

00323

16



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO SOBRE LOS MECANISMOS DE REDUCCIÓN DE LA CONSTANTE DIELECTRICA DE PELÍCULAS DELGADAS DE DIÓXIDO DE SILICIO IMPURIFICADAS CON FLÚOR

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
F Í S I C A

P R E S E N T A:
XOCHITL MÓNICA DÍAZ BUCIO

DIRECTOR DE TESIS:
DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRÓN



MÉXICO, D.F. FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR

2003

A



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.



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

M. EN C. ELENA DE OTEYZA DE OTEYZA

Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Comunico a usted que hemos revisado el trabajo escrito:

"ESTUDIO SOBRE LOS MECANISMOS DE REDUCCION DE LA CONSTANTE DIELECTRICA DE PELICULAS DELGADAS DE DIOXIDO DE SILICIO IMPURIFICADAS CON FLUOR"

realizado por DIAZ BUCIO XOCHITL MONICA

con número de cuenta 9658698-5 , quién cubrió los créditos de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario

DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRON

Propietario

DRA. MARIA DEL PILAR CONSTANZA ORTEGA BERNAL Ma del Pdo C. C. A. A.

Propietario

DR. RUFINA DIAZ URIBE

Suplente

FIS. LUCIO ANDRADE BUENDIA

Suplente

DR. ARMANDO ORTIZ REBOLLO

Consejo Departamental de Física

DRA. PATRICIA GOLDSTEIN-MENACHE
Coordinadora de Licenciatura

Agradecimientos

Al Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón, por haber aceptado ser el director de éste trabajo, por el apoyo, por su paciencia y sobre todo por la confianza que amablemente deposito en mi, pero sobre todo por sus consejos invaluable. Agradezco de igual manera todo el tiempo que me dedicó para finalmente concluir este trabajo. Su integra amistad y por ser uno de mis mejores profesores durante mi Licenciatura.

Al Dr. Luis F. Rodríguez del IF-UNAM por haberme apoyado en análisis de algunas muestras utilizadas en este trabajo.

Al IIM-UNAM por haberme permitido realizar mi tesis en esta institución y utilizar el equipo necesario para el mismo fin, así mismo por haberme otorgado la beca de PROBETEL, durante 7 meses para realizar mi trabajo de tesis.

A mis sinodales:

Dr. Juan Carlos alonso

Por haber revisado mi trabajo escrito una y mil veces, por sus sugerencias y comentarios al respecto.

Dra. Maria del Pilar

Por mostrarse siempre con su amable sonrisa tan comprensiva que para mi fue de gran ayuda.

Dr. Armando Ortiz

Por sus haber revisado mi tesis, por sus correcciones y sugerencias que hizo al respecto y lo amable que siempre se porto con migo.

Dr. Rufino Díaz

Por haber revisado mi trabajo y haber tenido paciencia con mi persona.

Fis. Lucio Andrade

Por sus amables comentarios acerca de mi trabajo.

A Fernando

Por llegar a mi vida llenándome de tanto cariño y amor, y por tener siempre para mi una sonrisa y abrazos de consuelo.

A la memoria de mis abuelos

Rafaela Carrillo y Heriberto Contreras

Por su amor y entrega total a mi vida, por haber hecho de mi una persona de bien y fuerte capaz de vencer cualquier obstáculo y lograr sus objetivos.

A mis Padres

Imelda Bucio C., por haberme dado la oportunidad de vivir y aceptarme como soy

y

José N. Díaz, donde quiera que el este, por haberme dado la vida

A Javier

Por tanto que ha compartido y ha dado por mi, por sus consejos, por su paciencia, pero sobre todo por haberme permitido conocer a la maravillosa persona que hay dentro de él y que talvez pocos tienen la fortuna de conocer y de tener por amigo.

A Juan Carlos Alonso

Por ser uno de mis mejores amigos, y por haberme impulsado a seguir adelante apoyándome siempre y de manera incondicional.

A Julieta Fierro

Que con sus clases me enseñó que el ser *un verdadero maestro no lo es siempre aquel de alto grado sino aquel cuya sabiduría le sobra para ser humilde, y de buen corazón para transmitir lo que se sabe.*

A mis mejores profesores de la Licenciatura

Ma. Sabina R. Chavarria, Manuel Peimbert S., J.C. Alonso, José L. Estrada, Arturo Nogueira J., Lucio Andrade, H. Cruz Manjares. Por haberme hecho grata mi carrera, con sus clases siempre tan amenas y llenas de conocimiento.

Resumen

En este trabajo se analizaron los mecanismos físicos mediante los cuales se reduce la constante dieléctrica de las películas delgadas de SiO_2 depositadas en el IIM-UNAM por el la técnica RPECVD. Inicialmente se llevo acabo una caracterización de las películas midiendo el índice de refracción mediante la técnica de elipsometría, y haciendo un análisis estructural y de composición por espectroscopia de transmisión en el infrarrojo, con un espectrofotómetro de transformada de Fourier (FTIR) NICOLET 210 que opera en un intervalo de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Para determinar cuantitativamente el contenido de flúor en las películas se utilizó la técnica de Reacciones Nucleares Resonantes (RNR) en colaboración con el instituto de Física de la UNAM. Del espectro típico de transmisión IR de una película depositada con el flujo de hidrógeno mas bajo (1 sccm), se identificó la banda de absorción de los enlaces Si-F en 940 cm^{-1} , lo cual demostró la incorporación de flúor en la película. Los cambios encontrados al comparar este espectro con los correspondientes al espectro de películas depositadas con un flujo mayor de hidrógeno, indican que al aumentar el flujo de hidrógeno la incorporación de flúor en las películas disminuye.

Con el estudio anterior se observó claramente que el índice de refracción de las películas disminuye conforme aumenta el porcentaje de flúor incorporado en éstas. Posteriormente se desarrollo y se aplicó un modelo para determinar los mecanismos físicos mediante los cuales disminuye el índice de refracción de las películas de SiO_2 , al incorporarles flúor, y determinar la contribución de la polarizabilidad electrónica y de la porosidad a la reducción del índice de refracción de las películas de $\text{SiO}_2\text{:F}$ en función de la cantidad de flúor incorporado. El modelo se desarrolló a partir de la aplicación de la ecuación de Clausius Mossotti (C-M) y de Maxwell-Garnett (M-G), de la Teoría del Medio Efectivo (TME), al $\text{SiO}_2\text{:F}$, considerándolo como una mezcla homogénea de SiO_2 y $\text{Si}_2\text{O}_3\text{F}_2$, es decir, expresada en términos de la fórmula química $(\text{SiO}_2)_x(\text{Si}_2\text{O}_3\text{F}_2)_{1-x}$, donde $0 < x < 1$ representa la fracción de SiO_2 en el compuesto, y esta dado en términos de la fracción de flúor incorporado en la película (x). Se estimaron las polarizabilidades del SiO_2 y del $\text{Si}_2\text{O}_3\text{F}_2$ y se aplicó la ecuación de C-M para calcular la reducción de índice de refracción al aumentar la fracción de flúor incorporado en la película. Sin embargo dicha reducción no coincidió con la reducción observada experimentalmente. Debido a esto además de la polarizabilidad

electrónica se tuvo que considerar la contribución de la porosidad en la reducción del índice de refracción de la película. Para esto se aplicó la ecuación de M-G al sistema compuesto de $(\text{SiO}_2)_x(\text{Si}_2\text{O}_3\text{F}_2)_{1-x}$ y una fracción de poros dependiente de la fracción de flúor incorporado en la película. Los valores del índice de refracción obtenidos al suponer una relación del tipo $f_p = a + b(f_F)^4$, con a y b constantes, se lograron ajustar a los datos experimentales. De este trabajo se concluye que la reducción en la polarizabilidad electrónica debida a la incorporación de flúor no es suficiente para explicar la reducción en el índice de refracción, sino que la porosidad generada en la película es el mecanismo más importante para ésta reducción.

Índice

	Página
Índice	1
Introducción	3
CAPITULO I	
Películas Delgadas de dióxido de silicio y métodos de depósito	
1.1 Características y aplicaciones del dióxido de silicio	7
1.2 Métodos de preparación de las películas delgadas de SiO ₂	9
1.2.1 Depósito de vapores químicos asistido por temperatura (CVD-térmico)	9
1.2.2 Técnica de depósito asistido por plasma	11
a) Depósito de vapores químicos asistido por plasma directo (PECVD)	12
b) Depósito de vapores químicos asistido por plasma remoto (RPECVD)	14
CAPITULO II	
Función dieléctrica, índice de refracción, y la teoría del medio efectivo	
2.1 Definición de la constante dieléctrica	17
2.1.1 Definición empírica	17
2.1.2 Relación entre la constante dieléctrica y la susceptibilidad eléctrica	18
2.2 Análisis microscópico de un dieléctrico	20
2.3 Relación de Clausius-Mossotti	23
2.4 Campos oscilantes en sólidos: Función dieléctrica e índice de refracción.	25
2.4.1 Ecuaciones de Maxwell y propagación de ondas electromagnéticas en sólidos	26
2.5 Modelo del Oscilador de Lorentz	30
2.5.1 Modelo clásico	30
2.5.2 Modelo cuántico	35
2.6 Contribuciones a la constante dieléctrica	36
2.7 Teoría del medio efectivo: ecuaciones de Lorentz-Lorentz, Maxwell-Garnett y Bruggeman	38

CAPITULO III

Estructura y propiedades dieléctricas del SiO₂ y del SiO₂:F

3.1 Estructura y propiedades del SiO₂ ideal	41
3.2 Estructura y propiedades de las películas de SiO₂ depositadas por métodos CVD	44
a) Relación entre la composición, la densidad y el índice de refracción	44
b) Relación entre la composición, la densidad y el Espectro de transmisión IR	45
3.3 Estructura y propiedades del SiO₂:F	46
a) Efecto de la impurificación con flúor en los espectros de transmisión IR del SiO ₂	46
b) Modelo de composición y estructura del SiO ₂ :F	47
c) Función dieléctrica del SiO ₂ :F	48

CAPITULO IV

Desarrollo y Resultados experimentales

4.1 Condiciones de depósito	50
4.2 Caracterización	50
4.3 Resultados experimentales	51

CAPITULO V

Discusión

5.1 Modelaje del índice de refracción de las películas	59
5.1.1 Contribución de la polarizabilidad electrónica	59
5.1.2 Contribución de la porosidad	64
5.2 Mecanismos de reducción de la constante dieléctrica	67

Conclusiones	69
---------------------	-----------

Bibliografía	70
---------------------	-----------

INTRODUCCIÓN

El dióxido de silicio (SiO_2) es uno de los materiales aislantes más importantes dentro de la industria de los circuitos integrados.⁽¹⁻²⁾ El SiO_2 es utilizado principalmente para la elaboración de estructuras MOS (Metal-Oxido-Semiconductor) que son la base de los transistores de efecto campo tipo MOS (en inglés, MOSFETs). Se utiliza también para aislar eléctricamente niveles múltiples de interconexiones metálicas entre dispositivos en circuitos integrados. Para realizar el depósito de películas de SiO_2 existen diversas técnicas, tales como: depósito de vapores químicos asistido térmicamente (termal-CVD, del inglés, chemical vapor deposition), depósito de vapores químicos asistido por plasma (PECVD, del inglés, plasma enhanced CVD) y por plasma remoto (RPECVD). Cabe señalar que dentro de la industria de circuitos integrados a escala ultra grande existe un gran interés en las técnicas de depósito a bajas temperaturas, tales como las asistidas por plasma, para evitar la interdifusión entre los distintos microcomponentes del circuito y/o degradación de las películas semiconductoras, aislantes y/o metálicas que lo forman.

Otro interés que ha surgido recientemente en la industria de circuitos integrados⁽³⁻⁵⁾ es la reducción de la constante dieléctrica de las capas dieléctricas utilizadas para el aislamiento eléctrico entre las líneas metálicas de interconexión de los circuitos, ya que ésta limita en gran medida la velocidad de transmisión y procesamiento de datos. Debido a su calidad dieléctrica y a su compatibilidad con el silicio se ha encontrado que las películas delgadas de SiO_2 impurificadas con fluor ($\text{SiO}_2:\text{F}$) son una de las mejores opciones para reducir la constante dieléctrica de dichas capas de aislamiento intermetálicas.

Recientemente se han reportado una gran cantidad de trabajos de investigación que demuestran que por medio de la impurificación de las películas de SiO_2 con flúor⁽³⁾ (también denotadas como SiOF), es posible reducir la constante dieléctrica desde un valor de 4, correspondiente al SiO_2 puro, hasta valores menores que 3, correspondientes a concentraciones de incorporación de flúor del orden o mayores que el 15% atómico.

Así mismo, los estudios realizados sobre el tema, han demostrado que la efectividad en la reducción de la constante dieléctrica de las películas, esta en función del contenido de flúor incorporado en la película (grado de impurificación en la película), lo cual a su vez depende directamente de la técnica utilizada para el depósito y de las condiciones del mismo.

También, se ha encontrado que la estabilidad química y la calidad dieléctrica de las películas disminuyen, dependiendo del método y de las condiciones de preparación, conforme aumenta el contenido de flúor en ellas.

Por tanto el reto desde el punto de vista tecnológico es desarrollar y continuar aplicando las técnicas de preparación de películas delgadas de SiOF, para determinar finalmente que condiciones son las más adecuadas para reducir lo más posible la constante dieléctrica de ese material y, obviamente, mantener sus propiedades dieléctricas cercanas a las del SiO₂ puro, por ejemplo que tenga un buen aislamiento eléctrico aun para disminuciones grandes de la constante dieléctrica.

Desde el punto de vista de la ciencia básica el problema científico importante, íntimamente relacionado con el desarrollo tecnológico, es comprender los mecanismos físicos mediante los cuales se reduce la constante dieléctrica del SiO₂ al introducirle diferentes concentraciones de flúor.

Existen algunos trabajos recientes que se han dirigido, usando diferentes aproximaciones, a identificar, explicar, e incluso cuantificar los diferentes mecanismos responsables de la disminución de la constante dieléctrica de las películas de SiOF al incorporarles flúor. La mayoría de estos trabajos revelan de manera especulativa que existen cuatro posibles mecanismos mediante los cuales se reduce la constante dieléctrica del SiO₂ al incorporarle flúor, que son⁽⁶⁾:

- 1) El flúor extrae y reemplaza constituyentes más polarizables de la red del SiO₂, tales como enlaces Si-OH, y reduce su concentración en la película. Como consecuencia de la remoción de los enlaces Si-OH la constante dieléctrica del material disminuye.
- 2) La incorporación de enlaces Si-F, en lugar de enlaces Si-O reduce la polarizabilidad iónica de los enlaces Si-O restantes. De esta manera se reduce la contribución iónica a la constante dieléctrica.
- 3) El reemplazamiento de enlaces Si-O de la matriz de SiO₂ con enlaces Si-F reduce la polarizabilidad electrónica de la matriz y por lo tanto la contribución electrónica a la constante dieléctrica.
- 4) La incorporación de flúor conduce a una película más porosa mediante la creación de oquedades en la red del SiO₂; por lo tanto, una combinación de oquedades o poros y las propiedades del SiO₂ constituye la constante dieléctrica efectiva de la película resultante.

La combinación de dos o más de estos efectos puede ser la responsable de la reducción total de la constante dieléctrica. Sin embargo, la existencia, cuantificación o contribución de cada uno de ellos todavía no es clara, esto debido a que cada uno depende del método y de condiciones usadas para la preparación de las películas de SiOF.

Algunos de los trabajos realizados en esta dirección⁽³⁾, han cuantificado de manera empírica la contribución de los distintos mecanismos listados anteriormente. Por ejemplo, mediante la aplicación *in situ* de técnicas de elipsometría espectroscópica, espectroscopia infrarroja (IR), en combinación con las relaciones de dispersión de Kramers-Kronig, se ha estimado que en películas delgadas de SiOF depositadas a partir de plasmas de SiF₄ y O₂, la componente electrónica determinada a partir del índice de refracción contribuye con 1/3 de la constante dieléctrica total, y que entre 1/4 y 1/3 se debe a la componente iónica, aunque no es claro el origen de la contribución restante, y no se comenta nada sobre la contribución de la porosidad. Otros trabajos básicos se han enfocado principalmente al estudio de la contribución iónica en la reducción de la constante dieléctrica, combinando medidas de transmisión de infrarrojo con modelos que relacionan las características vibracionales con la ionicidad y electronegatividad de los átomos de silicio enlazados a silicio y a oxígeno dentro de la red del SiOF. Cabe señalar que en estos trabajos no se estudia ni se considera el efecto de la porosidad en la reducción de la constante dieléctrica de las películas de SiOF. Por el contrario, en otro trabajo empírico reciente, la disminución del índice de refracción de películas delgadas de SiO_xF_y se atribuye únicamente a la porosidad de las películas.

Lo que se expone en esta tesis es un estudio experimental y teórico de la reducción del índice de refracción de las películas de SiO₂:F depositadas mediante la técnica de RPECVD a partir de mezclas de SiF₄/H₂/O₂/He. El estudio experimental se basó en la determinación del índice de refracción de las películas y su relación con su estructura, composición y contenido de flúor, determinadas mediante las técnicas de elipsometría a una longitud de onda fija (632 nm), espectroscopia IR y reacciones nucleares resonantes.

Para modelar el comportamiento experimental del índice de refracción en función del contenido de flúor incorporado en la película se utilizó la ecuación de Clausius-Mossotti y Maxwell-Garnett de la teoría del medio efectivo para un medio compuesto⁽⁷⁾.

Otro propósito implícito en este trabajo es entender los mecanismos de reducción de la constante dieléctrica de las películas estudiadas, conforme aumenta la incorporación de flúor, y su relación con la estructura y la composición química de las películas.

CAPÍTULO I

PELÍCULAS DE DIÓXIDO DE SILICIO Y MÉTODOS DE DEPÓSITO

1.1 Características y aplicaciones del dióxido de silicio

El dióxido de silicio (SiO_2) es un material que ha sido ampliamente utilizado dentro de varias ramas industriales, principalmente en la industria de la microelectrónica, debido a que cuenta con una gran número de características sumamente importantes para su aplicación en esa industria.

A continuación se muestra una lista de algunas de las características primordiales del dióxido de silicio puro y de más alta calidad :^(8,20)

- a) Resistividad eléctrica alta $\rho = 10^{14} - 10^{16} \Omega \text{ cm}$) Constante dieléctrica relativamente baja (3.9 – 4)
- c) Alta resistencia a la ruptura dieléctrica, es decir tiene un campo de ruptura muy alto ($E_B \approx 10 \text{ MVolt/cm}$)
- d) Resistente a la corrosión
- e) Resistente al ataque químico, esto significa que es inerte a casi todas las sustancias incluyendo los ácidos (excepto al HF)
- f) Alta dureza
- g) Tiene una temperatura de fusión muy alta ($\approx 1600^\circ\text{C}$), lo cual permite temperaturas de trabajo bastante altas
- h) Su coeficiente de expansión es muy bajo, esto significa que se puede someter a temperaturas muy altas y enfriarlo rápidamente de manera muy abrupta sin que sufra fractura
- i) Tiene un amplio rango de transparencia, dicho de otra manera es transparente en un rango de frecuencias muy amplio que va desde el UV-lejano (19nm), hasta el Infrarrojo cercano (3500nm), para espesores de 1000Å.

Debido a su baja conductividad eléctrica y a la alta resistencia que tiene a la ruptura dieléctrica, la aplicación primordial de las películas de dióxido de silicio como aislante es dentro de la industria de la microelectrónica para la fabricación de circuitos integrados.

Dentro de la fabricación de circuitos integrados⁽⁹⁾, el dióxido de silicio es utilizado principalmente como capa aislante en la compuerta de transistores efecto campo tipo Metal-Oxido-Semiconductor (MOSFETs). Hay que señalar que los amplificadores MOSFETs basados en silicio y dióxido de silicio, son los más importantes dentro de la industria de circuitos integrados. Esto se debe entre otras cosas, a que la pareja silicio-dióxido de silicio permite fabricar de manera reproducible MOSFETs estables y con una alta velocidad de respuesta (muy rápidos), que trabajan con un voltaje de operación bajo (es decir utilizan una mínima energía para su funcionamiento).

Otra aplicación de las películas delgadas de SiO_2 es para aislar cada uno de los elementos que componen a dichos circuitos, así como para aislar varios circuitos entre sí. Debido a su baja constante dieléctrica el SiO_2 se utiliza también como aislante intermetálico, es decir, para aislar líneas metálicas en la interconexión de los dispositivos que conforman el circuito. Es precisamente, esta aplicación la que más interesa en este trabajo, dado que recientemente ha surgido un gran interés en la incorporación de flúor en películas de SiO_2 con el propósito de reducir aún más la constante dieléctrica.

Además de las aplicaciones mencionadas anteriormente, debido a sus otras propiedades (ópticas, químicas, etc.) las películas de SiO_2 se utilizan también como recubrimientos de protección y pasivación química de circuitos integrados, como recubrimientos protectores y antirreflejantes para la fabricación de celdas solares, etc.

1.2 Métodos de preparación de las películas delgadas de SiO₂

Dentro de la industria electrónica las películas de dióxido de silicio se depositan normalmente sobre obleas de silicio monocristalino. Para realizar estos depósitos existe una gran cantidad de métodos⁽⁹⁻¹⁰⁾, de los cuales los más comunes caen dentro de los denominados métodos de Depósito de Vapores Químicos, abreviados como CVD, del inglés Chemical Vapor Deposition. En estos procesos la película del material deseado se obtiene mediante la descomposición de gases fuente y la reacción, en la superficie del sustrato, de los diferentes radicales químicos generados por esta descomposición.

Los métodos CVD pueden dividirse a su vez en diferentes tipos, que dependerán de la forma en la cual se active la reacción del gas, de los cuales los más comunes son:

- a) Depósito de Vapores Químicos Asistido por Temperatura (CVD-Térmico).
- b) Depósito de Vapores Químicos Asistido por Plasma, denotado por las siglas PECVD, del inglés Plasma Enhanced CVD.

De éstos métodos se elige el más conveniente, dependiendo de la aplicación y/o las características que se requieran de nuestra película de dióxido de silicio para dicha aplicación. Cada uno de los métodos de depósito antes mencionados se explican brevemente a continuación.

1.2.1 Depósito de vapores químicos asistido por temperatura (CVD-Térmico)

Esta técnica de depósito es la más comúnmente utilizada para el depósito de películas delgadas de semiconductores y aislantes que tienen como base al silicio (silicio policristalino, dióxido de silicio, nitruro de silicio, oxinitruro de silicio) que se emplean principalmente para la fabricación de dispositivos electrónicos. Como su nombre lo indica, en este proceso la energía necesaria para llevar a cabo la reacción es suministrada térmicamente.

El proceso de depósito de las películas delgadas utilizando esta técnica, cuyo arreglo se muestra en la figura 1.1, se lleva a cabo de la siguiente manera:

- 1) Mediante un calefactor o una bobina de inducción RF se calienta el sustrato, se encuentra en una cámara de vacío (a presión menor que la atmosférica).
- 2) Se introducen los gases fuente adecuados a la cámara de reacción.
- 3) Se hacen pasar los gases fuente sobre la superficie del sustrato que se encuentra a una temperatura elevada, para que estos se disocien y reaccionen, formando la película.

Los gases fuente mas utilizados para el depósito de películas de compuestos de silicio por esta técnica, son; silano (SiH_4) como material fuente de silicio, oxígeno (O_2) u oxido nitroso (N_2O) como material fuente de oxígeno, amonía (NH_3) como fuente de nitrógeno, y metano (CH_4) como fuente de carbono.

La temperatura bajo la cual se llevan a cabo los procesos CVD térmicos dependen en gran medida de los gases fuente empleados, sin embargo, generalmente la temperatura varía entre los 600°C y 1000°C .

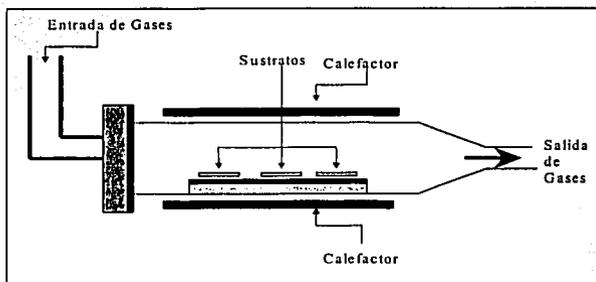


Figura 1.1 Sistema CVD-Térmico

Ventajas y desventajas del método CVD- térmico:

Una de las ventajas más importantes de este método es su gran flexibilidad y reproducibilidad, es decir, que una extensa variedad de películas se pueden producir con propiedades eléctricas y composición química idénticas en cualquier sustrato que pueda tolerar las altas temperaturas de depósito.

Otra de sus ventajas es que las tasas de depósito son relativamente altas, típicamente de $1000 \text{ \AA}/\text{min}$, además de que estos depósitos se pueden realizar sobre sustratos de geometrías diversas, y bajo condiciones adecuadas se pueden obtener películas con muy buena uniformidad sobre

áreas grandes. La producción de las películas utilizando este método es relativamente de bajo costo.

Sin embargo los métodos CVD térmicos, tienen la *desventaja* de que los substratos sobre los que se va a realizar el depósito se deben calentar a temperaturas muy elevadas (600°C-1000°C) para disociar los gases y así poder generar las reacciones químicas que forman a la película⁽⁸⁾. Esta condición es desfavorable para la construcción de circuitos integrados a gran escala y de dispositivos electrónicos con base en el silicio amorfo hidrogenado, ya que para este tipo de aplicaciones se requiere de temperaturas más bajas, que van de los 200°C a los 350°C, para impedir la interdifusión entre las componentes del circuito y/o evitar la degradación de las películas en el ambiente gaseoso. Por lo dicho anteriormente se ha recurrido a técnicas de depósito a bajas temperaturas, tales como las técnicas de depósito asistidas por plasma.

1.2.2 Técnicas de depósito asistido por plasma

En estos procesos se utiliza un plasma para descomponer los gases y producir las reacciones químicas que dan lugar al depósito de la película. Ya que en este tipo de técnicas no es necesario calentar los gases para su disociación, se tiene la ventaja intrínseca de que el depósito se puede realizar a temperaturas de substrato bajas, permitiendo que las películas se pueden depositar sobre diversos substratos y dispositivos compuestos de multicapas, sin producirles daño o degradación.

El desarrollo de este tipo de técnicas asistidas por plasma ha presentado también algunos inconvenientes y problemas substanciales⁽¹⁰⁾, uno de los cuales es la reproducibilidad de los depósitos, y el otro es que las películas depositadas por plasma en general resultan de menor calidad que las películas depositadas por el método CVD térmico a una temperatura de substrato mas elevada. Con el propósito de resolver estos problemas se han desarrollado distintas variantes de los métodos CVD que utilizan plasma para el depósito de las películas delgadas, los cuales se pueden clasificar en los métodos de depósito de vapores químicos asistido por plasma directo y remoto, denotados respectivamente como, PECVD y RPECVD, del inglés Remote-PECVD, que se explican a continuación.

a) Depósito de vapores químicos asistido por plasma directo (PECVD)

Este proceso se lleva a cabo a través de una descarga eléctrica con los gases fuentes por medio de la aplicación de un voltaje de radiofrecuencia RF entre dos electrodos dentro de una cámara de vacío (ver figura 1.2), que aporta la energía suficiente para que de este modo se den las reacciones químicas de los gases que dan finalmente origen al depósito de la película. En este caso el sustrato se encuentra inmerso dentro de la zona del plasma, ya que se coloca en uno de los electrodos, generalmente en el electrodo conectado a tierra.

En general la tasa de depósito, la uniformidad y las propiedades de las películas depositadas por PECVD dependen de los diferentes factores de trabajo tales como; la potencia del plasma, la presión total y parcial de los gases fuente, de las tasas de depósito de estos, de la temperatura del sustrato, así como de la geometría del sistema de depósito utilizado.

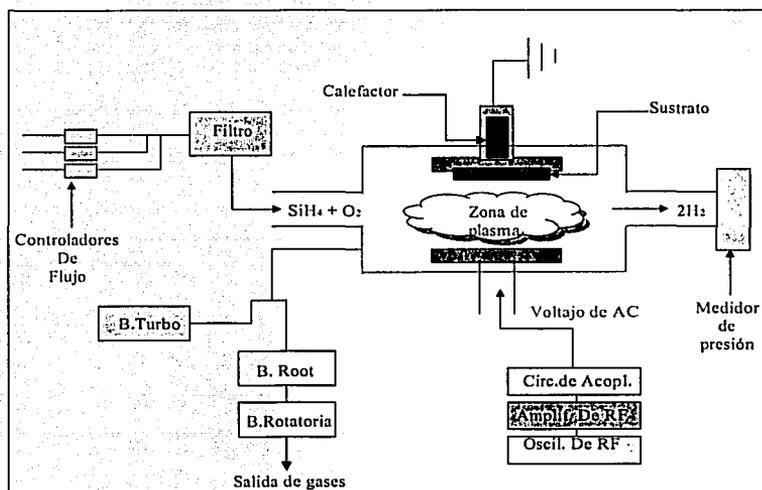


Figura 1.2 Sistema de depósito PECVD

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Ventajas y desventajas del depósito de películas por PECVD:

Esta técnica tiene ventajas similares a las del método CVD tales como; reproducibilidad y versatilidad para depositar películas delgadas sobre cualquier tipo de sustrato y de área grande, costo de operación bajo, etc., pero con la ventaja adicional de que las temperaturas de depósito son bajas, lo cual es esencial para la aplicación de las películas en la industria de los circuitos integrados⁽¹⁰⁾. Con este método se han depositado películas de diversos compuestos de silicio a temperaturas entre los 100°C y 350°C, que son mucho menores a las temperaturas de depósito del proceso CVD térmico utilizando los mismos gases de trabajo (por ejemplo el silano SiH₄)⁽¹⁰⁾.

La técnica PECVD presenta también algunas *desventajas*: una de ellas es que, debido a que el sustrato se encuentra inmerso en la zona de plasma éste queda sometido al bombardeo continuo de las partículas energéticas que forman el plasma (iones y electrones), lo cual daña la estructura y propiedades de la película que se está depositando. Otra desventaja es que debido a que todos los gases participantes en el depósito son excitados, se tiene poco control sobre las reacciones que dan lugar al depósito de la película.

Un problema inherente a la técnica PECVD surge al depositar a bajas temperaturas películas aislantes de silicio usando gases fuente que contienen hidrógeno, tales como el silano (SiH₄), ya que en éste caso queda hidrógeno incorporado en la película, lo cual deteriora su calidad dieléctrica. Cabe mencionar que este problema persiste incluso para la preparación de películas de (SiO₂:F), cuando se usan plasmas de mezclas tales como SiH₄/O₂/CF₄, ya que en éste caso para que el flúor se incorpore en las películas de SiO₂ es necesario primero remover el hidrógeno contenido en los precursores del depósito.

Debido a estos problemas se ha recurrido a variaciones de los métodos PECVD, tales como los RPECVD, y al uso de otros gases fuente de silicio tales como el tetrafluoruro de silicio (SiF₄) y el tetracloruro de silicio (SiCl₄)⁽¹⁰⁾.

b) Depósito de vapores químicos asistido por plasma remoto (RPECVD)

Las técnicas RPECVD son una variante de las técnicas PECVD en las cuales el sustrato se coloca fuera y alejado de la región donde se genera el plasma, de manera que las partículas energéticas de éste ya no pueden bombardear al sustrato, y por tanto se evita que la película sea dañada⁽⁸⁾. Además en las técnicas RPECVD, no se introducen todos los gases de alimentación en la región del plasma, de tal modo que estos gases reaccionan en una región comprendida entre la superficie del sustrato y el plasma. Esto permite tener un mejor control de las reacciones químicas que dan lugar al depósito de la película.

Dentro de los procesos RPECVD existen también variaciones tanto en la geometría del sistema como en la manera de suministrar la energía para generar el plasma, lo cual influye en la densidad y energía de los iones y electrones que forman el plasma. En lo que se refiere a la manera de generar el plasma, los procesos RPECVD más sencillos utilizan descargas de tipo capacitivo ó inductivo, en cuyos casos los procesos se denominan, RPECVD-capacitivo ó RPECVD-inductivo, respectivamente.

De los métodos mencionados anteriormente, el método RPECVD-Inductivo⁽⁸⁾, es muy común y es el que se utilizó para el depósito de las películas que se estudiaron en este trabajo. En este método, la descarga inductiva se genera mediante la aplicación de un voltaje de radio frecuencia (rf) a una bobina de tipo cilíndrico que envuelve a un tubo de cuarzo que forma parte de la cámara de reacción, como se ve en la figura 1.3. En este tipo de descarga, la potencia de RF se transfiere al plasma eficientemente, permitiendo obtener densidades de electrones que van de 10^{11} hasta 10^{13} cm^{-3} , que son mayores que en las descargas de tipo capacitivo.

Se ha demostrado que mediante el método RPECVD-Inductivo, es posible depositar a bajas temperaturas películas de SiO_2 libres de hidrógeno utilizando como gases fuente: $\text{O}_2 / \text{He} / \text{SiH}_4$ (11-12). En este caso, el helio y el oxígeno se suministran en la zona del plasma y una vez excitados estos gases se llevan a la región fuera del plasma donde se mezclan y reaccionan con el SiH_4 cerca del sustrato en el cual se lleva a cabo el proceso CVD.

Dichas películas han resultado con calidad suficiente para ser utilizadas como capas aislantes en una gran variedad de dispositivos electrónicos y elementos en circuitos integrados. Sin embargo, en este caso la temperatura del sustrato sobre el que se depositan las películas es todavía relativamente alta (350 °C), además de que es necesario utilizar una alta dilución de helio para reducir la cantidad de hidrógeno incorporado en las películas, lo cual contribuye a elevar el costo de la técnica.

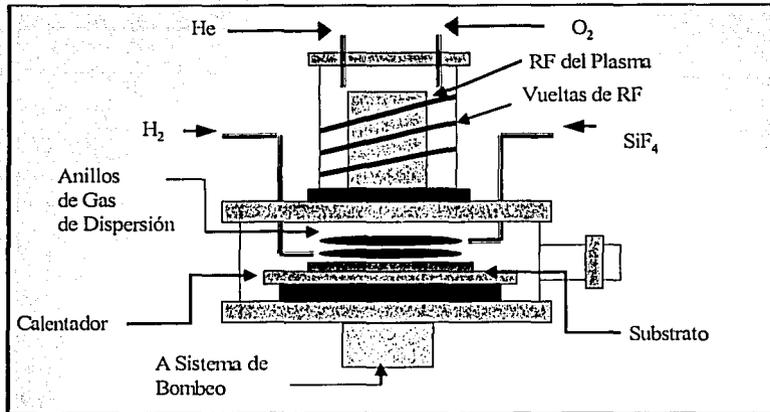


Figura 1.3 Sistema de depósito RPECVD

Desde hace más de una década en el IIM-UNAM se han aplicado las técnicas PECVD y RPECVD para depositar a bajas temperaturas (250°C) películas delgadas de dióxido de silicio libres de hidrógeno, utilizando como gases primarios de silicio, halogenuros de silicio tales como: SiF₄ (tetrafluoruro de silicio), y SiCl₄ (tetracloruro de silicio), en combinación con hidrógeno y oxígeno u óxido nítrico. Cabe señalar que a pesar de que en estos casos se puede utilizar argón en lugar de helio con flujos mucho menores que los requeridos cuando se utiliza SiH₄, se han producido películas de calidad suficiente para diversas aplicaciones en microelectrónica. Recientemente, la técnica RPECVD se ha aplicado para realizar depósitos de películas de SiO₂:F (dióxido de silicio impurificadas con flúor), utilizando mezclas de SiF₄ / He / O₂ / H₂ como gases primarios, con la finalidad de aplicarlas como aislantes intermetálicos de constante dieléctrica baja.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Además de los métodos mencionados anteriormente existen otras técnicas para depositar películas delgadas de SiO_2 y de $\text{SiO}_2\text{:F}$. Como ejemplos se pueden mencionar: foto-CVD erosión catódica, ablación láser, y otras técnicas llamadas LPD o *deposito en fase liquida* que consisten en sumergir sustratos de silicio (Si) en sustancias ácidas altamente concentradas, tales como ácido hexafluorosilico (H_2SiF_6). Sin embargo se ha demostrado que las películas depositadas por estos métodos son de baja calidad y presentan un contenido considerable de hidrógeno, y en otros casos no se sabe con certeza las propiedades eléctricas de las películas depositadas.

Por lo expuesto anteriormente el depósito de las películas de $\text{SiO}_2\text{:F}$ estudiadas en este trabajo se realizó mediante el método RPECVD.

CAPÍTULO II

FUNCIÓN DIELECTRICA, ÍNDICE DE REFRACCIÓN Y LA TEORIA DEL MEDIO EFECTIVO

2.1 Definición de la constante dieléctrica

Los materiales aislantes, también llamados dieléctricos presentan una respuesta diferente a la de los materiales conductores ante la presencia de campos eléctricos. En los materiales dieléctricos en lugar de haber una conducción de corriente eléctrica cuando se les aplica un campo eléctrico¹³ ocurre una deformación global en la distribución de carga, esto ocurre como resultado de la separación local de cargas positivas y negativas que componen al dieléctrico. Cuando este fenómeno ocurre se dice que el material se polariza eléctricamente. La conductividad eléctrica es la característica más importante de un material conductor que determina su interacción con los campos eléctricos y se define como su capacidad para conducir una corriente eléctrica. De la misma manera se puede decir que la constante dieléctrica caracteriza la respuesta que presenta un material dieléctrico ante la presencia de campos eléctricos y se puede definir como la capacidad que tiene el material para polarizarse.

2.1.1 Definición empírica

El primero en estudiar el comportamiento de los materiales dieléctricos e introducir el concepto de constante dieléctrica fue Michel Faraday, mediante experimentos que realizó con capacitores de placas planas paralelas, cuya función principal es la del almacenamiento de carga. La definición empírica de la constante dieléctrica (ϵ) de un material dieléctrico se basa en este tipo de experimentos y se define como ⁽¹³⁾:

$$\epsilon = \frac{C}{C_0} > 1 \quad (1)$$

En donde C_0 es la capacitancia del capacitor sin dieléctrico o vacío y C es la capacitancia del mismo capacitor con dieléctrico.

2.1.2 Relación entre la constante dieléctrica y la susceptibilidad eléctrica

Como se verá en esta sección, la constante dieléctrica, ϵ , es una propiedad intrínseca de cada material que se relaciona con otra propiedad macroscópica llamada susceptibilidad eléctrica, χ_e , que nos dice qué tan polarizable es el material. Esta propiedad macroscópica más que depender del tamaño y la forma que tenga el material, dependerá de aspectos microscópicos, tales como el tipo de enlace entre los átomos del material y de la estructura o arreglo de éstos.

El efecto de polarización eléctrica de un material se puede visualizar al considerar el comportamiento del campo eléctrico dentro de un capacitor de placas paralelas cuando se le introduce un dieléctrico manteniendo su carga constante.

Para realizar este análisis se parte de la definición de capacitancia ($C = Q / V$) y de la relación general entre el campo eléctrico, E entre las placas del capacitor, y el voltaje entre estas, dada por:

$$V = E d \quad (2)$$

donde:

d es la distancia de separación entre las placas del capacitor

Aplicando la ecuación (2) para el caso del capacitor vacío (sin dieléctrico) se tiene que:

$$V_0 = E_0 d \quad (2a)$$

mientras que para el caso del capacitor cuando se le introduce un dieléctrico manteniendo su carga Q constante se tiene que:

$$V = E d \quad (2b)$$

Dividiendo la ecuación (2a) entre la (2b), y utilizando la ecuación (1) que define la constante dieléctrica en términos de las capacitancias del capacitor con y sin dieléctrico, cuando éste último se introduce manteniendo la carga constante se tiene que:

$$\frac{E_0}{E} = \frac{V_0}{V} = \frac{C}{C_0} = \epsilon \quad (3)$$

Esta ecuación relaciona la constante dieléctrica del dieléctrico con el cambio que ocurre en el campo eléctrico cuando este se introduce dentro del capacitor, manteniendo su carga constante.

Ahora bien, ya que $\epsilon > 1 \Rightarrow E_0 > E$, lo cual quiere decir que el efecto de introducir el dieléctrico en el capacitor a carga constante es reducir el campo eléctrico neto entre sus placas.

La explicación de la disminución del campo eléctrico se puede hacer considerando que al aplicarle un campo eléctrico (E_0) al dieléctrico se induce una carga de polarización tal como se muestra en la figura 2.1, que a la vez genera su propio campo, llamado campo de polarización (E_p), el cual se opone al campo externo (E_0) producido por la carga en las placas. Entonces el campo eléctrico total resultante E , será la suma vectorial de estos dos campos, y tendrá la misma dirección del campo eléctrico externo (E_0), sólo que será de magnitud menor véase figura 2.1b. De lo mencionado anteriormente se puede concluir que: *si se introduce un material dieléctrico dentro de un campo eléctrico externo aparecen cargas superficiales inducidas, las cuales tienden a debilitar el campo eléctrico en el interior del dieléctrico* ⁽¹³⁾.

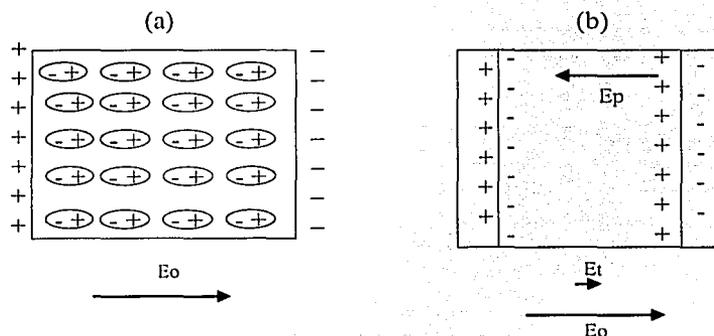


Figura 2.1 a) Un campo eléctrico externo E_0 separa localmente las cargas positivas de las cargas negativas de los átomos del dieléctrico. Como resultado se induce una carga superficial neta en el dieléctrico, positiva del lado derecho y negativa del lado izquierdo. b) Las cargas eléctricas inducidas generan un campo eléctrico inducido de polarización E_p el cual se encuentra en dirección contraria al campo aplicado. El campo neto sobre la lámina es E dado por la ecuación (4).

Matemáticamente se tiene que el campo neto dentro del dieléctrico es:

$$E = E_0 - E_p \quad (4)$$

si sustituimos la relación anterior en la ecuación (3) se obtiene:

$$\epsilon = \frac{E + E_p}{E} = 1 + \frac{E_p}{E} \quad (5)$$

Ahora bien, como muestra la figura 2.1 el campo E_p es el producido por la densidad superficial de carga de polarización $\sigma = P$, acumulada en las superficies planas del dieléctrico que están

contiguas a las placas del capacitor. Por lo tanto, aplicando la teoría del capacitor de placas paralelas al bloque de dieléctrico se tiene que ⁽¹⁴⁾:

$$E_p = 4\pi\sigma = 4\pi P \quad (cgs) \quad (6)$$

Como se verá un poco más adelante P es la magnitud del vector densidad de polarización y es directamente proporcional al campo neto E que siente el dieléctrico. La constante de proporcionalidad se define como la susceptibilidad eléctrica del material. Así, se tiene que

$$P = \chi_e E \quad (7)$$

de manera que sustituyendo las ecuaciones, (6) y (7) en la ecuación (5) se obtiene la ecuación para la constante dieléctrica de un material dieléctrico en términos la susceptibilidad eléctrica:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi_e \quad (8)$$

2.2 Análisis microscópico de un dieléctrico

La polarización que sufre un dieléctrico al aplicarle un campo eléctrico tiene también una explicación en términos microscópicos, analizando el comportamiento que tienen los átomos o unidades moleculares que componen al material dieléctrico, cuando éste se introduce dentro de un campo eléctrico. Para este análisis es importante señalar que hay dos tipos de dieléctricos; llamados polares y no polares ⁽¹³⁾.

Material dieléctrico polar: es aquel cuyas moléculas tienen un momento dipolar eléctrico permanente \vec{p} . Los dipolos existentes dentro de este tipo de dieléctrico tienden a alinearse en la misma dirección que el campo eléctrico aplicado. En la figura 2.2 se muestra un dipolo eléctrico, formado por dos cargas de igual magnitud q pero de signo opuesto separadas por una distancia d , dentro de un campo eléctrico uniforme E . El vector momento dipolar \vec{p} asociado a éste dipolo, que tiene una magnitud igual a $q d$, y está orientado en la dirección que va de la carga negativa a la positiva, originalmente hace un ángulo θ con el campo eléctrico. La interacción del dipolo con el campo eléctrico produce un par de fuerzas tal que el dipolo rota y tiende a alinearse en la misma dirección del campo.

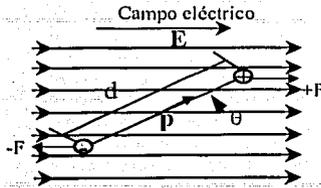


Figura 2.2 Dipolo eléctrico.

En la situación inicial cuando un dieléctrico polar se encuentra en ausencia de un campo eléctrico, es decir cuando $E = 0$, los dipolos que componen al material se encuentran orientados de forma aleatoria como indica la figura 2.3 a.

Sin embargo cuando el campo eléctrico que siente el dieléctrico es diferente de cero, esto es $E \neq 0$ los dipolos tienden a alinearse en la misma dirección que éste, tal como muestra la figura 2.3b. En esta situación el material queda polarizado de forma global, es decir queda con una polarización neta en la dirección del campo eléctrico.

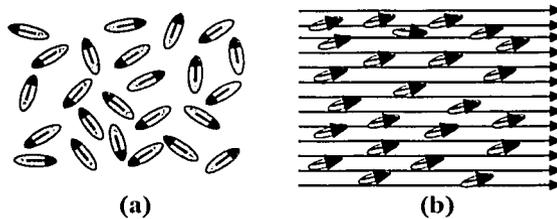


Figura 2.3 a) Moléculas con momentos dipolares permanentes orientados aleatoriamente en ausencia de campo eléctrico externo. b) Al interactuar las moléculas polares con un campo eléctrico externo, se orientan en la misma dirección que éste.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Dieléctrico no polar: éste tipo de material a diferencia del dieléctrico polar esta formado por átomos, o moléculas que carecen de momento dipolar intrínseco, pero en los cuales se pueden inducir un momento dipolar al aplicarles un campo eléctrico. En este tipo de dieléctricos un campo eléctrico externo tiende a separar la carga positiva de la carga negativa de cada átomo, la primera se tiende a desplazar en la dirección del campo eléctrico, mientras que la segunda se tiende a desplazar en sentido contrario al campo eléctrico, esto significa que los átomos o moléculas han formado dipolos y se dice que el dieléctrico se ha polarizado ver figura 2.3 b. No hay que olvidar que la carga neta del material es cero, es decir permanece neutro de forma total, y tanto las cargas superficiales inducidas positiva y negativa son iguales en magnitud. También sucede que los electrones se separan de sus posiciones de equilibrio una distancia menor a un radio atómico.

En ambos tipos de dieléctricos al aplicarles un campo eléctrico aparecen cargas superficiales inducidas que generan el campo eléctrico de polarización E_p , mencionado anteriormente, opuesto al campo eléctrico E . En términos del vector momento dipolar \vec{p} de cada átomo ó molécula, el vector de polarización \vec{P} se define como:

$$\vec{P} = N_p \vec{p} \quad (9)$$

Donde N_p es el número de dipolos por unidad de volumen.

Dado que la relación vectorial entre \vec{P} y el campo total \vec{E} en el dieléctrico es:

$$\vec{P} = \chi_e \vec{E} \quad (10)$$

se tiene que la susceptibilidad eléctrica χ_e es proporcional al cociente de la magnitud del vector de polarización entre la magnitud del campo eléctrico, es decir

$$\chi_e = \frac{P}{E} \quad (11)$$

Esta relación, junto con la ecuación (9) explica porque los dieléctricos polares tiene una susceptibilidad eléctrica mayor que los dieléctricos no polares, ya que generalmente los momentos dipolares intrínsecos o propios de las moléculas que forman los materiales polares son mayores que los momentos dipolares inducidos en los materiales no polares.

2.3 Relación de Clausius Mossotti

Una ecuación importante que relaciona las propiedades dieléctricas macroscópicas de un dieléctrico, tal como la constante dieléctrica, con sus propiedades dieléctricas microscópicas tal como la polarizabilidad, es la relación de Clausius Mossotti (C-M).^(7,14-16)

La relación de C-M puede ser ilustrada considerando que un material dieléctrico está compuesto de átomos, iones o moléculas, dispuestos en ciertos puntos en el espacio formando una red cristalina o amorfa, que poseen o adquieren un momento dipolar \mathcal{P} bajo la acción de un campo eléctrico. Este momento dipolar dependerá fundamentalmente del campo local, E_{loc} que actúa sobre cada uno de los átomos que componen al material, es decir:

$$\mathcal{P} = \alpha E_{loc} \quad (12)$$

en donde α es la polarizabilidad del átomo, ión o molécula. El campo E_{loc} no es necesariamente el mismo que el campo macroscópico E , el cual es el campo promedio macroscópico en el medio. La razón para esto es que para el cálculo de E se toma el promedio de la suma vectorial de los campos eléctricos producidos por todos los dipolos en el medio, incluyendo el de la partícula para la cual se requiere el valor de E_{loc} . Obviamente, el campo de este dipolo no actúa sobre sí mismo y por lo tanto se debe excluir de dicha suma. La diferencia entre los dos campos se puede expresar en términos de un campo de corrección E_{corr} , es decir⁽¹⁷⁾:

$$E_{loc} - E = E_{corr} \quad (13)$$

de manera que el problema de calcular E_{loc} se traduce en resolver el problema de calcular E_{corr} . La solución aproximada al problema de calcular E_{corr} fue obtenida por Lorentz, y consiste en considerar a éste como la suma de dos contribuciones⁽¹⁷⁾;

$$E_{corr} = E_{cercano} + E_p \quad (14)$$

en donde $E_{cercano}$ es la contribución de los dipolos cercanos al dipolo en cuestión tratados como un conjunto discreto de dipolos paralelos entre sí, y E_p es la contribución de los dipolos que se encuentran en el entorno del dipolo en cuestión pero más distantes, de manera que se consideran como un medio continuo descrito por una polarización P .

El campo E_p se calcula fácilmente si se considera una cavidad esférica imaginaria centrada en el punto donde se desea calcular E_{corr} dentro de un medio dieléctrico continuo con una polarización P , ya que dentro de esta cavidad el campo es simplemente:

$$E_p = \frac{4\pi}{3} P \quad (15)$$

El valor de $E_{cercano}$ es más difícil de calcular, y depende del arreglo espacial de los dipolos paralelos. Sin embargo, Lorentz demostró ⁽¹⁸⁾ que tanto para un arreglo altamente simétrico de dipolos, por ejemplo, en una red cúbica simple, como para un arreglo completamente aleatorio, como sería el caso de un sólido amorfo;

$$E_{cercano} \approx 0 \quad (16)$$

Por lo tanto el campo corregido queda expresado de la siguiente manera:

$$E_{corr} = \frac{4\pi}{3} P \quad (17)$$

Así, sustituyendo la ecuación anterior en la (13) se obtiene que el campo local es:

$$E_{loc} = E + \frac{4\pi}{3} P \quad (18)$$

Sustituyendo ahora la ecuación (18) en la ecuación (12), considerando nada más las magnitudes se tiene que:

$$P = \alpha E_{loc} = \alpha \left(E + \frac{4\pi}{3} P \right) \quad (19)$$

sustituyendo ecuación (19) en la ecuación (9):

$$P = N_p P = N_p \alpha \left(E + \frac{4\pi}{3} P \right) \quad (20)$$

Sustituyendo la ecuación (10) en ambos lados de la ecuación (20), se obtiene que:

$$\chi_e E = N_p \alpha \left(1 + \frac{4\pi}{3} \chi_e \right) E \quad (21)$$

eliminando el campo E y multiplicando por 3 ambos lados de la ecuación se tiene:

$$3\chi_e = N_p \alpha (3 + 4\pi\chi_e) \quad (22)$$

De la ecuación (8) podemos obtener las siguientes relaciones:

$$\chi_e = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \quad y \quad \epsilon + 2 = 3 + 4\pi\chi_e \quad (23)$$

sustituyendo las relaciones anteriores en la ecuación (22):

$$3\left(\frac{\varepsilon-1}{4\pi}\right) = N_p \alpha (\varepsilon+2) \Rightarrow 3(\varepsilon-1) = 4\pi N_p \alpha (\varepsilon+2)$$

De la última ecuación se obtiene finalmente la ecuación de Clausius Mossotti para un solo tipo de dipolo de polarizabilidad α :

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} = \frac{4\pi}{3} N_p \alpha \quad (24)$$

Si ahora se considera que el material está compuesto por un conjunto de dipolos con distintas polarizabilidades α_i , entonces la ecuación de C-M es la siguiente:

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i N_{pi} \alpha_i \quad (25)$$

En esta ecuación se tiene la suposición implícita de que las polarizabilidades son aditivas, es decir son la suma de las polarizabilidades de los diferentes compuestos ⁽¹⁵⁾.

2.4 Campos Oscilantes en Sólidos: Función Dieléctrica e Índice de Refracción

En las secciones anteriores se describió el comportamiento de un material dieléctrico al interactuar con campos eléctricos estáticos, es decir aquellos que no varían en el tiempo. Aquí se analiza la situación en la cual el material dieléctrico interactúa con campos eléctricos variables en el tiempo (campos oscilantes). En este caso se encuentra que la respuesta del material dieléctrico depende de la frecuencia del campo eléctrico al cual es sometido. En otras palabras, la constante dieléctrica será ahora una función de la frecuencia del campo eléctrico, a la cual se le llama de manera más adecuada, función dieléctrica. Debido a la relación que existe entre la susceptibilidad eléctrica y la constante dieléctrica, ésta última será también una función de la frecuencia y lo mismo sucederá con otros parámetros ópticos como el índice de refracción (n).

La respuesta que tiene el material dieléctrico ante los campos oscilantes tendrá también como consecuencia que la función dieléctrica pueda ser compleja, es decir que tenga una parte real y otra imaginaria, esto es debido a que puede haber el fenómeno de absorción.

A continuación analizaremos el comportamiento de la función dieléctrica de un material a partir de las ecuaciones de Maxwell, y veremos de manera explícita que la parte real de esta función determina la velocidad de propagación de las ondas electromagnéticas dentro del material, o en otras palabras determina al índice de refracción, mientras que la parte imaginaria de esta función esta directamente relacionada con la absorción de las ondas y con procesos de conducción eléctrica en el material.

2.4.1 Ecuaciones de Maxwell y propagación de ondas electromagnéticas en sólidos

Las ecuaciones de Maxwell en la materia proporcionan la base fundamental para analizar el comportamiento de la función dieléctrica de un material dieléctrico sujeto a un campo eléctrico variable en el tiempo.⁽¹⁵⁾

Las ecuaciones de Maxwell, en el sistema cgs, en un medio con una constante dieléctrica ϵ son:

$$\nabla \cdot \vec{D} = 4\pi\rho_{ext} \quad (26)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (27)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (28)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{4\pi}{c} \vec{J} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (29)$$

$$\text{Con : } \vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad \vec{B} = \mu \vec{H} \quad \text{y} \quad \vec{J} = \sigma \vec{E}$$

Donde: \vec{E} , \vec{B} , \vec{D} y \vec{J} son los vectores de campo eléctrico, campo magnético, de desplazamiento, y de densidad de corriente.

ρ_{exp} es la densidad de carga libre, σ es la conductividad del medio, μ es la permeabilidad magnética el medio, c es la velocidad de la luz en el vacío.

Aplicando y resolviendo estas ecuaciones para el caso de una onda electromagnética plana monocromática que se propaga en el medio dieléctrico, cuyos campos eléctrico y magnético están dados por:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (30)$$

$$\vec{H} = \vec{H}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (31)$$

donde: \vec{r} es el vector que da la posición de un punto en el espacio, \vec{k} es el número de onda de la onda que se propaga en una sola dirección, ω es la frecuencia de oscilación de la onda electromagnética (del campo), E_0 amplitud del campo eléctrico, y H_0 amplitud del campo magnético.

Si se trata de un medio dieléctrico, entonces tanto \vec{J} como σ son cero. Si además suponemos que la permeabilidad $\mu = 1$, y que no se le aplica carga externa al material, es decir que $\rho_{\text{ext}} = 0$, substituyendo las ecuaciones (30) y (31) en las ecuaciones de Maxwell (26 a 29), y haciendo el cálculo y álgebra vectorial correspondientes se obtiene el siguiente conjunto de ecuaciones ⁽¹⁵⁾:

$$\vec{k} \cdot \vec{D} = \vec{k} \cdot \epsilon \vec{E} = 0 \quad (32)$$

$$\vec{k} \times \vec{E} = \frac{\omega}{c} \vec{H} \quad (33)$$

$$\vec{k} \cdot \vec{H} = 0 \quad (34)$$

$$\vec{k} \times \vec{H} = -\frac{\omega}{c} \epsilon \vec{E} \quad (35)$$

Tomando el producto cruz de la ecuación (33)

$$\vec{k} \times (\vec{k} \times \vec{E}) = \vec{k} \times \frac{\omega}{c} \vec{H}$$

usando la siguiente identidad; $\vec{k} \times (\vec{k} \times \vec{E}) = \vec{k} \times (\vec{k} \cdot \vec{E}) - (\vec{k} \cdot \vec{k}) \vec{E} = -k^2 \vec{E}$, y también el hecho de que $\vec{k} \cdot \vec{E} = 0$, se obtiene la siguiente relación:

$$-k^2 \vec{E} = \frac{\omega}{c} \vec{k} \times \vec{H} \quad (36)$$

Substituyendo la ecuación (35) en la ecuación (36), y eliminando \vec{E} se tiene que:

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon \quad (37)$$

o tomando la raíz cuadrada:

$$k = \pm \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon} \quad (38)$$

Esta ecuación proporciona la dependencia del número de onda con la frecuencia de la onda y la constante dieléctrica del medio, y se le llama relación de dispersión. Cabe señalar que el signo \pm sólo indica que hay dos posibles direcciones de propagación de la onda, que son opuestas entre sí. Ahora bien, la velocidad, v , de la onda en el medio dieléctrico se expresa en términos de la frecuencia y el número de onda como:

$$v = \frac{\omega}{k} \quad (39)$$

despejando de esta ecuación el número de onda y utilizando la relación de dispersión se obtiene que:

$$\frac{\omega}{v} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon} \Rightarrow \frac{c}{v} = \sqrt{\epsilon} \quad (40)$$

y ya que el índice de refracción n se define como:

$$n = \frac{c}{v} \quad (41)$$

de las ecuaciones (40) y (41) se obtiene:

$$n = \sqrt{\epsilon} \quad (42)$$

sustituyendo la ecuación anterior en la relación de dispersión (38), se obtiene la relación entre la magnitud del número de onda y el índice de refracción:

$$n = \frac{c}{\omega} k \quad (43)$$

El índice de refracción definido por la ecuación (41) es real ya que la velocidad de la onda en un medio es una cantidad real. Sin embargo, de acuerdo a la ecuación (43), en donde tanto c como ω son reales, si el número de onda k es complejo el índice de refracción será complejo. Como se verá más adelante un número de onda k complejo indica que hay absorción de la onda electromagnética en el medio. Por ahora, simplemente se darán las relaciones entre k , n y ϵ , que se derivan al suponer un número de onda complejo:

$$k = k_1 + ik_2 \quad (44)$$

en donde $i = \sqrt{-1}$, y la parte real, k_1 , e imaginaria, k_2 , son números reales. Sustituyendo el número de onda complejo en la ecuación (43), y dada la relación (42) se obtiene que tanto n como ϵ son complejos, es decir:

$$n = n_1 + in_2 \quad (45)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (46)$$

sustituyendo las expresiones complejas anteriores en las ecuaciones (42) y (43), y realizando el álgebra compleja correspondiente se obtienen las siguientes relaciones:

$$n_1 = \frac{c}{\omega} k_1 \quad (47)$$

$$n_2 = \frac{c}{\omega} k_2 \quad (48)$$

$$\varepsilon_1 = n_1^2 - n_2^2 \quad (49)$$

$$\varepsilon_2 = 2n_1 n_2 \quad (50)$$

Cabe señalar que si la constante dieléctrica es compleja, de la ecuación (8) se obtiene que la susceptibilidad eléctrica también es compleja y se puede escribir como:

$$\chi_e = \chi_1 + i\chi_2 \quad (51)$$

en donde:

$$\varepsilon_1 = 1 + 4\pi\chi_1 \quad (52)$$

$$\varepsilon_2 = 4\pi\chi_2 \quad (53)$$

Caso 1. Si la parte imaginaria del número de onda es distinta de cero, es decir $k_2 \neq 0$, habrá una absorción de la onda en el medio. Dicha absorción se puede ver claramente si se sustituye el número de onda complejo $k = k_1 + ik_2$ en la ecuación (30), para el campo eléctrico en un medio, ya que en este caso se tiene lo siguiente:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(k_1 r - \omega t)} = \vec{E}_0 e^{i(k_1 r - \omega t)} e^{-k_2 r} \quad (54)$$

y como la intensidad de la onda es proporcional al cuadrado de la amplitud se tiene que:

$$I \propto |\vec{E}_0|^2 e^{-2k_2 r} \quad (55)$$

Expresión de la cual podemos ver que la intensidad de la onda disminuye exponencialmente conforme ésta penetra en un medio con un índice de refracción complejo.

Cabe señalar que en este caso, la velocidad de la onda en el medio se relaciona sólo con la parte real del índice de refracción, es decir:

$$n_1 = c / v \quad (56)$$

Caso 2. Si la parte imaginaria del número de onda es cero, es decir, $k_2 = 0$, las ecuaciones anteriores implican $n_2 = 0$, y $\varepsilon_2 = 0$, es decir que n y ε son reales y están dados por:

$$n = n_1 = \frac{c}{\omega} k_1 \quad (57)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 = n_1^2 \quad (58)$$

Aunque no se deriva aquí, de las ecuaciones de Maxwell en la materia (26 a 29) se demuestra que si el medio tiene una conductividad eléctrica distinta de cero, es decir $\sigma \neq 0$, su índice de refracción será complejo ($n_2 \neq 0$). También, como se verá en la siguiente sección, los medios dieléctricos o aislantes, aunque generalmente tienen un índice de refracción real debido a que tienen una conductividad nula ($\sigma = 0$), para ciertas frecuencias características ω_0 de la onda electromagnética tendrán un índice de refracción complejo.

2.5 Modelo del Oscilador de Lorentz

En esta sección se presenta el modelo del oscilador de Lorentz ⁽¹⁹⁾, que permite llegar a una expresión general para la función dieléctrica de un medio dieléctrico en función de la frecuencia, es decir $\varepsilon(\omega)$.

2.5.1 Modelo clásico

En este modelo se considera inicialmente que el medio dieléctrico está compuesto por átomos de un solo electrón que está ligado a su núcleo mediante un resorte. Se supone también que cuando se le aplica al medio un campo eléctrico variable en el tiempo, el electrón siente una fuerza (forzadora) que lo hace oscilar respecto a su posición de equilibrio en la dirección de restitución del resorte, tal como se muestra en la figura 2.5.

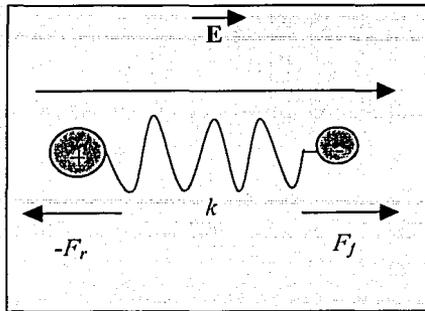


Figura 2.5 Modelo del oscilador de Lorentz

Además de la fuerza forzadora (F_f) y la fuerza de restitución del resorte (F_r), se supone que hay una fuerza de fricción (F_{fr}) proporcional a la velocidad del electrón. Matemáticamente las fuerzas mencionadas anteriormente se expresan respectivamente de la manera siguiente:

$$F_f = -eE \quad (59)$$

$$F_r = -kr \quad (60)$$

$$F_{fr} = -m\gamma(dr/dt) \quad (61)$$

donde e y m son la carga y la masa del electrón, respectivamente, E es el campo eléctrico aplicado, k es constante de restitución del resorte, r es el desplazamiento del electrón respecto a su posición de equilibrio y γ es la constante de amortiguamiento.

Aplicando la segunda ley de Newton para el movimiento del electrón bajo las fuerzas dadas por las ecuaciones (59) a (61) se obtiene la siguiente ecuación ⁽¹⁹⁾:

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} + m\gamma \frac{dr}{dt} + m\omega_0^2 r = -eE \quad (62)$$

en donde se ha expresado explícitamente la relación entre la constante k y la frecuencia característica de oscilación del electrón $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$. Para realizar el análisis del movimiento del electrón es necesario resolver la ecuación anterior, suponiendo que el campo eléctrico aplicado E , es el correspondiente al de una onda electromagnética monocromática plana, su dependencia temporal se puede expresar de la siguiente manera:

$$\dot{E} = E_0 e^{i\omega t} \quad (63)$$

En este caso, proponiendo la solución armónica:

$$r = r_0 e^{i\omega t} \Rightarrow \frac{dr}{dt} = i\omega r_0 e^{i\omega t} \quad \text{y} \quad \frac{d^2 r}{dt^2} = -\omega^2 r_0 e^{i\omega t}, \quad \text{con } r_0 = \text{cte.} \quad (64)$$

y sustituyendo las expresiones anteriores en la ecuación (62) se llega a la ecuación algebraica:

$$r_0 e^{i\omega t} (-m\omega^2 + im\gamma\omega + m\omega_0^2) = -eE_0 e^{i\omega t}$$

de donde se obtiene que r_0 es:

$$r_0 = - \frac{\frac{eE_0}{m}}{[(\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma\omega]}$$

o bien:

$$r = - \frac{\frac{eE}{m}}{[(\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma\omega]} \quad (65)$$

Para obtener la expresión para la función dieléctrica a partir de la solución anterior, se hace uso del hecho de que en este caso el momento dipolar p está dado por $p = er$, y que la polarización P , se define como el momento dipolar por unidad de volumen, es decir:

$$P = \frac{N}{V} er \quad (66)$$

Para obtener una expresión de la polarización en términos de la frecuencia, se sustituye la ecuación (65) en la (66):

$$P = \frac{-e^2 N}{mV} \frac{1}{[(\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma\omega]} E \quad (67)$$

Dado que la polarización P en términos de la susceptibilidad eléctrica o de la función dieléctrica esta dada por:

$$P = \chi_e E = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} E \quad (68)$$

de las ecuaciones anteriores se obtiene que la función dieléctrica en función de la frecuencia esta dada por:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2 N}{mV} \frac{1}{[(\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma\omega]} \quad (69)$$

multiplicando el numerador y el denominador por el complejo conjugado de este último y realizando el álgebra compleja correspondiente, se obtiene que la parte real y la parte imaginaria de la función dieléctrica están dadas respectivamente por:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \left[\frac{4\pi e^2 N}{mV} \right] \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2]} \quad (70)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \left[\frac{4\pi e^2 N}{mV} \right] \frac{\gamma \omega}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2]} \quad (71)$$

La parte real de la función dieléctrica está directamente relacionada con el fenómeno de dispersión, es decir con el cambio en la velocidad de la onda en el medio en función de la frecuencia de la onda. Por otro lado, como se vio en la sección anterior, la parte imaginaria esta relacionada con el fenómeno de absorción de la onda en el medio.

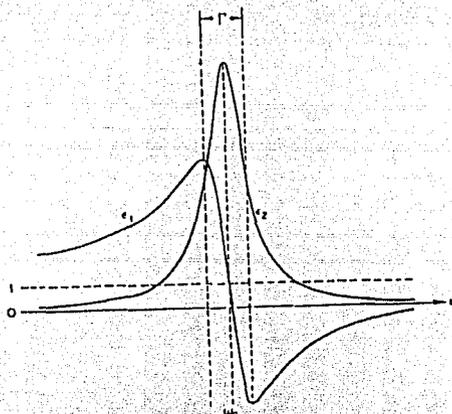


Figura 2.6 dependencia de ε_1 y ε_2 con la frecuencia de la onda electromagnética (ω).

En la figura 2.6, que muestra la dependencia de ε_1 y ε_2 con la frecuencia ω de la onda electromagnética, puede observarse, el comportamiento de la parte real de la función dieléctrica ε_1 es el siguiente⁽¹⁹⁾

Para frecuencias $\omega < \omega_0$ toma valores mayores que uno y va aumentando al acercarse a ω_0 . Cuando $\omega \approx \omega_0 - \Gamma/2$, alcanza su valor máximo, para después disminuir y tomar nuevamente un valor de 1 cuando $\omega = \omega_0$. Para $\omega > \omega_0$ disminuye aún más hasta hacerse incluso negativa y tomar su valor mínimo en $\omega \approx \omega_0 + \Gamma/2$, para después tender a uno cuando $\omega \rightarrow \infty$. Cabe señalar que en la región donde la pendiente de ϵ_1 es negativa se tiene el fenómeno conocido como dispersión anómala, es decir, en esta región las ondas con mayor frecuencia viajan a una velocidad mayor que las de menor frecuencia, que es lo contrario a lo que ocurre normalmente.

Por otro lado, como se puede ver en la figura 2.6, la parte imaginaria de la función dieléctrica ⁽¹⁹⁾ en términos de la frecuencia es una curva que tiene forma de campana simétrica alrededor de ω_0 , con una anchura media igual a Γ . En otras palabras, la función $\epsilon_2(\omega)$ toma su valor máximo en ω_0 y tiende rápidamente a cero para frecuencias ω menores y mayores que ω_0 .

Las ecuaciones (70) y (71) se pueden generalizar para el caso de átomos multielectrónicos en los cuales hay varios electrones orbitando alrededor del núcleo. En este caso, se considera que hay distintos grupos de electrones (de las distintas capas atómicas) por unidad de volumen, N_j / V , oscilando cada uno con distinta frecuencia de resonancia, ω_{0j} , la función dieléctrica del sistema está dada por:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \sum_j \left[\frac{4\pi e^2 N_j}{mV} \right] \frac{(\omega_{0j}^2 - \omega^2)}{[(\omega_{0j}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_{0j}^2 \omega^2]} \quad (72)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \sum_j \left[\frac{4\pi e^2 N_j}{mV} \right] \frac{\gamma_{0j}^2 \omega}{[(\omega_{0j}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_{0j}^2 \omega^2]} \quad (73)$$

Este modelo y las ecuaciones (72) y (73) pueden aplicarse de la misma manera, para analizar la contribución iónica a la constante dieléctrica, en cuyo caso se tendría una interacción entre un ión positivo – ión negativo, en lugar de la interacción entre el núcleo de un átomo y un electrón. En este caso, dado que la masa del ión es mucho mayor que la masa del electrón, la frecuencia característica o de resonancia iónica, dada por:

$$\omega_{oi} = \sqrt{\frac{k}{M_i}}, \text{ será menor que la frecuencia de resonancia electrónica } (\omega_{oe}), \text{ es decir, } \omega_{oi} < \omega_{oe}.$$

Si en el material dieléctrico existen también moléculas con momento dipolar intrínseco, éstos dipolos también contribuirán a la constante dieléctrica, ya que los dipolos existentes rotarán y tenderán a alinearse en la dirección del campo eléctrico aplicado, y oscilarán alrededor de esta dirección con una frecuencia característica.

Sin embargo, debido a que generalmente los momentos de inercia de estos dipolos son relativamente grandes, los dipolos tendrán frecuencias características muy bajas, es decir, solo podrán alinearse en la dirección del campo aplicado si la frecuencia de éste es muy baja o el campo es cuasiestático ($\omega \approx 0$).

2.5.2 Modelo cuántico

La función dieléctrica para el caso cuántico esta dada por la siguiente ecuación:⁽¹⁹⁾

$$\epsilon = 1 + \left[\frac{4\pi e^2}{mV} \right] \sum_j \frac{N f_j}{[(\omega_j^2 - \omega^2) + i\gamma_j \omega]} \quad (74)$$

donde:

ω_j es la frecuencia de transición de un electrón entre dos estados atómicos separados por una diferencia de energía igual a $E = \hbar \omega_j$.

f_j se llama la intensidad del oscilador, y mide la probabilidad relativa de una transición mecánico- cuántica.

Para átomos libres o no ligados se cumple que $\sum_j f_j = 1$ y con esto se obtiene la ecuación análoga para el caso clásico ⁽¹⁵⁾.

2.6 Contribuciones a la constante dieléctrica

Como se ha visto, la constante dieléctrica es una propiedad intrínseca del material dependiente de la frecuencia, que tiene tres tipos de contribuciones; polar (ϵ_p), iónica (ϵ_i), y electrónica (ϵ_e), de tal manera que se puede escribir la constante dieléctrica de la siguiente manera ^(3,6):

$$\epsilon = \epsilon_p + \epsilon_i + \epsilon_e \quad (75)$$

La contribución polar surge cuando existen en el material dieléctrico moléculas con momento dipolar permanente que se orientan en la dirección del campo aplicado. Esta contribución es muy importante para líquidos polares como el agua, pero es despreciable para sólidos. La contribución iónica proviene de la polarización causada por el movimiento de los iones que forman el material, bajo la aplicación del campo eléctrico. Cabe señalar que esta contribución es importante en aquellos materiales en los que existen enlaces parcialmente iónicos, es decir, en los cuales los átomos al enlazarse quedan con cierta carga efectiva positiva o negativa. La contribución electrónica se genera de la polarización creada por la distorsión de las nubes electrónicas alrededor de los núcleos que forman el sólido. En la grafica 2.7, se muestra el comportamiento de la parte real de la función dieléctrica como función de la frecuencia ^(3,6,15), considerando que se tienen las tres distintas contribuciones posibles; dipolar, iónica y electrónica.

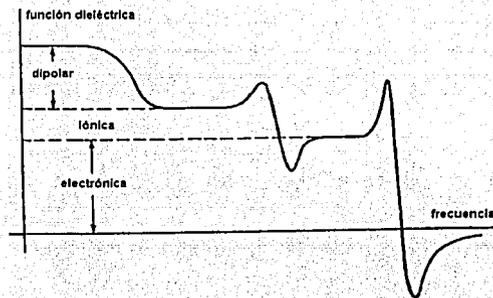


Figura 2.7 . Muestra la gráfica de la parte real de la función dieléctrica como función de la frecuencia.

- ⚡ Como se puede apreciar de la figura, generalmente para frecuencias cuasiestáticas o muy bajas ($0-1 \times 10^6 \text{Hz}$), la constante dieléctrica contiene los tres tipos de contribuciones; la dipolar, la iónica, y la electrónica.
- ⚡ Para frecuencias cercanas a las frecuencias de resonancia iónica, que generalmente están en la región de infrarrojo ($1 \times 10^{11}-4 \times 10^{14} \text{Hz}$), solo se tiene las contribuciones iónica y electrónica, dado que a esas frecuencias los dipolos ya no pueden rotar en fase y alinearse con el campo eléctrico aplicado. Esto se debe a que los dipolos moleculares, por estar formados por dos o mas átomos enlazados entre sí, tienen una inercia muy grande y por tanto no pueden rotar y oscilar en fase con el campo eléctrico aplicado.
- ⚡ Para frecuencias ópticas ($4-7 \times 10^{14} \text{Hz}$) y cercanas a las frecuencias de resonancia electrónicas, los iones tampoco pueden moverse siguiendo al campo eléctrico variable en el tiempo, y por lo tanto, a estas frecuencias se tiene únicamente la contribución de la parte electrónica a la función dieléctrica.
- ⚡ Así, para frecuencias ópticas, diferentes a las frecuencias de resonancia electrónica, la función dieléctrica es real y tiene únicamente la contribución electrónica, por lo cual en este caso de las ecuaciones (75) y (58) se obtiene que $\epsilon = \epsilon_e = n^2$, en donde n es el índice de refracción (real) del material.

Aplicando, también para este caso la ecuación de Clausius-Mossotti, (24) a un material dieléctrico compuesto por diversos tipos de átomos con polarizabilidad electrónica α_{ej} , se tiene la relación:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_j n_{aj} \alpha_j \quad (76)$$

en donde n_{aj} es la densidad de átomos del tipo j . A la expresión anterior se le conoce como la ecuación de Lorentz-Lorentz ⁽¹⁵⁾.

2.7 Teoría del Medio Efectivo: Expresiones de Lorentz-Lorentz, Maxwell-Garnett, y de Bruggeman

Existe una relación muy estrecha entre la microestructura de una película delgada y la respuesta dieléctrica macroscópica. Se sabe que cualquier región desordenada, espacio vacío o cualquier tipo de inhomogeneidad de tamaño del orden de 10-1000Å (dependiendo del espesor de las película), presentes en la película, afectan de manera muy importante las propiedades dieléctricas ópticas en el intervalo de visible al UV cercano, aunque desde el punto de vista macroscópico se trate de una película muy uniforme.

Una de las teorías mas generales que nos describe de manera cuantitativa, la conexión entre la composición y la microestructura de una película delgada heterogénea así como su respuesta dieléctrica, es sin duda la *teoría del medio efectivo* ⁽⁷⁾. Esta teoría se basa principalmente en la aplicación de la ecuación de Clausius Mossotti, para calcular la constante dieléctrica de un sólido heterogéneo.

Si suponemos que el medio heterogéneo, es un material dieléctrico compuesto de dos tipos de átomos a y b , con polarizabilidades α_a y α_b , respectivamente, en una red de puntos en el espacio vacío ($\epsilon_v = 1$), aplicando la ecuación (25), se llega a que la constante dieléctrica efectiva del material, ϵ , esta dada por:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} (n_a \alpha_a + n_b \alpha_b) \quad (77)$$

en donde n_a y n_b , son respectivamente la densidad de átomos del tipo a y del tipo b .

Por otro lado si se supone que el material en lugar de ser una mezcla de átomos, está formado únicamente por átomos del tipo a , o del tipo b , pero manteniendo constante la densidad total de átomos, $n_t = n_a + n_b$, al aplicar la ecuación (24) para cada caso se tiene que la constante dieléctrica del medio es ϵ_a o ϵ_b , en donde:

$$\frac{\epsilon_a - 1}{\epsilon_a + 2} = \frac{4\pi}{3} n_t \alpha_a \quad (78)$$

$$\frac{\epsilon_b - 1}{\epsilon_b + 2} = \frac{4\pi}{3} n_t \alpha_b \quad (79)$$

Multiplicando ambas ecuaciones por $1/n_i$, y sustituyendo el resultado en la ecuación (77) se tiene que (7):

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} (n_a \alpha_a + n_b \alpha_b) = \left(\frac{4\pi}{3} \alpha_a\right) n_a + \left(\frac{4\pi}{3} \alpha_b\right) n_b = \frac{n_a}{n_i} \left(\frac{\varepsilon_a - 1}{\varepsilon_a + 2}\right) + \frac{n_b}{n_i} \left(\frac{\varepsilon_b - 1}{\varepsilon_b + 2}\right)$$

Si se define $f_a = n_a / n_i$ y $f_b = n_b / n_i$ como las fracciones volumétricas de las fases a y b respectivamente, se llega a la **expresión de Lorentz-Lorentz** de la teoría del medio efectivo⁽⁷⁾:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = f_a \left(\frac{\varepsilon_a - 1}{\varepsilon_a + 2}\right) + f_b \left(\frac{\varepsilon_b - 1}{\varepsilon_b + 2}\right) \quad (80)$$

Si ahora se supone que en el material compuesto, los átomos *a* y *b* no están mezclados a nivel atómico, sino que cada tipo de átomo forma cúmulos o fases *a* y *b* que consisten de regiones suficientemente grandes como para que posea cada fase por separado una constante dieléctrica, entonces los átomos ya no estarán en el espacio vacío sino en un medio anfitrión, que estará constituido por la fase que predomine en el material.

Definiendo la constante dieléctrica del medio anfitrión como ε_{anf} , la expresión para la constante dieléctrica del medio heterogéneo es:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_{anf}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{anf}} = f_a \left(\frac{\varepsilon_a - \varepsilon_{anf}}{\varepsilon_a + 2\varepsilon_{anf}}\right) + f_b \left(\frac{\varepsilon_b - \varepsilon_{anf}}{\varepsilon_b + 2\varepsilon_{anf}}\right) \quad (81)$$

Si por ejemplo, se supone que la fase *a* es el medio anfitrión (porque es la más abundante) y la fase *b* representa a la fase diluida, entonces $\varepsilon_a = \varepsilon_{anf}$, y la ecuación (81) se convierte en:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_a}{\varepsilon + 2\varepsilon_a} = f_b \left(\frac{\varepsilon_b - \varepsilon_a}{\varepsilon_b + 2\varepsilon_a}\right) \quad (82)$$

Si por el contrario, se supone que la fase *a* es la fase diluida y la fase *b* es el medio anfitrión, entonces $\varepsilon_b = \varepsilon_{anf}$, y la ecuación (81) se reduce a:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_b}{\varepsilon + 2\varepsilon_b} = f_a \left(\frac{\varepsilon_a - \varepsilon_b}{\varepsilon_a + 2\varepsilon_b}\right) \quad (83)$$

Las ecuaciones (82) y (83) son las **expresiones de Maxwell-Garnett** de la teoría del medio efectivo⁽⁷⁾:

Cuando se tienen cantidades comparables de una y otra fase, es decir $f_a \approx f_b$, es difícil distinguir cual de las dos fases actúa como medio anfitrión. En este caso se hace la elección autoconsistente de que el medio anfitrión es el mismo material compuesto, es decir, $\epsilon_{\text{anf}} = \epsilon$, y por lo tanto la ecuación (81) se reduce a:

$$0 = f_a \left(\frac{\epsilon_a - \epsilon}{\epsilon_a + 2\epsilon} \right) + f_b \left(\frac{\epsilon_b - \epsilon}{\epsilon_b + 2\epsilon} \right) \quad (84)$$

La expresión anterior es la **Expresión de Bruggeman** de la teoría del medio efectivo⁽⁷⁾:

CAPÍTULO III

ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DIELECTRICAS DEL SiO_2 Y DEL $\text{SiO}_2:\text{F}$

En general las propiedades de un material están determinadas por su composición y estructura. En este capítulo se presentan los modelos más aceptados sobre la estructura y composición del SiO_2 y del $\text{SiO}_2:\text{F}$, que sirven de base para el análisis de sus propiedades dieléctricas.

3.1 Estructura y propiedades del SiO_2 ideal

La unidad fundamental de la estructura del SiO_2 ideal consiste de un átomo de silicio enlazado a cuatro oxígenos situados simétricamente en los vértices de un tetraedro, como muestra la figura 3.1 ⁽⁸⁾.

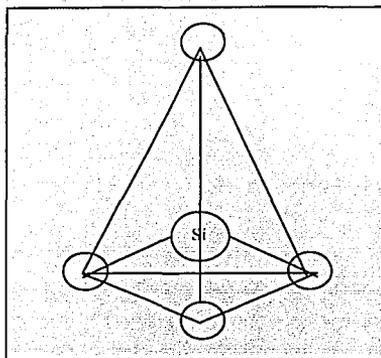


Figura 3.1. Estructura ideal del SiO_2

Dichos tetraedros se unen entre sí a través de enlaces puente de oxígeno para formar anillos que conforman una red tridimensional. La composición estequiométrica del SiO_2 se da cuando todos los tetraedros se unen entre sí, ya que en este caso cada uno de los átomos de oxígeno enlazados al silicio de un tetraedro cualquiera se comparte con el átomo de silicio del tetraedro vecino. De esta manera, a cada átomo de silicio de cada unidad fundamental le corresponden dos ($4/2$) átomos de oxígenos, dando lugar a la fórmula; SiO_2 . Cabe señalar que debido a la diferencia de la electronegatividad del silicio (1.8) y del oxígeno (3.45), cada átomo de silicio está unido a los átomos de oxígeno mediante enlaces mixtos, 50% iónico y 50% covalente.

La manera en que se unan los tetraedros para formar anillos de distinto tamaño y la regularidad de estos, determina el tipo de estructura del SiO_2 que se forma ⁽⁸⁾. La estructura cristalina es la más compacta y contiene anillos regulares formados por seis tetraedros, en este caso se dice que se tiene una estructura regular y homogénea formada por anillos de orden 6. La estructura amorfa generalmente es más abierta y esta formada por anillos de diferentes tamaños, que pueden tener un número de tetraedros mayor o menor a seis. En este caso la estructura tiene cierta heterogeneidad en el sentido de que está formada por anillos de distinto orden, es decir, con distinto número de tetraedros. En la figura 3.2 se muestra esquemáticamente los dos tipos de estructuras descritas anteriormente.

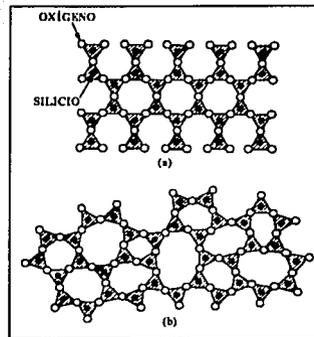


Figura 3.2 a) Estructura cristalina, y b) estructura amorfa del SiO_2

Las películas delgadas de SiO_2 de mayor calidad eléctrica, que se utilizan en la industria microelectrónica, son las crecidas por oxidación térmica del silicio (SiO_2 térmico). Estas películas son amorfas, y su composición y estructura, es la que más se asemeja a la del SiO_2 amorfo descrito anteriormente.

Las propiedades del SiO_2 térmico se toman como referencia para comparar la calidad de películas de SiO_2 preparadas por otros métodos. Las propiedades más importantes para los fines de este trabajo son: densidad ($\rho = 2.2 \text{ gr/cm}^3$), índice de refracción a 632.8 nm ($n = 1.46$), constante dieléctrica estática ($\epsilon = 4$), brecha de energía ($E_g = 9 \text{ eV}$)⁽²⁰⁾.

Se debe notar que para este material la constante dieléctrica tiene únicamente las contribuciones iónica y electrónica, que son respectivamente; $\epsilon_e = (1.46)^2 = 2.13$ y $\epsilon_i = 4 - 2.13 = 1.87$.

Además de las propiedades mencionadas anteriormente, una referencia sumamente importante para analizar la composición y estructura de este material en película delgada es su espectro de transmisión de infrarrojo (IR). La figura 3.3 muestra un espectro típico de transmisión IR de una película delgada de SiO₂ térmico.

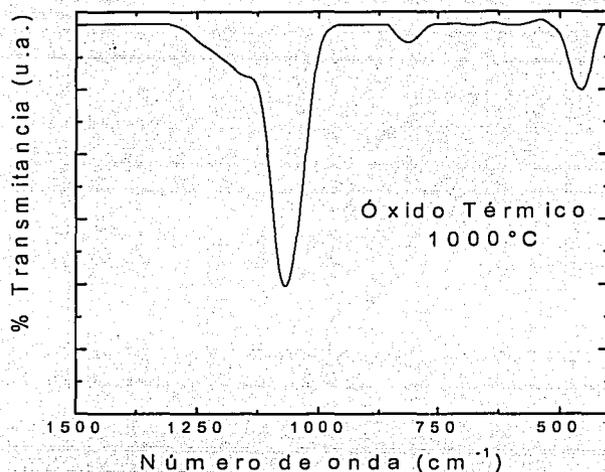


Figura 3.3 Espectro de transmisión infrarroja típico de una película delgada de SiO₂.

Podemos observar en el espectro la presencia de tres bandas de absorción localizadas alrededor de 1075, 800, y 450 cm⁻¹, las cuales están respectivamente relacionadas con los tres modos normales de vibración del oxígeno en los enlaces Si-O-Si, conocidos como de estiramiento, doblamiento y de balanceo ⁽⁸⁾. Estos modos se presentan de forma esquemática en la figura 3.4. Se ha demostrado experimentalmente y a través de modelos, que la posición y anchura de la banda de absorción IR correspondiente a las vibraciones de los enlaces Si-O-Si en el modo de estiramiento (alrededor de 1075cm⁻¹) proporciona la información más directa y más relevante sobre la composición del material y la homogeneidad de su estructura.

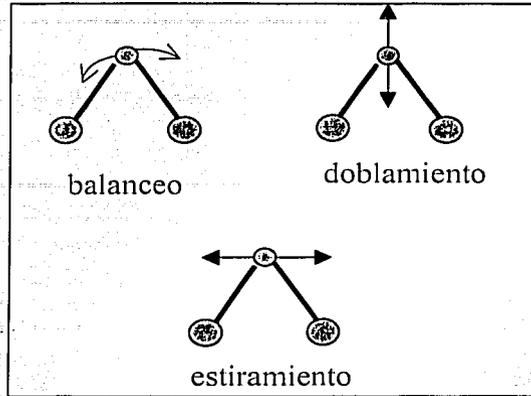


Figura 3.4. Modos normales de vibración de enlaces Si-O-Si en películas de SiO₂

3.2 Estructura y propiedades de películas de SiO₂ depositadas por métodos CVD.

a) Relación entre la composición, la densidad y el índice de refracción

Las películas de SiO₂ preparadas por otros métodos tales como CVD térmico, PECVD, RPECVD, etc, generalmente son de menor calidad eléctrica debido a que su composición y estructura se aleja de las correspondientes al caso ideal. Por ejemplo, las películas depositadas por CVD térmico a partir de la mezcla R=SiH₄/N₂O⁽⁹⁾, resultan en general libres de impurezas debido a los gases reactivos.

Si la proporción R es muy grande pueden tener una composición; SiO_x, con $x < 2$, es decir, pueden tener exceso de silicio, lo cual se reflejará en una densidad del compuesto mayor que 2.2gr/cm³, y un índice de refracción mayor que 1.46. Esto es debido a que la densidad del silicio es 2.32 gr/cm³ y su índice de refracción es 3.85.

En el caso contrario en el que la proporción de gases, R sea muy pequeña, el material puede resultar con exceso de oxígeno, es decir, que $x > 2$, y se tendrá una disminución tanto del índice de refracción como de la densidad del compuesto.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la situación extrema el material puede incluso llegar a ser muy poroso, en cuyo caso, y si no absorbe humedad, tendrá una densidad y un índice de refracción mucho menores que los correspondientes al SiO₂ ideal, ya que sus propiedades tenderán a parecerse a las del aire o a las del espacio vacío (por ejemplo la silica gel).

Las películas de dióxido de silicio depositadas a bajas temperaturas por técnicas CVD asistidas por plasma suelen tener impurezas provenientes de los gases reactivos. Así, dependiendo de si el gas fuente de silicio es SiH₄, SiF₄, o SiCl₄, la película puede resultar con impurezas de hidrógeno, flúor o cloro. La presencia de estas impurezas, aun en pequeñas cantidades, también tiene un efecto importante sobre la estructura y el índice de refracción de las películas de dióxido de silicio. Por ejemplo, en el caso en el que existen impurezas de hidrógeno ⁽²¹⁾, se ha demostrado experimentalmente que el índice de refracción puede ser mayor o menor que 1.46, dependiendo de si estas impurezas quedan en la red del material formando enlaces Si-H ó Si-OH, y cual de estos tipos de enlace predomina, así como las modificaciones estructurales que generen. Empíricamente, también se ha demostrado que la incorporación de flúor reduce significativamente el índice de refracción de las películas de dióxido de silicio ^(3,12,22).

De lo expuesto anteriormente es evidente que la medida del índice de refracción de las películas de SiO₂ depositadas, proporciona información muy importante sobre su composición, pureza y estructura.

b) Relación entre composición, densidad y espectros de transmisión IR

La espectroscopia de transmisión del IR ^(23,24) da también información valiosa acerca de la composición, densidad y porosidad de las películas. Específicamente, la posición y la forma de la banda principal de absorción (centrada en 1075 cm⁻¹) del espectro de IR mostrado en la figura 3.3, esta relacionada directamente con la composición, densidad y porosidad de la película de SiO₂. Por ejemplo, para un material rico en silicio, esta banda de absorción presenta un corrimiento hacia menores números de onda ⁽⁸⁾. Por otro lado, también se puede ver de manera cualitativa si el material es de baja densidad (pobre en silicio), ya que si ocurre esto la anchura y la altura del hombro del pico principal de absorción IR se modifica.

La presencia de impurezas en la película delgada de SiO_2 , puede ser determinada también por la técnica de espectroscopia IR. Por ejemplo, las impurezas de hidrógeno más comunes (enlaces Si-OH o Si-H) se pueden detectar fácilmente empleando esta técnica, y se puede hacer una estimación de su concentración en la película ya que los picos característicos que presentan estos grupos, están bien definidos, debido a la gran cantidad de energía de excitación de IR que absorben. Las bandas de absorción características de los grupos OH's, se encuentran en el intervalo entre 3640 y 3340cm^{-1} y alrededor de 940cm^{-1} , mientras que las de Si-H se encuentran alrededor de 2275cm^{-1} (23, 24).

La espectroscopia IR también proporciona información sobre la porosidad y la estabilidad de las películas (23,24), cuando se exponen a la humedad del ambiente, o a un ambiente que contenga agua. En general, si una película es porosa o hidrofílica, en el espectro de transmisión IR correspondiente a la película bajo estudio, aparecerán los picos característicos de los enlaces de Si-OH o Si-H.

3.3 Estructura y propiedades del $\text{SiO}_2:\text{F}$

a) Efecto de la impurificación con flúor en los espectros IR del SiO_2

La presencia de impurezas de flúor en las películas de $\text{SiO}_2:\text{F}$ (dióxido de silicio impurificadas con flúor) depositadas por técnicas asistidas por plasma, produce cambios importantes en los espectros de transmisión IR, respecto a los de las películas de SiO_2 . Por ejemplo la posición de la banda principal presenta un corrimiento hacia mayores números de onda (varia entre 1072.5cm^{-1} y 1085cm^{-1}) conforme aumenta el contenido de flúor en la película, mientras que el ancho de esta banda tiende a disminuir. Estos cambios dependen directamente de la técnica de preparación y de la mezcla de gases utilizada para el depósito de las películas. También aparecen bandas de absorción IR asociadas directamente a los enlaces Si-F y SiO-F, presentes en las películas delgadas de $\text{SiO}_2:\text{F}$, que se encuentran localizadas aproximadamente en 940cm^{-1} , y 1370cm^{-1} respectivamente (6).

De estas bandas, la asociada a las especies Si-F, es la más importante o principal para el estudio de la composición y estructura de las películas, ya que el asociado a enlaces SiO-F tiene una intensidad mucho menor.

Esto indica entre otras cosas que la concentración de impurezas de flúor en la película es proporcional al área de la banda principal de los enlaces Si-F, y que el flúor se enlaza fundamentalmente al silicio, substituyendo al oxígeno, en lugar de enlazarse con éste. Esto último proporciona las bases para estudiar el efecto que tienen las impurezas de flúor sobre la composición, estructura y propiedades del SiO₂:F.

b) Modelo de la composición y estructura del SiO₂:F.

Un modelo desarrollado recientemente ⁽¹²⁾ para describir la composición y estructura del SiO₂:F es el de la aleación pseudo-binaria, el cual consiste en considerar que cada átomo de silicio de la red del SiO₂ anfitrión esta ligado a lo mas a un átomo de flúor.

En el límite en que se tiene un átomo de flúor por cada átomo de silicio en toda la red del SiO₂ la composición resultante esta dada por la formula química Si₂O₃F₂ ó SiO_{1.5}F. Esto es resultado de que en cada unidad tetrahedral fundamental del SiO_{4/2} se ha sustituido uno de los átomos de oxígeno por un átomo de flúor, quedando entonces 3/2 o 1.5 átomos de oxígeno (ya que están compartidos con tetrahedros vecinos) y un átomo de flúor por cada átomo de silicio. En este caso la máxima cantidad de flúor incorporado es un 28.57% atómico, es decir 2/7 del total de átomos son de flúor.

Para contenidos de flúor menores que este límite la composición de la aleación se representa por la formula (SiO₂)_x(Si₂O₃F₂)_{1-x} ^(12, 25), donde 0 ≤ x ≤ 1. En esta representación de aleación binaria, cuando x disminuye desde 1 hasta 0 el porcentaje de flúor aumenta desde 0 hasta 28.57% atómico. Las relaciones entre la fracción de flúor (f_F) y la fracción x de SiO₂ en el compuesto, son ^(12,25).

$$f_F = \frac{(2 - 2x)}{(7 - 4x)} \quad \text{ó} \quad x = \frac{(7f_F - 2)}{(4f_F - 2)} \quad (85)$$

Dentro de este modelo es evidente que la incorporación de flúor origina una red con una estructura más abierta, debido a que cada átomo de flúor que substituye a un átomo de oxígeno separa unidades tetraédricas del SiO_{4/2} que unen anillos contiguos, dando lugar a anillos más grandes o de mayor orden (con un número mayor de tetrahedros).

Así, conforme se va incorporando flúor en la película, se va formando una estructura tipo cadena, es decir formada por cadenas de anillos constituidos por un número muy grande de tetrahedros $\text{SiO}_{1.5}\text{F}$.⁽²⁵⁾

Debido a esto hay una disminución en la densidad de la película en función de la incorporación de flúor y se va generando porosidad en la película.

c) Función dieléctrica del $\text{SiO}_2\text{:F}$

Los estudios experimentales sobre la constante dieléctrica del $\text{SiO}_2\text{:F}$, realizados a partir de medidas de capacitancia-voltaje (C-V), espectroscopia IR, y elipsometría, demuestran de manera contundente que la incorporación de flúor en las películas de SiO_2 reduce su constante dieléctrica⁽³⁾. Sin embargo, hasta el momento no se ha sabe con exactitud como es que flúor reduce la constante dieléctrica, y los mecanismos físicos y químicos, responsables de esta reducción están aun en estudio.

De manera especulativa, estudios recientes han arrojado, entre otras, las siguientes hipótesis sobre estos mecanismos⁽⁶⁾:

- 1) La incorporación de enlaces Si-F en lugar de los enlaces Si-O, reduce el carácter iónico de los enlaces Si-O restantes y por lo tanto su contribución iónica a la constante dieléctrica.
- 2) La sustitución de enlaces Si-O en la matriz de SiO_2 con Si-F reduce la polarizabilidad electrónica de la matriz y por lo tanto la contribución electrónica a la constante dieléctrica.
- 3) La incorporación de flúor conduce a una película menos densa, más porosa, creando oquedades (cavernas o huecos) en la matriz de SiO_2 ; por lo tanto la combinación de huecos y de las propiedades dieléctricas del SiO_2 constituyen la constante dieléctrica efectiva de la película resultante, la cual es menor que las de películas de SiO_2 densas.

Aunque se ha tratado de cuantificar las distintas contribuciones a la reducción la constante dieléctrica del SiO_2F , y el peso que tiene cada una de estas, este problema permanece bajo estudio.

Como se sabe la constante dieléctrica es una propiedad eléctrica muy importante de la película delgada, la cual cambia significativamente debido a que cuando una película es muy porosa presenta muchas cavidades o huecos, o en su defecto están llenas de algún material diferente al del que esta compuesta la película como: aire, humedad, etc. lo cual influye para tener un valor

diferente de la constante dieléctrica de la película que sería un promedio entre la constante dieléctrica de los huecos y la constante dieléctrica de la película. En general tal y como son depositadas en películas estos huecos contienen vacío o en su defecto un gas cuya constante dieléctrica es menor a la de la película, dando esto como resultado un valor neto de la constante dieléctrica menor.

Sin embargo si estos huecos se encuentran también en la superficie de la película, se favorece que el agua del medio ambiente penetre a la película aumentando su índice de refracción y deteriorando sus propiedades dieléctricas.

CAPÍTULO IV

DESARROLLO Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 Condiciones de depósito

Como se mencionó en el capítulo I, las películas estudiadas fueron preparadas, utilizando el método de RPECVD (deposición de vapores químicos asistido por plasma remoto). Las películas fueron depositadas bajo las siguientes condiciones :

Flujo de SiF_4 = 20 sccm

Flujo de O_2 = 40 sccm

Flujo de He = 280 sccm

Flujo de H_2 = X sccm, con X= 1, 1.33, 2, 4, 10 y 20

Temperatura del sustrato = 200 °C

Potencia RF = 200 W

Presión total = 500 mTorr

Los parámetros anteriores se mantuvieron constantes durante el depósito de las películas. El propósito de variar el flujo de hidrógeno fue el de variar la cantidad de flúor incorporado en las películas ⁽²¹⁾.

4.2 Caracterización

El índice de refracción y el espesor de las películas depositadas fueron determinados aplicando la técnica de elipsometría , utilizando un elipsómetro manual marca Gaerther modelo L117, el cual utiliza como fuente de luz un láser de Helio-Neón, que proporciona un haz de 1mm de diámetro con una longitud de onda de 6328Å. La técnica de elipsometría se basa en la medida de los cambios del estado de polarización que sufre un haz de luz elípticamente polarizado al reflejarse sobre la superficie de una película transparente o semitransparente depositada sobre un sustrato opaco o reflejante. Esta técnica es particularmente adecuada, y sobre todo muy precisa para medir, tanto el espesor como el índice de refracción de películas delgadas transparentes de SiO_2 y de $\text{SiO}_2:\text{F}$ depositadas sobre silicio.

El análisis estructural y de la composición de las películas depositadas se realizó por espectroscopia de transmisión IR. Los espectros de transmisión infrarroja de las muestras fueron obtenidos con un espectrómetro de IR de transformada de Fourier (FTIR) NICOLET 210, que opera en un intervalo de $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ ⁽¹⁾. Los espectros se tomaron usando una resolución de 4cm^{-1} , y 120 barridos por cada muestra. Las medidas de transmisión IR se realizaron en películas depositadas sobre pedazos de obleas de silicio de aproximadamente $300\ \mu\text{m}$ de espesor, orientación (100), con pulido tipo espejo por una cara, y con una resistividad eléctrica de $200\ \Omega\ \text{cm}$ ^(1,10).

El espectro de absorción IR característico de cada película se obtiene tomando la diferencia del espectro correspondiente al de la película depositada sobre el sustrato de silicio, menos el de un sustrato de silicio sin película.

La cantidad relativa de flúor incorporado en las películas, se determinó de manera cualitativa con base en la intensidad de la banda de absorción asociada a los enlaces Si-F, localizada alrededor de $940\ \text{cm}^{-1}$. La determinación cuantitativa del contenido de flúor en las películas se realizó a partir del análisis de reacciones nucleares resonantes realizadas en colaboración con el Instituto de Física de la UNAM. La reacción nuclear utilizada para estas medidas se denota como $^{19}\text{F}(p,\alpha\gamma)^{16}\text{O}$ ⁽⁹⁾, que consiste en el bombardeo del núcleo de un átomo de flúor (con peso atómico 19), con protones con una energía específica (340 keV), que conduce a la formación de un núcleo de oxígeno (con peso atómico 16) más una partícula α y la emisión de un rayo γ . La cantidad de flúor incorporado en las películas es proporcional al número de rayos γ producidos mediante estas reacciones.

4.3 Resultados Experimentales

La figura 4.3.1 muestra la gráfica del índice de refracción n en función del flujo de hidrógeno que se utilizó para el depósito de cada una de las películas. La gráfica muestra los índices de refracción medidos inmediatamente después de haber sido depositadas las películas (triángulos), y después de dos semanas de haber estado expuestas a la atmósfera del ambiente (círculos).

Como se puede observar, en general el índice de refracción aumenta conforme aumenta el flujo de hidrógeno. Este es un comportamiento esperado ya que se ha demostrado que en este tipo de procesos el hidrógeno captura las especies de flúor, a través de la generación de especies volátiles tales como HF, y reduce su incorporación en la película. Así, al aumentar el flujo de hidrógeno las películas resultan con menos flúor incorporado, y por lo tanto con un índice de refracción mayor (más cercano al del SiO₂ puro).

También se observa que el índice de refracción medido después de dos semanas aumentó respecto al medido inmediatamente después del depósito de las películas. Este aumento se atribuye a que las películas expuestas al medio ambiente absorben agua o humedad del mismo. La absorción de agua es consistente con la incorporación de flúor en las películas, ya que esto produce una reducción en la densidad de las películas, y les da un carácter hidrofílico. La dispersión de datos que se observa en la región de flujos de hidrógeno de 0 a 2 sccm, se atribuye a que bajo estas condiciones hay una mayor incertidumbre en la proporción de hidrógeno presente durante el depósito de las películas, y por lo tanto las propiedades de éstas son menos reproducibles.

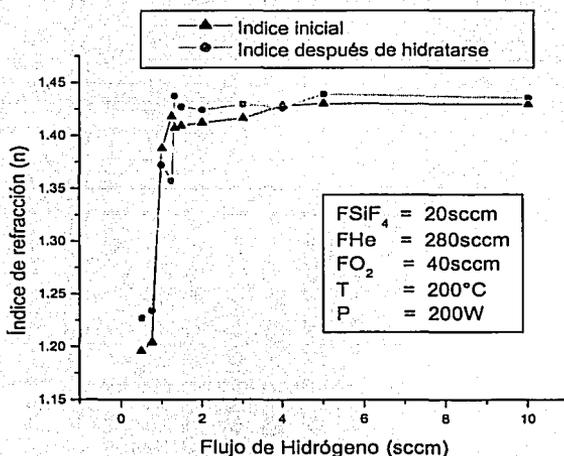


Figura 4.3.1. Índice de refracción vs flujo de hidrógeno

La figura 4.3.2 muestra la tasa de depósito (en Å / min) de las películas en función del flujo de hidrógeno (sccm). Como se puede observar la tasa de depósito aumenta conforme aumenta el flujo de hidrógeno. Este comportamiento indica que el hidrógeno funciona como catalizador para acelerar las reacciones de depósito, posiblemente mediante la disociación de las moléculas de SiF_4 extrayéndole átomos de flúor. En esta gráfica, al igual que la anterior se aprecia la zona de dispersión de datos entre 0 y 2 sccm, debida a los problemas de reproducibilidad de los depósitos mencionados anteriormente.

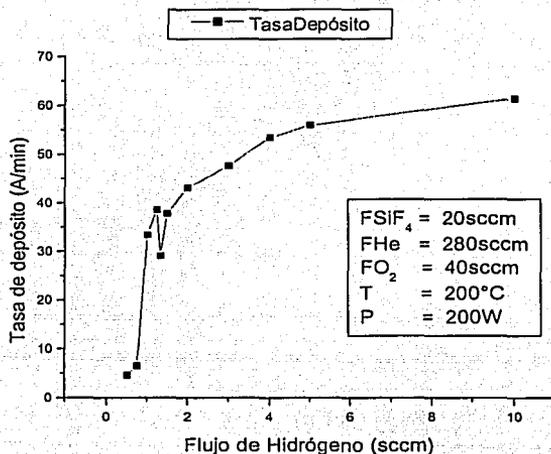


Figura 4.3.2. Tasa de depósito vs flujo de hidrógeno

La figura 4.3.3 muestra el espectro de transmisión IR de una película depositada con un flujo de hidrógeno igual a 10 sccm. En el espectro se pueden identificar claramente las tres bandas principales de los enlaces Si-O-Si; la del modo de estiramiento localizada en 1078 cm^{-1} , la del modo de doblamiento en 814 cm^{-1} , y la del modo de balanceo en 450 cm^{-1} , mientras que la banda característica del Si-F se encuentra alrededor de 940 cm^{-1} . Cabe señalar que dichos valores se aproximan a los valores establecidos en el capítulo anterior.

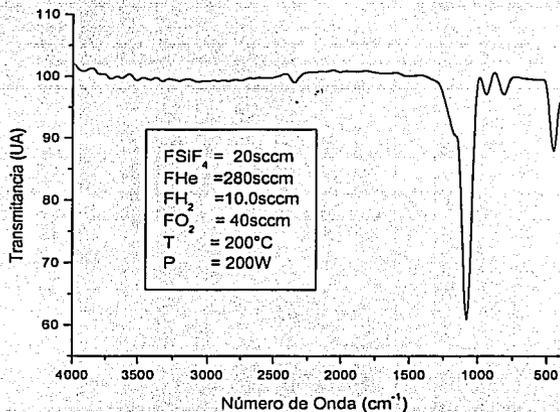


Figura 4.3.3. Espectro de transmisión IR

La figura 4.3.4 muestra el espectro de IR de una película depositada con un flujo de hidrógeno de 1.33 sccm. En este caso la posición de la banda principal de los enlaces Si-O-Si está ubicada alrededor de 1094 cm^{-1} , mientras que la banda de absorción asociada a los enlaces Si-F centrada en 940 cm^{-1} , aparece con una mayor intensidad. Estos cambios comparados con los correspondientes al espectro de la película depositada con un flujo mayor de hidrógeno, indican que al reducir el flujo de hidrógeno la incorporación de flúor en las películas es mayor.

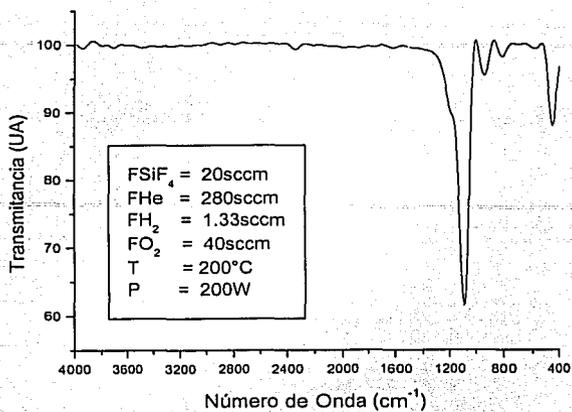


Figura 4.3.4. Espectro de transmisión IR de una película depositada a bajo flujo de hidrógeno

La figura 4.3.5 muestra la posición del pico principal de absorción IR correspondiente a los enlaces Si-O-Si en función del flujo de hidrógeno, determinada de espectros IR tomados inmediatamente después del depósito de las películas (triángulos), y después de dos semanas (cuadrados).

Como se puede observar la posición del pico principal de las muestras recién depositadas se corre a menores números de onda conforme aumenta el flujo de hidrógeno, esto explica nuevamente que las películas contienen menos cantidad de flúor conforme se introduce más hidrógeno.

La posición del pico principal después de dos semanas de que las películas estuvieron expuestas al medio ambiente, se corre hacia menores números de onda, sobre todo en las depositadas a bajos flujos de hidrógeno. Una posible explicación de este corrimiento, es que las películas al estar expuestas al medio ambiente absorben humedad y que el hidrógeno reacciona con el flúor formando compuestos volátiles de flúor tales como HF, teniendo como resultado final una extracción de flúor de la película. Sin embargo, esta no es la única explicación ya que la posición del pico principal no depende sólo de la cantidad de flúor incorporado en la película, sino también de los esfuerzos presentes en la película, y de su densidad.

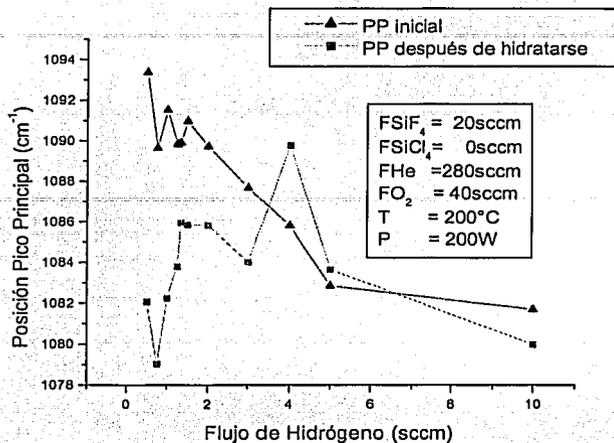


Figura 4.3.5. Posición del pico principal vs flujo de hidrógeno de muestras recién depositadas (triángulos) y después de dos semanas (cuadrados).

El contenido de flúor en algunas de las películas depositadas se cuantificó, mediante la técnica de reacciones nucleares resonantes mencionada anteriormente. Las muestras analizadas, el porcentaje de flúor y su índice de refracción, así como el flujo de hidrógeno utilizado para su depósito, se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1.

Muestra	Flujo de Hidrógeno	Porcentaje de Flúor (%)	Índice de refracción
SiO ₂ : F 11	20 sccm	5.9	1.43
SiO ₂ : F 15	10 sccm	9.9	1.423
SiO ₂ : F 16	4 sccm	12.5	1.413
SiO ₂ : F 17	2 sccm	16.3	1.396
SiO ₂ : F 18	1.33 sccm	16.7	1.396
SiO ₂ : F 19	1 sccm	19	1.356

La figura 4.3.6 muestra la grafica del porcentaje de flúor incorporado en las películas de la tabla 4.1 en función del flujo de hidrógeno utilizado para el depósito de cada película. En esta gráfica se puede observar claramente que el contenido de flúor incorporado en las película disminuye conforme aumenta el flujo de hidrógeno.

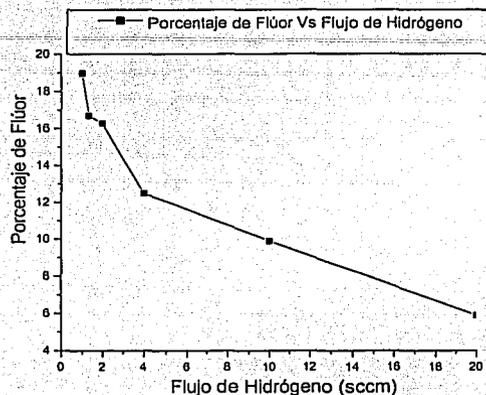


Figura 4.3.6. Porcentaje de flúor incorporado en la película en función del flujo de hidrógeno utilizado para su depósito.

La figura 4.3.7 muestra el comportamiento del índice de refracción en función del porcentaje o fracción de flúor incorporado en las películas analizadas por reacciones nucleares resonantes. Como era de esperarse el índice de refracción disminuye conforme aumenta el porcentaje de flúor incorporado en las películas.

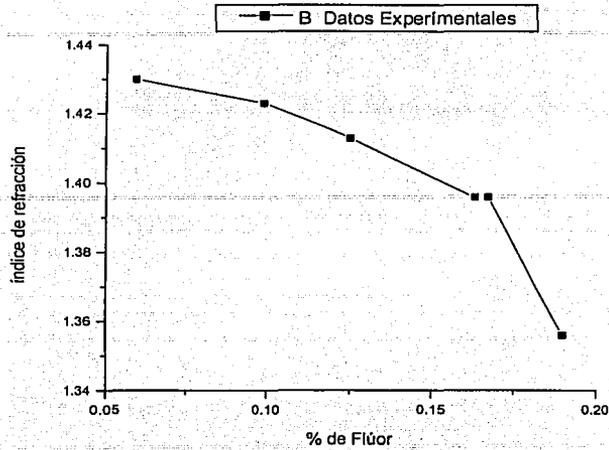


Figura 4.3.7. Índice de refracción obtenido experimentalmente en función del porcentaje de flúor incorporado en las películas.

Estos resultados son la base para aplicar nuestro modelo, explicado en el siguiente capítulo, el cual nos permite entender los mecanismos de reducción de la constante dieléctrica.

CAPÍTULO V

DISCUSIÓN

5.1 Modelaje del índice de refracción de las películas

5.1.1. Contribución de la polarizabilidad electrónica

El modelo que se plantea en este trabajo para determinar la contribución de la polarizabilidad electrónica a la reducción del índice de refracción de las películas de $\text{SiO}_2\text{:F}$ en función de la cantidad de flúor incorporado, se desarrolla a partir de la aplicación de la ecuación de Clausius-Mossotti ⁽⁷⁾ (76) para el SiO_2 a frecuencias ópticas en donde $\epsilon = n^2$.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} n_{\text{SiO}_2} \alpha_{\text{SiO}_2} \quad (86)$$

Se considera que la red del SiO_2 está formada por unidades moleculares $\text{SiO}_{4/2}$, con una densidad:

$$n_{\text{SiO}_2} = \frac{N_A}{W_{\text{SiO}_2}} \rho_{\text{SiO}_2}$$

donde $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ es el número de Avogadro, $W_{\text{SiO}_2} = 60.08$ es el peso molecular del SiO_2 y $\rho_{\text{SiO}_2} = 2.2 \text{ gr/cm}^3$. Así sustituyendo la densidad, $n_{\text{SiO}_2} = 2.205 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, y el índice de refracción del SiO_2 a 632 nm, $n = 1.46$, en la ecuación (86) se obtiene que la polarizabilidad electrónica de las unidades moleculares $\text{SiO}_{4/2}$ es $\alpha_{\text{SiO}_2} = 2.964 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$.

Si se compara esta polarizabilidad con la suma de las polarizabilidades electrónicas individuales ⁽²⁶⁾, $\alpha_{\text{Si}} = 5.38 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ y $\alpha_{\text{O}} = 0.802 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, del silicio y de los átomos de oxígeno que forman la unidad $\text{SiO}_{4/2}$, cuyo valor es; $\alpha_{\text{Si}} + 2\alpha_{\text{O}} = 6.984 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, se obtiene que $\alpha_{\text{SiO}_2} < \alpha_{\text{Si}} + 2\alpha_{\text{O}}$, o más específicamente: $\alpha_{\text{SiO}_2} = 42.44 \% (\alpha_{\text{Si}} + 2\alpha_{\text{O}})$.

La reducción en la polarizabilidad electrónica del grupo molecular SiO_2 con respecto a la suma de las polarizabilidades individuales, es una regla general en la formación de moléculas con enlaces covalentes o parcialmente covalentes, ya que en estos los electrones que intervienen en estos enlaces (los electrones de valencia) se encuentran más localizados que cuando están en los átomos aislados. La localización de los electrones da lugar a una estructura electrónica menos polarizable.

La reducción en la polarizabilidad de un grupo molecular puede visualizarse en términos de una reducción en las polarizabilidades individuales de sus átomos componentes. Desde este punto de vista la polarizabilidad de los átomos de silicio y de oxígeno enlazados entre sí dentro de la red del SiO₂ se pueden expresar respectivamente como:

$$\alpha_{Si}^O = 0.424(5.38 \times 10^{-24} \text{ cm}^3) = 2.28 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \quad (87)$$

$$\alpha_O^{Si} = 0.424(0.802 \times 10^{-24} \text{ cm}^3) = 0.34 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \quad (88)$$

Como se puede notar, en este esquema la polarizabilidad individual de cada átomo disminuye cuando estos se unen para formar el compuesto, es decir $\alpha_O^{Si} < \alpha_O$ y $\alpha_{Si}^O < \alpha_{Si}$.

Con los valores calculados para α_{Si}^O y α_O^{Si} se tiene entonces que:

$$\alpha_{SiO_2} = \alpha_{Si}^O + 2\alpha_O^{Si} = 2.96 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

y por lo tanto la ecuación (86) se puede escribir como:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} n_{SiO_2} (\alpha_{Si}^O + 2\alpha_O^{Si}) \quad (89)$$

El análisis anterior proporciona las bases para aplicar la ecuación de C-M al SiO₂:F. Como se vio en el capítulo III este material pueden ser descrito como una mezcla homogénea de SiO₂ y Si₂O₃F₂, es decir se puede expresar en términos de la fórmula química ⁽¹²⁾: (SiO₂)_x(Si₂O₃F₂)_{1-x} donde 0 < x < 1 representa la fracción de SiO₂ en el compuesto, y esta dado en términos de la fracción de flúor incorporado en la película por ⁽¹²⁾:

$$x = \frac{(7f_F - 2)}{(4f_F - 2)} \quad (90)$$

Así, aplicando la ecuación de C-M a este compuesto se tiene que su índice de refracción n' se puede expresar como:

$$\frac{n'^2 - 1}{n'^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} n_{SiO_2} [x\alpha_{SiO_2} + (1-x)\alpha_{Si_2O_3F_2}] \quad (91)$$

donde α_{SiO_2} , es la polarizabilidad electrónica de las unidades moleculares SiO_{4/2} calculada de la ecuación (86) y $\alpha_{Si_2O_3F_2}$ es la polarizabilidad electrónica de las unidades moleculares Si₂O₃F₂ ó SiO_{1.5}F, que se calcula a continuación.

Se debe aclarar que en la ecuación (91) se ha supuesto que la densidad total de unidades moleculares no cambia, esto con el objeto de ver únicamente el efecto del cambio en la polarizabilidad electrónica, sin incluir los cambios en la densidad.

Si se considera que uno de los oxígenos de un tetrahedro SiO_4 es sustituido por un flúor, y que los otros tres oxígenos siguen compartiéndose con los tetrahedros vecinos, la polarizabilidad electrónica de la unidad molecular $\text{SiO}_{1.5}\text{F}$, se puede expresar como:

$$\alpha_{\text{SiO}_{1.5}\text{F}} = \alpha_{\text{Si}}^{\text{O}_3\text{F}} + 1.5\alpha_{\text{O}}^{\text{Si}} + \alpha_{\text{F}}^{\text{Si}} \quad (92)$$

en donde $\alpha_{\text{Si}}^{\text{O}_3\text{F}}$ es la polarizabilidad del silicio enlazado a sus tres oxígenos compartidos y al átomo de flúor, $\alpha_{\text{O}}^{\text{Si}}$ es la polarizabilidad del oxígeno enlazado al átomo de silicio, y $\alpha_{\text{F}}^{\text{Si}}$ es la polarizabilidad del átomo de flúor enlazado con el átomo de silicio. Estas polarizabilidades se calculan de la siguiente manera.

Se supone que la polarizabilidad del oxígeno enlazado al átomo de silicio es la misma para la unidad molecular $\text{SiO}_{1.5}\text{F}$, que para la unidad $\text{SiO}_{4/2}$, cuyo valor está dado por la ecuación (88), es decir; $\alpha_{\text{O}}^{\text{Si}} = 0.34 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$.

Para calcular la polarizabilidad $\alpha_{\text{F}}^{\text{Si}}$ se parte del valor reportado para la polarizabilidad de la molécula SiF_4 (tetrafluoruro de silicio) ⁽²⁶⁾, dado por $\alpha_{\text{SiF}_4} = 5.45 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ y que para este tipo de moléculas se cumple de manera aproximada que ⁽²⁷⁾:

$$\alpha_{\text{SiF}} = \frac{1}{4} \alpha_{\text{SiF}_4} = \frac{1}{4} (5.45 \times 10^{-24} \text{ cm}^3) = 1.362 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \quad (93)$$

Por otro lado, comparando la polarizabilidad del enlace Si-F con la suma de las polarizabilidades atómicas individuales :

$$\alpha_{\text{Si}} + \alpha_{\text{F}} = 5.38 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 + 0.557 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 = 5.937 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \quad (94)$$

se tiene que:

$$\alpha_{\text{SiF}} = 22.94\% (\alpha_{\text{Si}} + \alpha_{\text{F}}) = 1.362 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \quad (95)$$

Suponiendo nuevamente que las polarizabilidades del silicio y del flúor se reducen en el mismo porcentaje al formar el enlace Si-F, de tal manera que :

$$\alpha_{SiF} = \alpha_{Si}^F + \alpha_F^{Si} \quad (96)$$

se llega a que:

$$\alpha_F^{Si} = 0.1278 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \quad (97)$$

$$\alpha_{Si}^F = 1.234 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \quad (98)$$

Para calcular la polarizabilidad $\alpha_{Si}^{O_3F}$ se toma el valor promedio siguiente:

$$\alpha_{Si}^{O_3F} = \frac{3\alpha_{Si}^O + \alpha_{Si}^F}{4} = \frac{3(2.283 \times 10^{-24} \text{ cm}^3) + 1.234 \times 10^{-24} \text{ cm}^3}{4} = 2.021 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \quad (99)$$

Así, sustituyendo las expresiones (88), (97) y (99), en la ecuación (92) se obtiene que la polarizabilidad de la unidad molecular $\text{SiO}_{1.5}\text{F}$ es:

$$\alpha_{\text{SiO}_{1.5}\text{F}} = \alpha_{Si}^{O_3F} + 1.5\alpha_O^{Si} + \alpha_F^{Si} = 2.659 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \quad (100)$$

En resumen, se tiene que:

$$\alpha_{\text{SiO}_2} = 2.964 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

$$n_{\text{SiO}_2} = 2.206 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3} \quad (101)$$

$$\alpha_{\text{SiO}_{1.5}\text{F}} = 2.659 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

Sustituyendo los valores dados por las expresiones (101) y la relación (90) en la ecuación de C-M (91) se tiene lo siguiente:

$$\frac{n'^2 - 1}{n'^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} (2.206 \times 10^{22}) \left[\left(\frac{7f_F - 2}{4f_F - 2} \right) (2.96 \times 10^{-24}) + \left(1 - \frac{7f_F - 2}{4f_F - 2} \right) (2.659 \times 10^{-24}) \right] \quad (102)$$

Resolviendo esta ecuación para n' con el programa *Matemática 4.0 de Wolfram Research* obtenemos lo siguiente:

$$n'(f_F) = \frac{\sqrt{2.96524 \times 10^{16} f_F - 1.4432 \times 10^{16}}}{\sqrt{1.31469 \times 10^{16} f_F - 6.77054 \times 10^{15}}} \quad (103)$$

Posteriormente se graficó con la ayuda del programa *Origin 6.0 de Microcal Software, Inc.*, el índice de refracción n' en función de la fracción de flúor (f_F) incorporado en la película, junto con los datos experimentales. Esta gráfica se muestra junto con la gráfica de los datos experimentales en la figura 5.1.

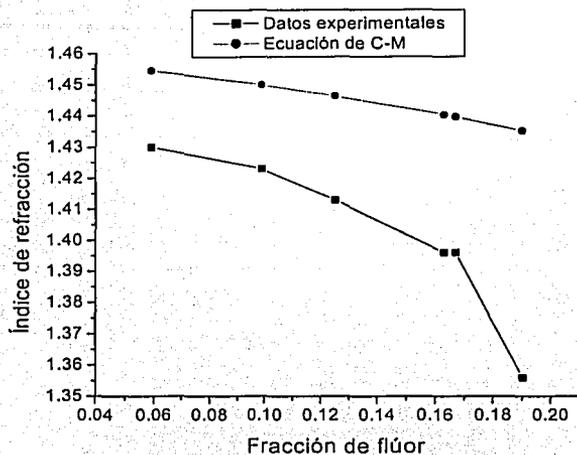


Figura 5.1 : n' vs fracción de flúor

Como se puede observar la gráfica obtenida de la solución de la ecuación de C-M muestra que el índice de refracción se reduce al aumentar la fracción de flúor incorporado en la película. Sin embargo esta reducción está muy alejada de la reducción observada experimentalmente. Esto indica que la reducción en la polarizabilidad electrónica debida a la incorporación de flúor no es suficiente para explicar la reducción en el índice de refracción.

5.1.2. Contribución de la porosidad

Como se mencionó en el capítulo III, al incorporar flúor en la película de SiO₂, los anillos que forman la estructura del SiO₂ se van separando, es decir, la estructura resultante se va abriendo conforme aumenta la cantidad de flúor incorporado en la red, y se va formando porosidad en la película. Por lo tanto, además de la polarizabilidad electrónica se debe considerar la contribución que tiene la porosidad en la reducción del índice de refracción de la película.

Para ver la dependencia del índice de refracción en función de la porosidad, utilizamos la teoría del medio efectivo en su expresión de Maxwell-Garnett, (83), considerando que la fase *a* (fase diluida) son poros vacíos o llenos de aire con un índice de refracción aproximadamente igual a 1, y la fase *b* (medio anfitrión), es el SiO₂:F con un índice de refracción *n'* dado por la ecuación (103) en términos de la fracción de flúor incorporado en la película. Así, sustituyendo $\epsilon_a = 1$, y $\epsilon_b = n'^2$, en la ecuación (83), se tiene que la relación de Maxwell-Garnett para nuestro medio efectivo es:

$$\frac{n''^2 - n'^2}{n''^2 + 2n'^2} = f_p \left(\frac{1 - n'^2}{1 - 2n'^2} \right) \quad (104)$$

en donde $\epsilon = n''^2$ es la constante dieléctrica de nuestro material compuesto por SiO₂:F y poros vacíos o llenos de aire, f_p es la fracción de poros.

Despejando n'' de la ecuación (104), con la ayuda del programa *Mathematica*, se obtiene:

$$n'' = \frac{\sqrt{2n'^4 - 2f_p n'^4 + n'^2 + 2f_p n'^2}}{\sqrt{2n'^2 + f_p n'^2 + 1 - f_p}} \quad (105)$$

Dado que la fracción de poros (f_p) depende de la cantidad de flúor incorporado en la película, para poder aplicar esta ecuación y así determinar el comportamiento del índice de refracción de nuestro medio efectivo en función de la incorporación de flúor, es necesario suponer una cierta dependencia entre la fracción de porosidad y la fracción de flúor incorporado en la película, que además se ajuste a nuestros datos experimentales.

En la figura 5.2 se muestran las gráficas de índice de refracción vs fracción de flúor que obtienen de resolver la ecuación de Maxwell-Garnett (105), usando nuevamente el programas de *Origin*, suponiendo una relación lineal (círculos), y una no lineal (triángulos) entre la fracción de poros y la fracción de flúor, junto con la grafica de los datos experimentales.

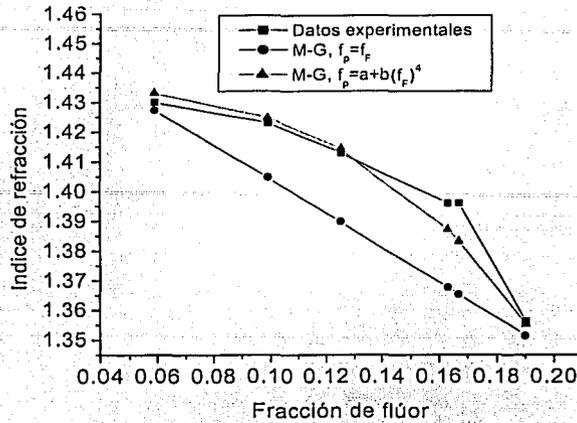


Figura 5.2 n vs fracción de flúor

La relación lineal más simple y que más se aproximó a los extremos de nuestros datos experimentales fue $f_p = f_F$, es decir, aquella en la cual se supone que la fracción de poros es igual a la fracción de flúor. La relación no lineal que se ajustó a todos nuestros datos experimentales fue:

$$f_p = a + b(f_F)^4 \quad (106)$$

donde las constantes tienen los siguientes valores $a = 0.045$ y $b = 105$

Cabe señalar que dicha relación se propuso inicialmente a partir de la observación geométrica de que los datos experimentales caen aproximadamente dentro de una curva que intersecta en sus extremos a la relación lineal propuesta anteriormente. Posteriormente se fueron modificando las constantes de la ecuación propuesta originalmente y graficando las curvas resultantes hasta obtener la curva más aproximada a los datos experimentales.

En la figura 5.3 se muestra la gráfica de porosidad vs fracción de flúor, correspondientes a los ajustes lineal y no lineal que aparecen en la figura 5.2.

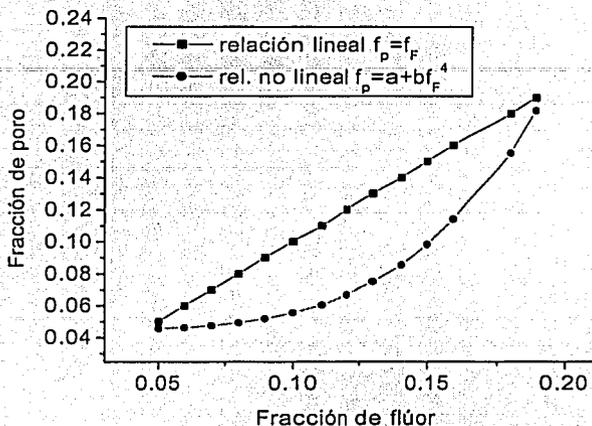


Figura 5.3 Fracción de porosidad vs fracción de flúor

De todo el análisis realizado anteriormente se puede concluir que la contribución de la polarizabilidad electrónica a la disminución en el índice de refracción de las películas de $\text{SiO}_2:\text{F}$ es mínima, y que ésta se debe principalmente a la porosidad en la estructura de la película.

5.2 Mecanismos de reducción de la constante dieléctrica

De acuerdo a lo que se describió ampliamente en el capítulo II, el índice de refracción n es solo una parte de la contribución a la constante dieléctrica, ya que la constante dieléctrica estática se expresa como ^(6,8):

$$\epsilon_s = \epsilon_{\text{polar}} + \epsilon_{\text{iónica}} + \epsilon_{\text{electrónica}}$$

en donde $\epsilon_{\text{electrónica}} = n^2$. En el caso de las películas de SiOF analizadas en este trabajo, se puede afirmar que la contribución polar es prácticamente nula, es decir, $\epsilon_{\text{polar}} \cong 0$.

Esta afirmación se basa en que en ninguno de los espectros de infrarrojo tomados inmediatamente después de depositar las películas de SiOF se observó la presencia de hidrógeno, y por lo tanto se puede decir que no hay dipolos orientacionales relacionados con enlaces Si-OH. La ausencia de incorporación de hidrógeno se atribuye a su vez a la mezcla utilizada para el depósito de las películas ($\text{SiF}_4/\text{O}_2/\text{H}_2/\text{He}$), ya que en este caso la película crece a partir de la oxidación de radicales SiF_x , y debido a que las energías de enlace Si-F (582 KJ/mol) y H-F (566 KJ/mol) son mayores que la energía de enlace Si-H (323 KJ/mol), resulta muy poco probable que se incorpore el hidrógeno en la película ⁽²⁸⁾.

En lo que se refiere a la contribución iónica, es muy probable, que el origen de la disminución en la constante dieléctrica sea similar al ya estudiado y reportado en los trabajos citados en la introducción de esta tesis, es decir debido a un cambio en la ionicidad del material al incorporarle flúor, debido a que el flúor tiene una electronegatividad (3.98 Pauling) mayor que la del oxígeno (3.44 Pauling). Esta hipótesis se basa en que el comportamiento de los espectros de IR de nuestras películas, en función de la incorporación de flúor es similar al reportado en dichos trabajos, y de hecho, es por ello que nosotros enfatizamos nuestro estudio de manera muy particular a la contribución electrónica.

De acuerdo con ésta hipótesis la contribución iónica en nuestras películas debe ser del orden de 1/3 de la constante dieléctrica total. Así, considerando que para el SiO_2 estequiométrico y puro (sin flúor) la constante dieléctrica es $\epsilon_s = 4$ y el índice de refracción $n = 1.46$, se tiene que la contribución iónica es aproximadamente $\epsilon_{\text{iónica}} = 4 - (1.46)^2 = 1.87$, que es del orden de un 47 %.

En algunos artículos se ha reportado que para una incorporación de flúor que va del 10-12% el valor de ϵ_s disminuye linealmente de 4 a aproximadamente 3.2 ⁽¹²⁾, siguiendo la ecuación:

$$\epsilon_s = 4 - 0.06 \times \%F \quad (107)$$

Para esta misma incorporación de flúor el índice de refracción disminuye desde 1.46 hasta un valor de 1.417 ⁽²²⁾, y por lo tanto la componente iónica es igual a $\epsilon_{\text{iónica}} = 3.2 - (1.417)^2 = 1.192$.

Nuestros resultados experimentales muestran que para un 12% de flúor incorporado en las películas, se tiene un índice de refracción $n = 1.413$, mientras que de nuestro modelo se obtiene que $n = 1.414$ para este mismo porcentaje. Dada la buena concordancia en la reducción del índice de refracción en función del contenido de flúor de nuestras películas con respecto a las reportadas en los trabajos anteriores, podemos suponer que la componente iónica para nuestras películas es también de $\epsilon_{\text{iónica}} = 1.192$. En este caso la constante dieléctrica de nuestras películas sería :

$$\epsilon_s = \epsilon_{\text{electrónica}} + \epsilon_{\text{iónica}} = 1.999 + 1.192 = 3.19 \quad (108)$$

En nuestro caso, al parecer la constante dieléctrica también disminuye linealmente con el contenido de flúor, ya que el valor reportado previamente para la constante dieléctrica de nuestras películas, es de 3.7 para un 5.9% de flúor incorporado ⁽⁹⁾, el cual coincide aproximadamente con el esperado de la ecuación (107) que sería de 3.646.

Dado que en nuestro estudio se ha demostrado que $\epsilon_{\text{electrónica}}$ tiene dos contribuciones; la polarizabilidad electrónica y la porosidad, es de esperarse que $\epsilon_{\text{iónica}}$ también tenga las contribuciones equivalentes; polarizabilidad iónica y porosidad.

Conclusiones

- ❖ Del espectro típico de transmisión IR de una película, se observó que efectivamente al reducir el flujo de hidrógeno la incorporación de flúor en las películas es mayor.
- ❖ El índice de refracción de las películas disminuye conforme aumenta el porcentaje de flúor incorporado en la película, y este último disminuye conforme aumentaba el flujo de hidrógeno utilizado para el depósito de la película.
- ❖ Existe una reducción en la polarizabilidad electrónica del grupo molecular SiO_2 con respecto a la suma de las polarizabilidades individuales, es decir que la polarizabilidad del SiO_2 es menor que la suma de las polarizabilidades individuales de sus componentes por separado. Este fenómeno es esperado ya que se presenta generalmente en la formación de moléculas con enlaces covalentes o parcialmente covalentes, ya que en estos los electrones que intervienen en estos enlaces (los electrones de valencia) se encuentran más localizados que cuando están en los átomos aislados.
- ❖ La reducción en la polarizabilidad electrónica (debida a la incorporación de flúor) no es suficiente para explicar la reducción en el índice de refracción. Ya que al aplicar la ecuación de Clausius-Mossotti al compuesto $(\text{SiO}_2)_x(\text{Si}_2\text{O}_3\text{F}_2)_{1-x}$ se observa que su índice de refracción se reduce al aumentar la fracción de flúor incorporado en la película. Sin embargo esta reducción está muy alejada de la reducción observada experimentalmente.
- ❖ Al incorporar flúor en la película de SiO_2 , los anillos que forman la estructura del SiO_2 se van separando, es decir, la estructura resultante se va abriendo conforme aumenta la cantidad de flúor introducido en la red, y se va formando porosidad en la película.
- ❖ Por lo tanto además de la polarizabilidad electrónica se debe considerar la contribución que tiene la porosidad en la reducción del índice de refracción de la película.
- ❖ La relación fracción de poro y fracción de flúor que se ajustó a todos nuestros datos experimentales es una relación no lineal y se aproxima a la cuarta potencia de la fracción de flúor.
- ❖ La aplicación de la ecuación de Maxwell-Garnett de la teoría del medio efectivo, al medio heterogéneo compuesto de $(\text{SiO}_2)_x(\text{Si}_2\text{O}_3\text{F}_2)_{1-x}$ y poros, demuestra que la porosidad es la contribución más importante para la reducción del índice de refracción de las películas de $\text{SiO}_2\cdot\text{F}$.

Bibliografía

- 1) V. Pankov, J. C. Alonso, and A. Ortiz, J. Vac. Sci. Technol., 17, 3166 (1999)
- 2) J. C. Alonso, S. J. Ramírez, M. García, and A. Ortiz J. Vac. Sci. Technol., 13, 2924 (1995)
- 3) Sang Woo Lim, Yukihiro Shimogaki, Yoshiaki Nakano, Kunio Tada and Hiroshi Komiyama. J. Electrochem. Soc., 144, 2531 (1997)
- 4) Sang Woo Lim and Yukihiro Shimogaki, J. Appl. Phys., 68, 832 (1996)
- 5) Sang Woo Lim, Yukihiro Shimogaki, Yoshiaki Nakano, Kunio Tada and Hiroshi Komiyama., Jpn. J. Appl. Phys., 35, 1468 (1996)
- 6) Sang M. Han and Eray S. Aydil., J. Appl. Phys., 83, 2172 (1998)
- 7) D.E Aspnes, Thin solid Films, 89, 249 (1982)
- 8) E. Pichardo Pedrero "Películas delgadas de SiO₂ impurificadas con flúor depositadas por plasma para aplicaciones en microelectrónica", Tesis de Maestría, UNAM, México D.F, 2001
- 9) J. C. Alonso, E. Pichardo, L. Rodríguez-Fernández, J. C. Cheang-Wong and A. Ortiz. J. Vac. Sci. Technol., 19, 507 (2001)
- 10) J. C. Alonso "Dióxido de silicio depositado por plasma a través de una nueva mezcla de gases", UNAM México D.F 1991
- 11) Vladimir Pankov, J. C Alonso and A. Ortiz, Jpn. J. Appl. Phys., 37, 6135 (1998)
- 12) G. Lucovsky and H. Yang, J. Vac. Sci. Technol., 15, 836 (1997)
- 13) D. Halliday, R. Resnick, K. S. Krane "Física" vol. 2, CECSA, Mexico 1996
- 14) C. Kittel "Introduction to Solid State Physics" J. Wiley, New York, 1996
- 15) G. Burns "Solid State Physics", Academic Press, New York 1990
- 16) C.P. Smith " Dielectric Behavior and Structure " parte 1, Mc. Graw Hill Book Company, New York, 1955
- 17) B. I. Bleaney and B. Bleaney " Electricity and Magnetism ", Oxford University, Oxford 1992

- 18) J. D. Jackson " Classical Electrodynamics", Secod edition, John Wiley and Sons, New York 1975
- 19) F. Wooten " Optical properties of Solids", Academic Press, New York 1972
- 20) S. M. Sze, "Phisics of Semiconductor Devices " second edition, John Wiley and Sons, New York 1981
- 21) J. C. Alonso, E. Pichardo, V. Pankov, and A. Ortiz, J. Vac. Sci. Technol., 18 2827 (2000)
- 22) D. R. Denison, J.C. Barbour and J. H. Burkhart, J. Vac. Sci. Technol., 14 1124 (1996)
- 23) N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley " Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy" second edition, Academic Press New York 1975
- 24) G. Socrates "Infrared Characteristics Group Frequencies" second edition, New York 1994
- 25) G. Lucovsky and H. Yang, J. Vac. Sci. Technol., 36 1368 (1997)
- 26) David R. Lide,Phy.D. Hand book of Chemistry and Physics 93 edition, New York 2003.
- 27) J. N. Israelachvili "Intermolecular and Surface Forces" secod edition, USA, 1992
- 28) F. Albert Cotton " Basic Inorganic Chemistry", third edition, Jhon Wiley and sons, Inc. New York 1995