iones de Ar y N<sub>2</sub> es proporcional a la razón de flujos de gases de Ar y N<sub>2</sub>. La fase cúbica se favorece con la presencia de Ar en el gas espurcante (25 %).

Las películas con alto porcentaje de c-BN son inestables en aire.

Resumiendo, los valores de las propiedades ópticas y electrónicas que se midieron en algunas de las películas se dan en la siguientes tablas.

Muestra	Resistividad ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Índice de refracción (n)	% de c-BN
BN/Sisp 4	0.073545	2.951	0
BN/Sisp 5	19083.3	2.273	42
BN/Sisp 13	11995.2	2.057	15
BN/Sisp 14	75297600	1.966	48

Tabla IV.3.- Resistividad e índice de refracción de algunas películas depositadas sobre sustratos de silicio.

Muestra	Brecha óptica (eV)
BNCsp18	3.762
BNCsp28	3.586
BNCsp29	3.663

Tabla IV.4.- Brecha óptica de algunas películas depositadas sobre sustratos de cuarzo.

#### IV.3.- Trabajo a futuro.

Como se mencionó en la sección anterior la diferencia entre los parámetros de red del silicio y el c-BN no permite realizar la heteroepitaxia, por lo que se propone realizar crecimientos de c-BN sobre otro tipo de sustratos cuyos parámetros de red sean similares como podría ser el diamante, níquel o cobre. En la siguiente tabla se dan las diferencias en %.

Material	diferencia en %
silicio	33
diamante	1.45
níquel	2.6
cobre	0.05

Tabla IV.3 - Diferencia de parámetros de red entre el nitruro de boro y diversos materiales. La existencia de una temperatura de sustrato aparentemente mínima para el depósito de c-BN indica que la combinación de energía térmica y esfuerzos intrínsecos es insuficiente para que todos los átomos de B y N superen la energía de activación entre la cristalización hexagonal y la cúbica. Por lo que incrementar la temperatura de sustrato puede resultar en una mayor movilidad superficial de las especies adsorbidas lo cual permita la relajación de los esfuerzos, tal como lo demostró Windischmann [7] cuando al incrementar la temperatura de depósito desde la temperatura ambiente (en diferentes sustratos) consiguió un decremento gradual de los esfuerzos intrínsecos, hasta cuando se alcanza la temperatura  $T_m/3$ , donde  $T_m$  es el punto de fusión del material. Para el BN,  $T_m/3$  es aproximadamente 700°C.

Se propone hacer mediciones de espectroscopia de reflectancia por luz infrarroja polarizada a diferentes ángulos para determinar la anisotropía de las películas.

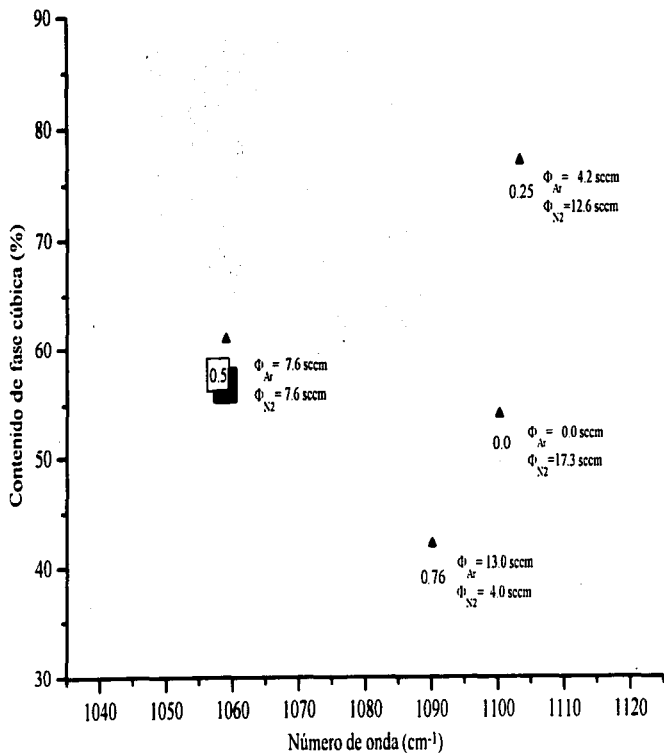


Figura 4.1.- Relación entre el número de onda al cual se presentó el pico de absorción de la fase cúbica y la fracción de c-BN en las películas al variar los flujos de Ar y N<sub>2</sub>.

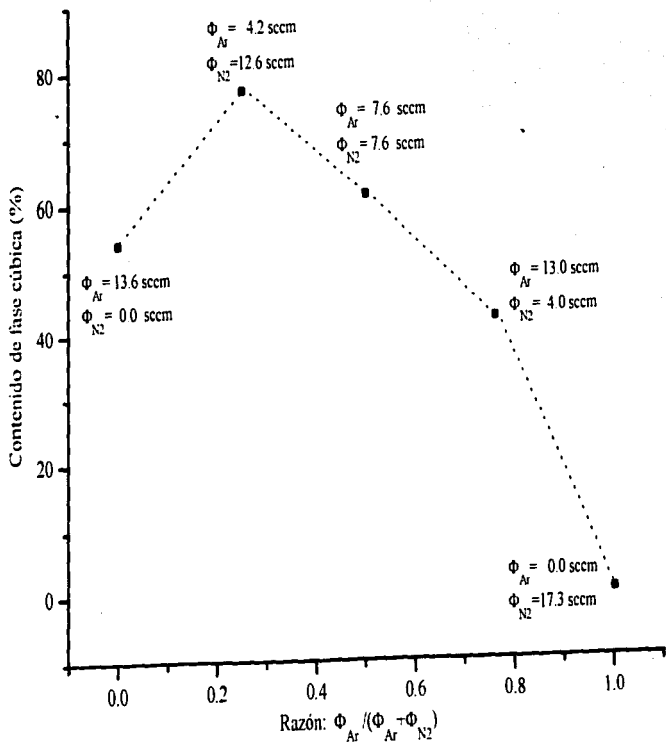


Figura 4.3.- Contenido de fase cúbica en función de la razón de flujos de Ar y N<sub>2</sub>.

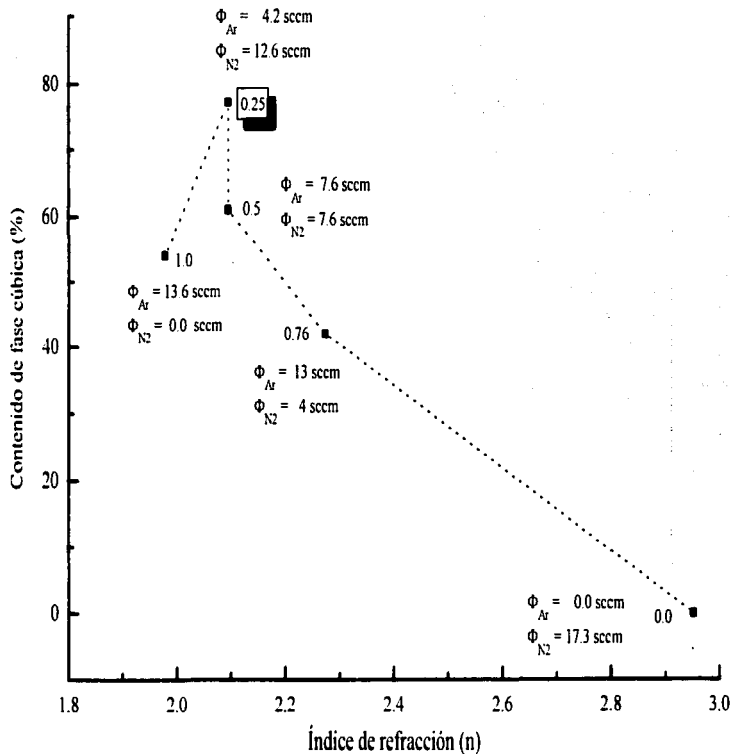


Figura 4.2.- Comportamiento de n con relación del contenido de c-BN al variar los flujos de Ar y N<sub>2</sub>

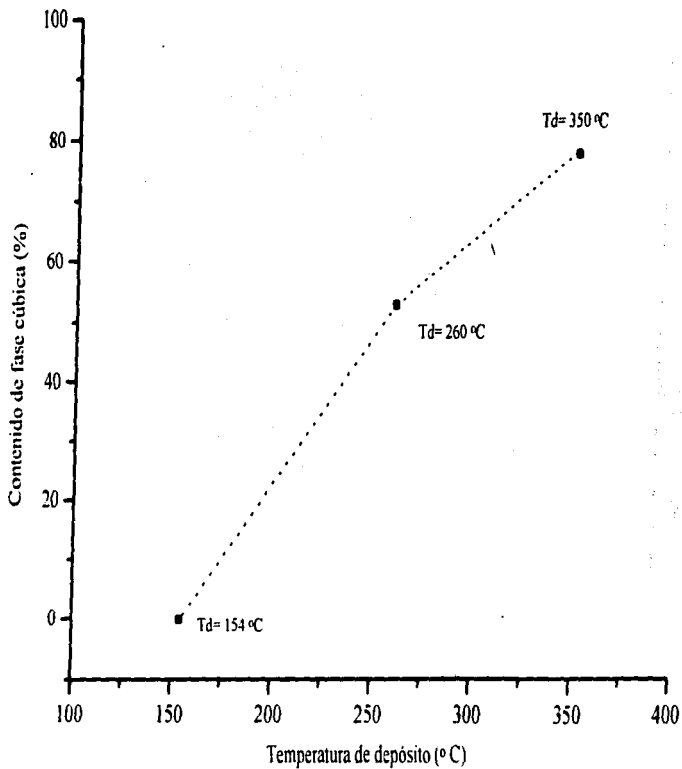


Figura 4.5.- Contenido de fase cúbica en las películas en función de la temperatura de depósito ( $T_d$ ).



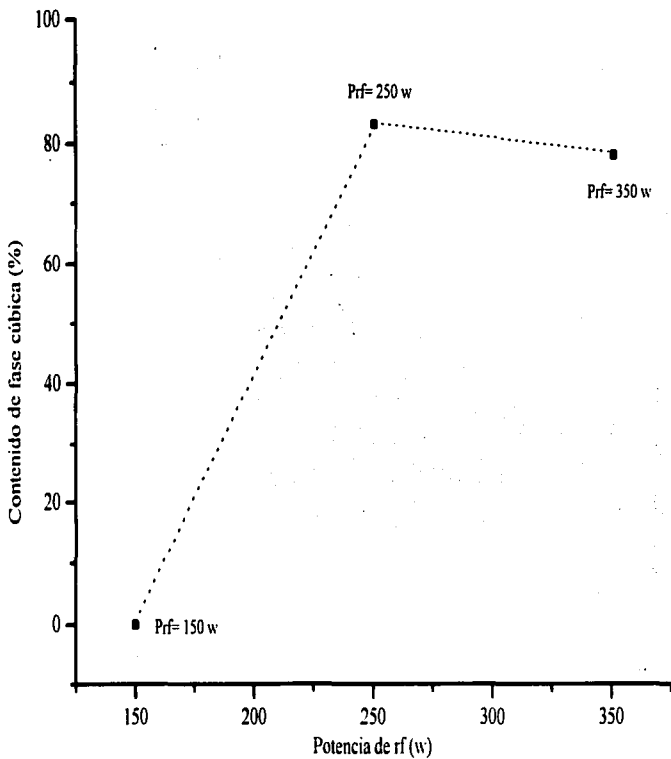


Figura 4.4.- Contenido de fase cúbica en función de la potencia de rf ( $P_{rf}$ ).

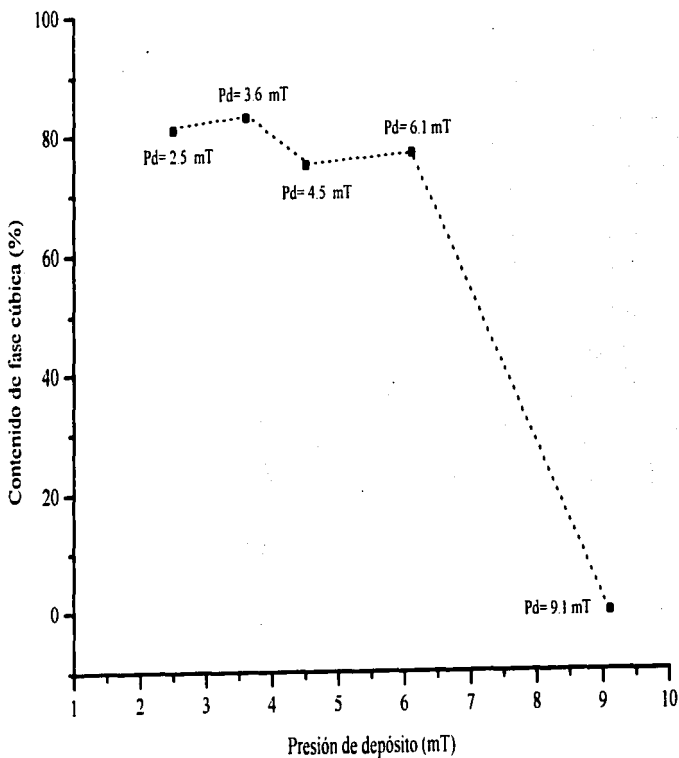


Figura 4.6.- Contenido de fase cúbica en las películas en función de la presión de depósito.

**IV.4.- Referencias.**

- [1]- M. Mieno and T. Yoshida.  
Jpn. J. Appl. Phys.  
29, 1990, L. 1175.
- [2]- Tsutomu Ikeda, et al.  
Appl. Phys. Lett.  
61, 1992, 786.
- [3]- J. Hahn.  
Diamond and Related Materials.  
5, 1996, 11103.
- [4]- L. B. Hackenberg, et al.  
J. Vac. Sci. Technol.  
K, A12, (4), 1994.
- [5]- Seidel, et al  
Thin Solid Films  
1987, 151, 243.
- [6]- M. F. Plass, et al.  
Appl. Phys. Lett.  
69(1)1996.
- [7]- Windischmann.  
J. Appl. Phys.  
62, 1800, 1987.