

UNAM
POSGRADO

Ciencia e Ingeniería
de Materiales



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**Análisis de la estructura y composición
de películas delgadas de SiOF mediante
FTIR, XPS y RNR**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES
P R E S E N T A
FÍSICA. XOCHITL MÓNICA DÍAZ BUCIO

TUTOR: DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRÓN



MÉXICO, D.F.

MAYO, 2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Dedicatoria

A Fernando

Por ser tan buen niño y ser tan cariñoso, y sobre todo por ser tan paciente con esta mamá que le tocó.

A la memoria de mis Abuelitos

Rafaela Carrillo Gudiño y Heriberto Contreras Mora, por haber sido unos varaderos Padres y enseñarme que en la vida se debe ser honesto y compasivo.

A la memoria de mi Mamita Imelda Bucio

La cual en su último suspiro me mostró que siempre me amó.

A mi Papá José Nieves Díaz

Al cual la vida finalmente me dio la oportunidad de conocer, por la fortaleza que siempre muestra y tiene.

A Javier Vázquez A.

Por siempre estar a mi lado aconsejándome y siendo tan bueno y paciente como nadie, por la entrega incondicional que siempre tiene hacia los demás y quien lo conoce lo sabe.

A mis hermanos

Juan Manuel García, Fernando Díaz, Agustín Díaz

Por haber tenido la fortuna de tenerlos como hermanos aunque todos sean tan distintos, pero finalmente somos de la misma raíz.

A mi toda mi Familia de Michoacán

A todos mis tíos, tías, primos y sobrinos que viven en ese hermoso estado.

A mis profesores de la primaria Gral. Lázaro Cárdenas del Río de Lombardía, Michoacán

Y A mis profesores de la Secundaria Francisco J. Múgica de Lombardía, Michoacán

A Blanca Margarita Arroyo

La cual más que una amiga es como una hermana para mí por ser un ejemplo a seguir.

Al tío Crisoforo Arroyo

Por que lo considero como tal, esta es una pequeña forma de agradecerle por sus consejos tan valiosos y por ser un buen ser humano

A la madre Alicia Maté

Por ser literalmente un ángel bajado por las manos de Dios a la tierra

A todas mis amigas de Praderas:

Lupita, Olivia, Trini, Hortensia, Margarita y algunas que tal vez se me pase mencionar, las cuales me han mostrado que para una buena amistad la edad es lo de menos.

Y no podía faltar mi agradecimiento a mi gran amigo y hermano *Jesucristo* el cual me ha sabido guiar en mi camino y ha estado conmigo siempre enseñándome que no hay amor más grande que dar la vida de cualquier manera a los demás, para el cual no pregonó sectas ni religiones

SU UNICA LEY AMOR AL PROJIMO.

Agradecimientos

En primer lugar quiero dejar plasmado en este trabajo mi agradecimiento infinito al mi tutor principal *Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón*, por haber aceptado este nuevo proyecto de tesis y sobre todo por todo el apoyo que recibí de su parte durante mi estancia en la Maestría, en el IIM-UNAM.

Al *Dr. Luis Rodríguez F.* del IF-UNAM por haber aceptado formar parte de este proyecto y por su apoyo en la buena conclusión del mismo, a si como de el tiempo que dedicó para aclarar todas mis dudas.

A la *Dra. Sandra Rodil Posada del* IIM-UNAM por haber aceptado formar parte de mi comité tutorial y por el apoyo brindado para el desarrollo de este trabajo.

Al Físico *Lázaro Huerta Arcos*, por haberme apoyado en el análisis de las muestras analizadas en este trabajo.

Al IIM-UNAM por haberme permitido realizar este trabajo en su institución y utilizar el equipo necesario para el mismo fin.

A CONACYT-México proyecto “Estudio de las propiedades electrónicas, electroquímicas y ópticas de materiales nanoestructurados en película delgada, estratégicos en tecnologías avanzadas”. Número de clave: 47303-F.

A mis sinodales:

Dra. Alicia Oliver

Por haber revisado mí trabajo de tesis y por sus amables sugerencias al mismo

Dr. Guillermo Santana

Por estar siempre de buen humor y darme buenos tips para el buen fin del trabajo

Dr. Juan Carlos Cheang

Por haber revisado minuciosamente este trabajo de tesis y haber sugerido algunos cambios positivos al mismo

Dra. Maria del Pilar

Por haber revisado por completo el trabajo y siempre estar regalando buena vibra a todos.

INDICE

INDICE	1
INTRODUCCIÓN	4

CAPITULO I

PRINCIPIOS BÁSICOS DE LAS TÉCNICAS UTILIZADAS

PARA LA CARACTERIZACION DE LAS PELICULAS DE SiO₂: F

1.1. TRATAMIENTO ONDULATORIO DE LA LUZ: LA LEY DE BEER-LAMBERT	8
1.2 LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE TRANSMISIÓN IR (FTIR)	12
1.2.1 PRINCIPIOS BÁSICOS	13
1.2.2 REPRESENTACION DE UN ESPECTRO DE IR	14
1.2.3 CUANTIFICACION DE ENLACES MEDIANTE FTIR	16
1.2.3.1 CUANTIFICACION DE ENLACES DE Si-H POR IR HECHA POR BRODSKY	16
1.2.3.2 INTRODUCCIÓN DEL FACTOR γ	21
1.2.3.3 CUANTIFICACION DE FLÚOR EN SiO ₂ :F	22
1.3 LA TÉCNICA DE ELIPSOMETRIA	
1.3.1 PRINCIPIOS BÁSICOS	24
1.3.2 ECUACIONES PARAMETRICAS	25
1.3.3 ELIPSOMETRO DE LONGITUD DE ONDA FIJA	27

1.4 LA TÉCNICA DE RNRA (ANÁLISIS POR REACCIONES NUCLEARES RESONANTES)	28
1.4.1 PRINCIPIO BASICO DE RNR: MODELO DEL NÚCLEO COMPUESTO	30
1.4.2 DEFINICIONES IMPORTANTES EN RNR	32
1.4.2.1 CONCEPTO DE SECCIÓN EFICAZ	32
1.4.2.2 PROBABILIDAD DE OCURRENCIA DE EVENTOS	34
1.4.2.3 REGISTRO DE EVENTOS	34
1.4.2.4 CUANTIFICACIÓN DEL VALOR N_t CON PARTÍCULAS α	36
1.4.3 LA REACCION NUCLEAR $^{19}\text{F}(\text{H},\alpha,\gamma)^{16}\text{O}$ Y CURVAS DE EXCITACIÓN	36
1.4.4 EL METODO DE RESONANCIA	40
1.4.5 CUANTIFICACIÓN EN LA TECNICA	42
1.4.6 SISTEMA DE ANÁLISIS EN RNR	44
1.5 LA TÉCNICA DE XPS (X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY)	45
1.5.1 PRINCIPIOS BÁSICOS	45
1.5.2 LA NATURALEZA DEL ESPECTRO DE XPS	48
1.5.3 CUANTIFICACIÓN EN XPS	49
1.5.4 LA EROSIÓN PREFERENCIAL EN XPS	51
1.5.5 EL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL DE XPS	52

RESUMEN

En este trabajo se analizaron películas delgadas de SiO_2 impurificadas con Flúor depositadas en el IIM-UNAM por el método de RPECVD (Deposito de Vapores Químicos Asistido por Plasma Remoto), con el fin de que estas sean útiles para su aplicación como aislantes intermetálicos. Se sabe que para este tipo de aplicación se requiere que las películas tengan una constante dieléctrica baja para reducir la capacitancia espurea de la línea intermetálica y así aumentar la velocidad de transmisión y procesamiento de datos en los circuitos electrónicos. Ya se ha demostrado en trabajos previos que por medio de la impurificación de las películas de SiO_2 con Flúor es posible la reducción de esta constante desde un valor de 4 (para el SiO_2 puro) hasta un valor menor que 3. Aunque es posible una reducción mayor en el valor de esta constante incorporando más flúor a la película, se debe tomar en cuenta que existe una cantidad máxima de impurificación (cantidad de flúor en la película), más allá de la cual la película se vuelve hidrófila y porosa, degradándose así sus propiedades dieléctricas, ya no siendo funcional como película aislante. Debido a esto es muy importante cuantificar y controlar la cantidad de flúor que se incorpora en las películas de $\text{SiO}_2:\text{F}$. En este trabajo se aplicaron las técnicas de espectroscopia de IR, XPS y RNR para hacer un análisis cuantitativo del contenido de flúor en películas delgadas de $\text{SiO}_2:\text{F}$ depositadas mediante la técnica de RPECVD, en función del flujo de hidrógeno. Las tres técnicas revelaron que el contenido de flúor disminuye al aumentar el flujo de hidrógeno en el depósito de las películas con mezclas $\text{SiF}_4 / \text{H}_2 / \text{O}_2 / \text{Ar}$. Sin embargo, los porcentajes de F obtenidos por cada una de las técnicas usando

la teoría y ecuaciones utilizadas por otros autores difirieron principalmente para películas con alto %F incorporado.

Cabe señalar que la técnica de RNR, no altera la composición de las películas proporciona medidas absolutas y muy confiables utilizando un buen patrón de referencia y dio resultados de %F máximos, más cercanos a los esperados para películas depositadas a flujos de hidrógeno bajos, por lo que se tomaron estos valores como valores absolutos para calibrar las otras técnicas y finalmente obtener una mejor cuantificación del contenido de F en nuestras películas.

INTRODUCCIÓN

El interés en la preparación y caracterización de películas delgadas ha aumentado considerablemente en los últimos años debido a sus múltiples aplicaciones. De manera particular, las películas delgadas de silicio y sus compuestos aislantes, tales como dióxido de silicio (SiO_2), son indispensables dentro del mundo de la microelectrónica, ya que más del 90% de los circuitos integrados y dispositivos electrónicos (diodos, transistores, memorias, sensores, emisores, etc.) que forman parte de computadoras, teléfonos celulares, cámaras digitales y de video, así como de un amplio conjunto de accesorios utilizados en la vida cotidiana, se fabrican con base en el silicio. Esto no sólo se debe al hecho de que el silicio sea el segundo elemento más abundante en la naturaleza (lo podemos encontrar en las arenas, en la sílice, etc.), sino también a que las películas de SiO_2 poseen la calidad dieléctrica adecuada para formar parte de las componentes de los circuitos integrados. Además, las películas delgadas de SiO_2 se utilizan como capas aislantes entre las líneas de interconexión entre dos ó más elementos de un circuito, para apoyar a la miniaturización y la densificación de circuitos integrados a ultra gran escala.⁽¹⁾

El presente trabajo está dirigido al estudio de películas delgadas de SiO_2 impurificadas con flúor con el fin de que éstas sean útiles para su aplicación como aislantes intermetálicos. Para que una película funcione como tal requiere de ciertas características eléctricas, y en este caso nos enfocaremos al tratamiento de su constante dieléctrica. Para que se tenga un buen dieléctrico intermetálico es necesario que el material cuente con una constante dieléctrica baja, con la finalidad de reducir la capacitancia espuria de la línea intermetálica y así aumentar la velocidad de transmisión y procesamiento de datos en los circuitos electrónicos⁽²⁻¹³⁾.

Se ha mostrado ya en múltiples trabajos que a través de la impurificación de las películas de SiO_2 con flúor ($\text{SiO}_2:\text{F}$) es posible la reducción de la constante dieléctrica de un valor de 4 (para el SiO_2 puro) hasta valores menores que 3 y esto se ha logrado con una incorporación de flúor de alrededor de un 15% atómico. Aunque es posible reducir aún más esta constante dieléctrica, también hay que tomar en cuenta que existe una cantidad máxima de impurificación^(5-10,14), más allá de la cual la película se vuelve hidrofílica y porosa, y se degradan sus propiedades dieléctricas, a grado tal que ya no es funcional para este tipo de aplicaciones. Es aquí donde se ve la importancia de cuantificar y controlar la cantidad de flúor que se incorpora en las películas de $\text{SiO}_2:\text{F}$. De manera adicional, en otros trabajos se ha demostrado que la efectividad en la reducción de la constante dieléctrica, además de estar en función de la cantidad del flúor en la película, depende directamente del método y condiciones de depósito utilizadas para la fabricación de las películas.

Con respecto al método de preparación, es importante señalar que dentro de la industria de circuitos integrados a ultra gran escala (ULSI del Inglés Ultra Large Scale Integration), se requiere que los depósitos se realicen a temperaturas bajas ($< 300^\circ\text{C}$) para evitar la interdifusión entre los distintos componentes del circuito, y/o la degradación de éstos.

Las técnicas más estudiadas y aplicadas en la fabricación de este tipo de dispositivos a bajas temperaturas son las de depósito de vapores químicos asistido por plasma: PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) y RPECVD (Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Este tipo de técnicas se aplican ampliamente para la producción de películas delgadas de SiO_2 de la más alta calidad, y debido a que sus temperaturas de trabajo son bajas (entre los 100°C y los 350°C). Cabe

mencionar que el método de PECVD directo tiene la desventaja de que el sustrato donde se depositará la película se encuentra dentro de la zona del plasma, lo cual implica que está expuesto al bombardeo continuo con las partículas energéticas presentes en el plasma, provocándole daños irreversibles en su composición, estructura, y en sus propiedades eléctricas. Debido a esto se ha recurrido al método de RPECVD ya que, como su nombre lo indica, es un depósito remoto en donde el sustrato se coloca fuera de la zona del plasma para evitar el deterioro de la película^(13,15). Dada la peculiaridad de este método, fue el utilizado para el depósito de las películas que aquí se estudian.

Para la caracterización de la estructura y composición de las películas de SiO₂:F se utilizaron las técnicas de; elipsometría de longitud de onda fija, RNR (Reacciones Nucleares Resonantes), XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) y transmisión Infrarroja FTIR (Fourier Transformed Infrared). El índice de refracción y el espesor de las películas se midió mediante la técnica de elipsometría de longitud de onda fija, mientras que la cuantificación del contenido de flúor se realizó utilizando las técnicas de FTIR, RNR, XPS. Cabe señalar que la técnica de FTIR es una técnica 100% no destructiva, comparada con otras técnicas espectroscópicas, además de ser una técnica muy simple, rápida y económica. Con esta técnica se obtiene un espectro de transmitancia (ó absorbancia) de las películas de SiO₂:F que presenta una serie de bandas de absorción y éste se compara con un espectro de una película de SiO₂ para poder identificar la absorción de los enlaces Si-F, que se encuentra alrededor de los 940 cm⁻¹. La cantidad de Flúor contenida en las películas es proporcional al área bajo este pico. Sin embargo, para tener una cuantificación correcta se requiere una buena calibración de la técnica, es decir, determinar la constante de proporcionalidad entre la

absorción integrada y la concentración de flúor⁽¹⁶⁾. Para hacer esta calibración se recurrió a una cuantificación del contenido de flúor en las películas mediante las técnicas de RNR y XPS. Cabe mencionar que la técnica de XPS no sólo nos proporciona el porcentaje atómico de cada uno de los elementos presentes en la muestra, sino también la distribución espacial de éstos en función de la profundidad (perfil de concentración). Sin embargo, la aplicación de esta técnica requiere de una erosión de limpieza de la superficie de la muestra mediante el bombardeo con iones de argón, que frecuentemente suele ser preferencial y alterar la composición de la película.

Por su parte la técnica de RNR, además de que no altera la composición de las películas, al usar protones, proporciona medidas absolutas y muy confiables si se tiene un buen patrón de referencia.

La finalidad de este trabajo de tesis es evaluar la aplicación de las técnicas de FTIR, XPS y RNR para la cuantificación del contenido de flúor en películas depositadas por el método de RPECVD, utilizando mezclas de $\text{SiF}_4/\text{O}_2/\text{Ar}/\text{H}_2$ con diferentes niveles de dilución de H_2 , así como calibrar las técnicas de FTIR y XPS para la cuantificación indirecta de Flúor mediante una comparación con la cuantificación realizada con la técnica de RNR.

CAPITULO I

PRINCIPIOS BÁSICOS DE LAS TÉCNICAS UTILIZADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LAS PELICULAS DE SiO₂ :F

INTRODUCCIÓN

Existen diversas técnicas analíticas para la caracterización de materiales depositados en película delgada. En este capítulo se describen los principios básicos en los que se basan las técnicas de FTIR, RNR y XPS, que fueron las utilizadas para la caracterización de la composición de películas delgadas de SiO₂:F. También se describe la técnica de elipsometría de longitud de onda fija (632 nm), la cual es una de las más adecuadas y sobre todo una de las más precisas para medir el índice de refracción y el espesor de películas delgadas transparentes de SiO₂ y de SiO₂:F depositadas sobre silicio.

Cualquier técnica analítica que se aplique para estudiar la estructura y composición de un material utiliza un haz de prueba (radiación, fotones, electrones, etc.) para sondear el material, y analiza el haz emergente que resulta de la interacción de la radiación con la materia. En el caso de las técnicas de espectroscopia de IR y elipsometría que se describen en este capítulo, el haz de prueba es radiación electromagnética, por lo que antes se describe de manera general la interacción de la radiación con la materia.

1.1 TRATAMIENTO ONDULATORIO DE LA LUZ: LA LEY DE BEER-LAMBERT

Se sabe que la radiación tiene un comportamiento dual y a veces es necesario considerarla como una onda electromagnética y otras considerarla como partícula para

analizar de forma completa la interacción de ésta con un medio diferente del vacío. Aquí se hace un tratamiento de tipo ondulatorio para definir algunos conceptos y de forma completa interpretar el significado físico de tener un índice de refracción complejo.

De acuerdo con la teoría ondulatoria de la luz, y partiendo de la expresión que describe la propagación de una onda electromagnética monocromática que se propaga en el medio dieléctrico (absorbente):

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (1)$$

donde: \vec{k} es el número de onda, \vec{E}_0 el campo eléctrico, ω la frecuencia de oscilación, \vec{r} es la posición de un punto en el dieléctrico donde se propaga la onda.

Si la onda se propaga en un material con un índice de refracción complejo entonces el número de onda estará dado por:

$$\vec{k} = \frac{\omega}{c} \vec{n} = \frac{\omega}{c} (\vec{n}_1 + i n_2) \quad (2)$$

Así, despreciando la cantidad de luz reflejada, la expresión para la onda electromagnética dentro del material queda de la siguiente manera⁽¹⁴⁾:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-\frac{\omega}{c} n_2 r} e^{i(\omega n_1 r - \omega t)} \quad (3)$$

y como la intensidad de la onda está dada en términos del cuadrado de la amplitud de la onda tenemos:

$$I \propto |\vec{E}|^2 \propto |\vec{E}_0|^2 e^{-\frac{2\omega n_2}{c} r} = I_0 e^{-\frac{2\omega n_2}{c} r} = I_0 e^{-\alpha r} \quad (4)$$

donde α es el coeficiente de absorción y el cual se define de la siguiente manera:

$$\alpha = \frac{2\omega n_2}{c} \quad (5)$$

Se puede observar entonces que si la radiación atraviesa un material de índice de refracción complejo de espesor d , la amplitud de la onda se atenuará exponencialmente (figura 1.1), lo que significa que el material absorbió parte de la radiación, y la intensidad de la onda transmitida es⁽¹⁷⁾:

$$I = I_o e^{-\alpha d} \quad (6)$$

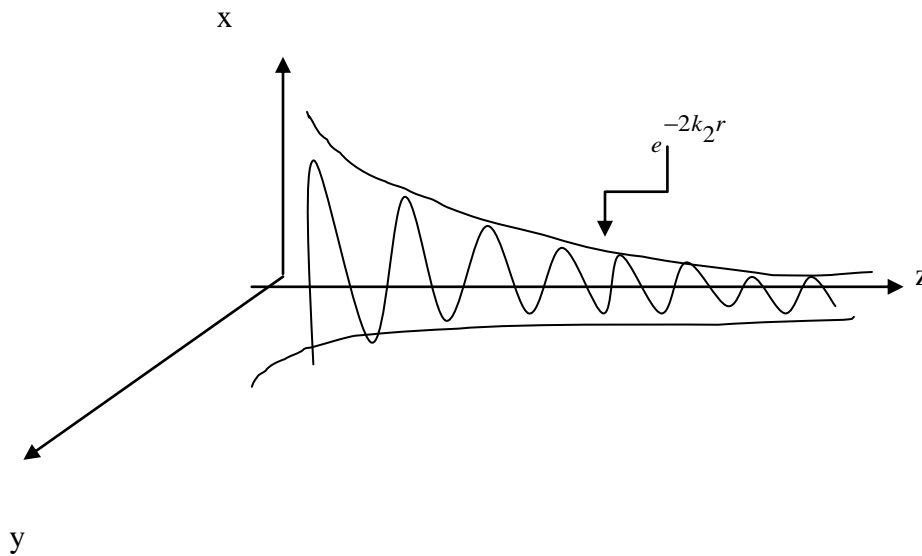


Figura 1.1 Atenuación exponencial de una onda de índice de refracción complejo n

La expresión anterior se conoce como la **ley de Beer-Lambert**, y no es más que una relación empírica que relaciona la absorción de la luz con las propiedades del material con el que interactúa la luz incidente. Esta ley permite medir experimentalmente el *coeficiente de absorción* de materiales absorbentes a través de la siguiente relación:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{I_o}{I}\right) \quad (7)$$

Dado que la transmitancia T y la absorbancia A se definen respectivamente como:

$$T = \frac{I}{I_o} \quad (8)$$

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(e^{\ln\left(\frac{1}{T}\right)}\right) = \ln\left(\frac{1}{T}\right) \log(e) = 0.4343 \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (9)$$

Dadas las expresiones (8) y (9), la ecuación (7) puede escribirse de la siguiente manera:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{I_o}{I}\right) = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{1}{\log e} \frac{A}{d} = 2.3 \frac{A}{d} \quad (10)$$

Esta es la fórmula básica de varias técnicas espectroscópicas que se mide de manera experimental y permite determinar el coeficiente de absorción a través de medidas de absorbancia ó transmitancia, y en la mayoría de los casos cuando la luz incide normalmente sobre una superficie, la luz reflejada es despreciable. La teoría anterior se puede aplicar a materiales tanto aislantes como semiconductores.

Todas las expresiones anteriores permiten conocer de manera experimental las constantes ópticas del material en película delgada. Además de estudiar las constantes ópticas como n ó α se puede estudiar la constante dieléctrica ϵ del material, ya que la constante dieléctrica y el índice de refracción complejos se relacionan mediante la expresión:

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = \left(n_1 + in_2 \right)^2 \quad (11)$$

ó bien:

$$\epsilon_1 = \left(n_1^2 - n_2^2 \right) \quad (12)$$

$$\epsilon_2 = 2n_1n_2 \quad (13)$$

Después de realizar este estudio del comportamiento ondulatorio de la luz se puede ver que el considerar un índice de refracción complejo arroja lo siguiente: *la parte real de éste* indica el cambio de la velocidad de la luz en el medio y *su parte imaginaria* indica

que hay una atenuación o absorción de la onda en el medio y generalmente se define como el coeficiente de absorción α .

1.2 LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IR (FTIR)

INTRODUCCIÓN

La espectroscopia de absorción infrarroja es una técnica analítica que se utiliza para investigar una extensa variedad de moléculas, proporcionando información acerca de la estructura y composición de las películas delgadas, es decir, proporciona información acerca de los elementos y enlaces presentes en la muestra⁽¹⁸⁾. Esta técnica se fundamenta en la información de las resonancias causadas por vibración, vibración-rotación o rotación de la red molecular; estas resonancias moleculares están cuantizadas y absorben selectivamente energía electromagnética de una fuente de infrarrojo. Esto requiere que la energía se transmita a través de la muestra.

Dada la interacción directa que tiene la radiación IR con los modos normales de vibración de los enlaces presentes en los átomos de diversos materiales, en el espectro de infrarrojo, en contraste con el de UV y VIS se observa una asombrosa variedad de máximos y mínimos, que son útiles para fines de comparación entre un compuesto y otro. Una de las ventajas importantes del método es que además de ser una técnica muy rápida, la absorción de la radiación infrarroja se limita a especies moleculares para las que existen pequeñas diferencias de energía entre los diferentes estados.

1.2.1 PRINCIPIOS BÁSICOS

Se hace incidir un haz de radiación IR sobre una muestra y éste interactúa con los enlaces de las moléculas de la muestra, provocando que vibren, lo cual altera el momento dipolar y los modos normales de vibración, habiendo una cierta absorción (o transmisión) de la radiación incidente a ciertas longitudes de onda. La multiplicidad de vibraciones que se dan producen simultáneamente un espectro de absorción o transmisión, característico de los grupos fundamentales presentes en la película.

Modos de vibración en una molécula

La complejidad de los espectros de IR de moléculas poliatómicas se debe a la multitud de vibraciones que pueden ocurrir en una molécula que contiene varios átomos y varios enlaces. En la figura 1.2 se muestran los modos normales de vibración de enlaces de Si-O-Si en el SiO_2 :

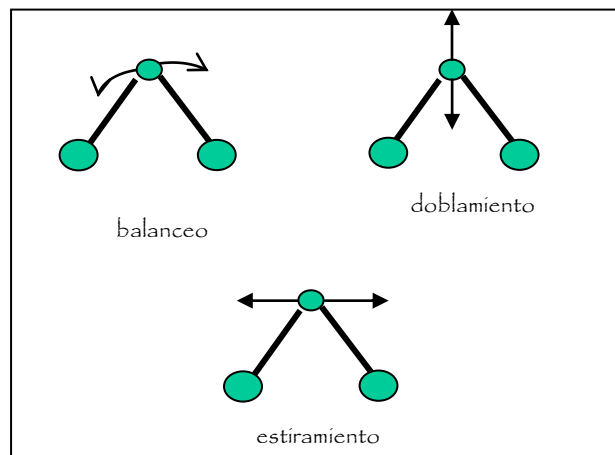


Figura 1.2 Modos de vibración característicos de enlaces de Si-O-Si en el SiO_2

Dado que la interacción se da a escala molecular, no importa significativamente la estructura del material para que se dé la interacción, de modo tal que esta técnica permite el estudio de materiales sin una estructura cristalina, es decir materiales

amorfo⁽¹⁸⁾. Cabe señalar, sin embargo, que la estructura del material si influye sobre las frecuencias de vibración del material, ya que dependiendo del arreglo que guarden sus moléculas cambiarán los grados de libertad de movimiento de las mismas.

1.2.2 REPRESENTACION DE UN ESPECTRO DE IR

Los datos de IR se representan gráficamente con el porcentaje de transmitancia (%) en función del número de onda en unidades de centímetros recíprocos (cm^{-1}) y eso tiene como base la proporcionalidad directa entre el número de onda y la energía absorbida; a su vez, la frecuencia se puede relacionar directamente con las frecuencias vibracionales moleculares⁽¹⁸⁾.

A continuación se muestran, un espectro típico del SiO_2 y un espectro de una película de $\text{SiO}_2:\text{F}$ y se comparan las diferencias entre ambos; podemos observar en ambos espectros 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⁽⁹⁾. Estos modos se presentan de forma esquemática en la figura 1.2 y las bandas correspondientes en la figura 1.3.

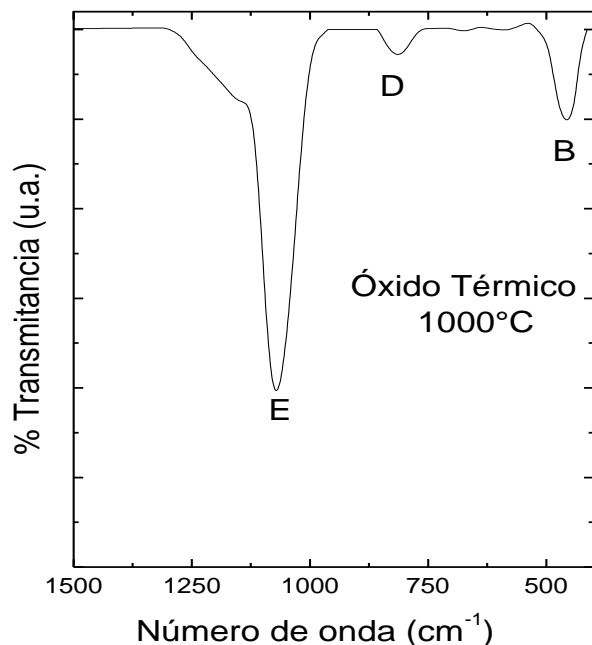


Figura 1.3. Espectro de IR típico del SiO₂

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 1075 cm⁻¹) proporciona la información más directa y más relevante sobre la composición del material y la homogeneidad de su estructura. En la figura 1.4 se presenta un espectro de una película de SiO₂:F y se pueden notar claras diferencias tanto en las posiciones de los picos principales, como en el área de los mismos. Por ejemplo en la figura 1.4 aparece un pico de absorción entre 900-1000 cm⁻¹ correspondiente a los modos de vibración de los enlaces del Si-F, además de que el pico principal correspondiente a las vibraciones de estiramiento de enlaces de Si-O-Si, se corre hacia mayores longitudes de onda (1080-1095 cm⁻¹).

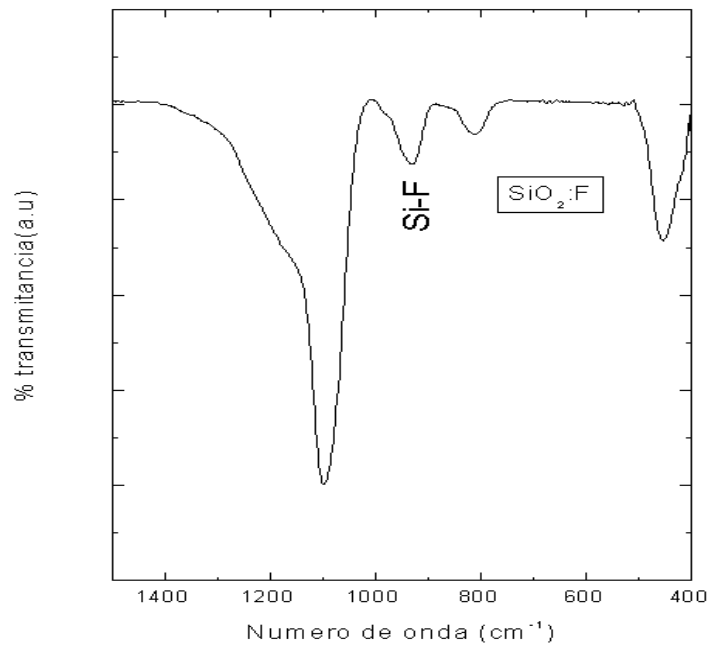


Figura 1.4. Espectro de IR de una película de $\text{SiO}_2\text{:F}$

1.2.3 CUANTIFICACION DE ENLACES MEDIANTE FTIR

1.2.3.1 CUANTIFICACION POR IR DE ENLACES DE Si-H HECHA POR BRODSKY

El proceso de absorción en la técnica de IR ocurre sólo en el intervalo de frecuencias ω alrededor de las frecuencias de oscilación características ω_j de los modos normales de vibración de los enlaces atómicos que forman el material. En cada caso se puede considerar que cada una de las bandas se origina por centros de absorción de sección transversal $\sigma_j(\omega)$. Si tenemos un número N_j de centros de absorción del tipo j por unidad de volumen, el coeficiente de absorción puede ser expresado como:

$$\alpha = N_j \sigma_j \quad (14)$$

Para el estudio de las propiedades de los gases en la técnica de absorción de IR es conveniente expresar el número de centros de absorción en moles por unidad de volumen ($[N_{mj}] = \text{mol}/\text{cm}^3$) y la sección transversal en cm^2 por milimol ($\text{cm}^2/\text{m mol}$), entonces el número de centros de absorción, denotado por $\Gamma_j(\omega)$, en cuyo caso, el coeficiente de absorción puede ser expresado de la siguiente manera⁽¹⁸⁾

$$\alpha(\omega) = N_{mj} \Gamma_j(\omega) \quad (15)$$

De este modo la intensidad de la banda de absorción j puede ser expresada a través de la siguiente integral⁽¹⁹⁾:

$$\Gamma_{oj} = \int \frac{\Gamma_j(\omega)}{\omega} d\omega = \frac{1}{N_{mj}} \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (16)$$

Sustituyendo la ecuación (7) en la (16) se obtiene:

$$\Gamma_{oj} = \frac{1}{N_{mj}d} \int \ln\left(\frac{I_o}{I}\right) \frac{d\omega}{\omega} \quad (17)$$

y utilizando la ecuación (10) se llega a:

$$\Gamma_{oj} = \frac{2.3}{N_{mj}d} \int \frac{A(\omega)}{\omega} d\omega \quad (18)$$

Por otro lado se sabe que algunas vibraciones activas de frecuencia ω_j en IR contribuyen a la parte compleja de la constante dieléctrica de la siguiente manera⁽¹⁹⁾:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = 1 + 4\pi\chi \approx 1 + \frac{4\pi N_j e_s^{*2}}{m_j} \frac{1}{(\omega_j^2 - \omega^2) + i\gamma_j \omega} \quad (19)$$

donde e_s^* es la carga efectiva de los átomos de los enlaces que generan las bandas de vibración en el sólido, N_j es el número de dichas bandas por unidad de volumen, γ_j es el factor de ancho de banda y m_j la masa reducida.

Por lo tanto, la parte imaginaria de la constante dieléctrica está dada como⁽¹⁹⁾:

$$\varepsilon_2(\omega) = 4\pi\chi_2(\omega) = \frac{4\pi N_j e_s^{*2}}{m_j} \frac{\gamma_j \omega}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2} \quad (20)$$

Utilizando la propiedad de la parte imaginaria de la constante dieléctrica ε_2 , llamada la regla de la suma, de la siguiente manera⁽¹⁹⁾:

$$\int_0^\infty \omega \varepsilon_2(\omega) d\omega = \frac{1}{2} \pi \omega_p^2 = \frac{2\pi^2 N_j e_s^{*2}}{m_j} \quad (21)$$

y usando en (21) las ecuaciones (5) y (13) la ecuación que relaciona el coeficiente de absorción, la función dieléctrica compleja y el índice de refracción; $\varepsilon_2 = 2n_1 n_2$, se llega a la siguiente expresión:

$$N_j = \frac{cn_1}{2\pi^2} \frac{m_j}{e_s^{*2}} \int \alpha(\omega) d\omega = \frac{cn_1 \omega_j}{2\pi^2} \frac{m_j}{e_s^{*2}} \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (22)$$

Finalmente utilizando las expresiones anteriores en la ecuación (18) se llega a que el número de enlaces por unidad de volumen está dado por:

$$N_j = \frac{cn_1 \omega_j}{2\pi^2} \frac{m_j}{e_s^{*2}} \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega = \frac{cn_1 \omega_j}{2\pi^2} \frac{m_j}{e_s^{*2}} N_{mj} \Gamma_{oj} \quad (23)$$

Aplicando la ecuación anterior en el caso de un gas diluido⁽¹⁶⁾ (donde $n_1=1$), se llega a que:

$$\frac{e_G^{*2}}{m_j} = \frac{c \omega_j}{2\pi^2} \frac{1}{N_j} N_{mj} \Gamma_{oj} = \frac{c \omega_j}{2\pi^2} \frac{1}{(N_j / N_{mj})} \Gamma_{oj} \quad (24)$$

ahora utilizando la relación:

$$N_j = N_{mj} N_A \zeta \quad (25)$$

donde ζ es el número de enlaces por molécula (por ejemplo para el SiH_4 , el número de enlaces de Si-H es 4), N_A es el número de Avogadro. Por lo que la ecuación (21) puede ser expresada como:

$$\frac{e_G^{*2}}{m_j} = \frac{c\omega_j}{2\pi^2 N_A} \frac{\Gamma_{oj}}{\zeta} \quad (26)$$

donde e_G^* es la carga efectiva apropiada, por ejemplo para Si-H en el gas SiH₄.

Sin embargo la ecuación anterior no puede ser utilizada directamente para determinar el valor de e_S^* para el caso de Si-H en el sólido, (amorfo-Si: H) silicio amorfo hidrogenado debido a que el campo local difiere del campo aplicado y debe hacerse una corrección al campo local. Connell and Pawlik⁽²⁰⁾ utilizaron una corrección de tipo Szigeti:

$$e_S^* = \frac{1}{3} \epsilon_m + 2 e_G^* \quad \text{ó} \quad e_S^{*2} = \left(\frac{\epsilon_m + 2}{3} \right)^2 e_G^{*2} \quad (27)$$

donde ϵ_m es la constante dieléctrica electrónica del medio. La idea detrás de esta corrección es que el sólido es un medio homogéneo compuesto de una distribución isotrópica de dipolos polarizables, todos con las mismas polarizabilidades iónica y electrónica. El campo local se calcula por la remoción de un dipolo y una esfera alrededor de dicha polarización de cargas que determina la corrección al campo local. Se cree que este procedimiento es inadecuado para a-Si:H, el cual no es un material homogéneo de sólo enlaces de Si-H, pero más adelante se asume que el Si-H consiste de enlaces embebidas en una matriz de a-Si. Los enlaces de Si-H tienen polarizabilidad electrónica cercana a cero, mientras que la matriz es grande. La expresión para la constante dieléctrica efectiva de un medio compuesto por esferas embebidas en una matriz fue dada por primera vez por Genzel and Martin⁽²¹⁾ para el caso en que las esferas no interactúan entre sí, lo cual es una aproximación razonable para la mayor parte de las muestras de a-Si:H, en cuyo caso:

$$e_s^{*2} = \frac{9 \epsilon_m^2}{\epsilon_o + 2 \epsilon_m} e_G^{*2} \quad (28)$$

donde ϵ_m es la constante dieléctrica de la matriz, ϵ_o y ϵ_∞ son respectivamente la constante dieléctrica en IR estática y dieléctrica de los enlaces de Si-H.

Dado que los enlaces de Si-H no absorben en el visible, entonces $\epsilon_\infty \approx 1$. Un cálculo simple basado en algunos datos⁽¹⁸⁾ muestra que $\epsilon_o \approx \epsilon_\infty \approx 1$ entonces la ecuación (28)

llega a:

$$e_s^{*2} = \frac{9 \epsilon_m^2}{1 + 2 \epsilon_m} e_G^{*2} \quad (29)$$

El factor aumentado en la ecuación anterior representa el aumento del campo local con respecto al campo microscópico de las esferas huecas dentro de un medio de constante dieléctrica ϵ_m , para a-Si $\epsilon_m=12$.

Combinando las ecuaciones (26) y (29), se llega a:

$$e_s^{*2} = \frac{9 \epsilon_m^2}{(1 + 2 \epsilon_m)^2} \frac{c \omega_j m_j}{2 \pi^2 N_A} \frac{\Gamma_{oj}}{\zeta} \quad (30)$$

ahora utilizando (23) y (30):

$$N_j = \frac{c n_1 \omega_j}{2 \pi^2} \frac{m_j}{e_s^{*2}} \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega = \frac{(1 + 2 \epsilon_m)^2}{9 \epsilon_m^2} \frac{N_A n_1}{\Gamma_{oj} / \zeta} \int \frac{\alpha(\omega) d\omega}{\omega} \quad (31)$$

La expresión anterior puede tomar distintas formas dependiendo del tipo de vibraciones en las que se esté trabajando. Por ejemplo, para el caso de vibraciones en el modo de estiramiento de enlaces de Si-H ($\omega_s^s \approx 2095 \text{ cm}^{-1}$) en silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H), con $\Gamma_{oj}/\zeta = 3.5 \text{ cm}^2/10^{-3} \text{ mol}$, y expresando el número de Avogadro como $N_A = 6.022 \times 10^{23}/\text{mol} = 6.022 \times 10^{20}/10^{-3} \text{ mmol}$, se obtiene que el número de enlaces de Si-H por unidad de volumen $[N_S] = \text{cm}^{-3}$ ⁽¹⁶⁾, está dado de la siguiente manera:

$$N_s = A \times 1.72 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2} \int_{\omega_s} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (32)$$

donde:

$$A = \frac{(1 + 2\epsilon_m)^2 \epsilon_m^{-2}}{9\epsilon_m^2}$$

para el caso de silicio amorfo a-Si⁽¹⁶⁾ para el cual $\epsilon_m=12$, y $A=1.67$ tenemos que:

$$N_s = 2.87 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2} \int_{\omega_s} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega = \frac{2.87 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}}{\omega_s} \int_{\omega_s} \alpha(\omega) d\omega \quad (33)$$

aplicándolo al Si₃N₄⁽²²⁾, para el cual $\epsilon_m=7.5$, $A=1.385$

$$N_s = 2.38 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2} \int_{\omega_s} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega = \frac{2.38 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}}{\omega_s} \int_{\omega_s} \alpha(\omega) d\omega \quad (34)$$

1.2.3.2 INTRODUCCION DEL FACTOR γ

En trabajos anteriores⁽²³⁾ donde se ha realizado la cuantificación de enlaces de Si-H, en silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H), se han utilizado técnicas de RNR y absorción de IR, observando una discrepancia entre los resultados del número de enlaces de Si-H obtenidos por cada método utilizado. Por primera vez se hizo una calibración de los resultados utilizando la banda de estiramiento de la absorción IR debida a los enlaces Si-H, determinando la constante de proporcionalidad entre la integral de absorción correspondiente y la concentración de hidrógeno por medio de la introducción de un factor de corrección γ , a la corrección del campo local del tipo Genzel y Martín, de modo que la concentración de los enlaces de Si-H está dada por:

$$N(\text{cm}^{-3}) = \gamma \frac{(1 + 2\epsilon_m)^2 \sqrt{\epsilon_m} N_A}{9\epsilon_m^2 \left(\frac{\Gamma}{\xi}\right)} \int_{\omega_s} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (35)$$

donde: ε_m es la constante dieléctrica del material, N_A es el número de Abogadro, y Γ/ζ es la integral de la banda de estiramiento, y γ es el factor de “fuga” tomando en cuenta las inadecuaciones en la corrección al campo local. En este trabajo se utilizaron los valores de $\varepsilon_m = 12$ (para Si) y $\Gamma/\zeta = 3.5$ y $\gamma=0.5$ de modo que la concentración de hidrógeno está dada para este caso por ⁽²³⁾:

$$N_H = 1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-1} \int_{\omega_{s1}} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (36)$$

También en otros trabajos⁽²⁴⁾ se ha utilizado la ecuación (35) para la cuantificación de enlaces de Flúor, en películas de silicio amorfo hidrogenado, utilizando el mismo factor de corrección γ para el caso de SiF_4 en estado gaseoso⁽²⁴⁾, y utilizando los parámetros $\Gamma = 58.4$, $\zeta=4$ y $\varepsilon_m=12$, y $\gamma = 0.5$, llegando a que el número de enlaces de flúor esta dado por:

$$N_H = 3.4 \times 10^{19} \int_{\omega_{s1}} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (37)$$

1.2.3.3 CUANTIFICACIÓN DE FLUOR EN $\text{SiO}_2:\text{F}$

En trabajos posteriores⁽⁵⁾ para cuantificar la concentración del número de enlaces de SiF por unidad de volumen en SiO_2 , Hand y Aydil emplearon la aproximación desarrollada por Brodsky :

$$N_F (\text{cm}^{-3}) = \gamma \frac{(1 + 2\varepsilon_m)^2 \sqrt{\varepsilon_m} N_A}{9\varepsilon_m^2 \left(\frac{\Gamma}{\zeta}\right)} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{\alpha(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} \quad (38)$$

donde: γ es el factor de corrección del campo local, ε_m es la constante dieléctrica electrónica de la matriz, N_A es el número de Abogadro por mili moles (mmol), Γ es la

sección transversal de absorción para SiF₄ en unidades de cm²/mmol, ξ es el número de enlaces de SiF por cada molécula de SiF₄.

Usando en este caso los valores de: $\epsilon_m=2.2$, $\Gamma=58.4$, $\xi=4$ y el mismo valor de $\gamma = 0.5$, se tiene que la ecuación anterior queda de la siguiente manera ⁽⁵⁾:

$$N_F (cm^{-3}) = 2.0 \times 10^{19} (cm^{-2}) \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{\alpha(\nu)}{\nu} d\nu \quad (39)$$

en la cual la absorción $\alpha(\nu)$, se divide entre el número, ν , e integrada sobre la banda de absorción de Si-F ^(23,24). Si bien la incorporación de F reduce la constante dieléctrica electrónica de la matriz alrededor de 2.2, en este caso se utiliza el valor de ϵ_m del óxido térmico SiO₂ y el coeficiente de absorción se calcula de las medidas de absorbancia, $A(\nu)$, a través de la siguiente relación:

$$\alpha(\nu) = \frac{A(\nu)}{d_e} \quad (40)$$

donde: d_e es el espesor del SiO₂. Utilizando las ecuaciones anteriores, la concentración de SiF está dada por:

$$N_F (cm^{-3}) = \frac{2.0 \times 10^{19} (cm^{-2})}{d_e N_R} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{A(\nu)}{\nu} d\nu \quad (41)$$

esta expresión está dada sólo en términos de cantidades medibles. Usando una densidad constante de $2.2 \times 10^{22} cm^{-3}$ para el SiO₂, denotada en la siguiente ecuación como N_{SiO_2} , tenemos de manera adicional la estimación del porcentaje atómico de la concentración de Si-F en SiO₂, a través de la siguiente expresión ⁽⁵⁾:

$$F(\% \text{atómico}) = \frac{N_F}{N_F + N_{SiO_2}} \times 100\% \quad (42)$$

1.3 LA TÉCNICA DE ELIPSOMETRIA

INTRODUCCIÓN

La técnica de elipsometría en el sentido más general se basa en el estudio en 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. Del resultado de esta medida elipsométrica se pueden obtener las constantes ópticas del material que origina la reflexión. Tradicionalmente la elipsometría de longitud de onda fija, se ha utilizado para determinar a una longitud de onda fija (632 nm), el espesor y el índice de refracción de películas delgadas a partir de las constantes ópticas e índice de refracción del sustrato en el cual se encuentran. De forma particular se pueden obtener el espesor e índice de refracción de películas transparentes de SiO_2 y de SiO_2 : F depositadas sobre silicio.

1.3.1 PRINCIPIOS BÁSICOS

La elipsometría analiza el cambio en el estado de polarización que sufre un haz de luz al interactuar sobre una superficie transparente o semitransparente, cuando ésta se refleja sobre una superficie.

Cuando un haz de luz con una intensidad inicial (I_0), incide sobre un bloque de material de espesor d , que separa dos medios diferentes, una parte de la luz será devuelta por la superficie en forma de luz reflejada y se dice que hay reflexión de la luz (I_r); otra parte de esta radiación será transmitida a través de la interfaz habiendo transmisión de la luz (I_t) y otra parte será absorbida por dicho bloque, como se ilustra en la figura 1.5. La manera en que estas ondas de luz se superponen y combinan entre sí dependerá de la

distribución de los átomos espaciadores que componen a la superficie con la cual interactúa la luz.

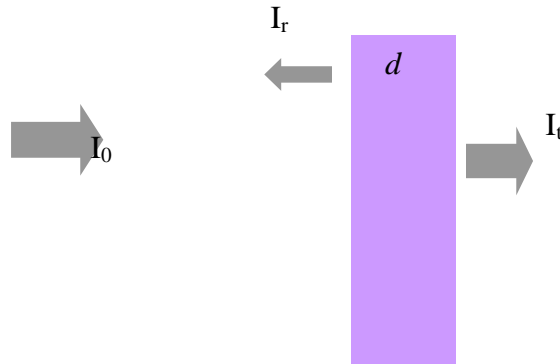


Figura 1.5. Muestra la transmisión y absorción de la luz al pasar de un medio a otro.

Entonces un haz luz al pasar de un medio a otro cambia sus propiedades, sufre por ejemplo un cambio en su velocidad de propagación, y la relación en el cambio de su velocidad en dos medios diferentes está dada en términos del índice de refracción del vacío y del medio con el que ésta interactúa⁽¹⁸⁾:

$$n_{1o} = \frac{v_o}{v_1} \quad (43)$$

Donde: v_o es la velocidad de la luz en el medio donde viaja originalmente y v_1 es la velocidad de ésta al interactuar con el segundo medio. El índice de refracción anterior puede ser real ó complejo.

1.3.2 ECUACIONES PARAMÉTRICAS

La propagación de ondas planas en medios isotrópicos absorbentes se describe mediante el índice de refracción complejo:

$$\tilde{n} = n - ik \quad (44)$$

donde: n es el índice de refracción y k el coeficiente de extinción. Si consideramos una reflexión especular de una onda plana luminosa en incidencia oblicua, podremos caracterizar la radiación incidente mediante un vector de campo eléctrico que tiene una componente paralela al plano de incidencia, \vec{E}_{pa}^i , y otra perpendicular a este plano \vec{E}_{pe}^i (el plano de incidencia contiene a la normal a la superficie y los haces incidentes, reflejado y refractado). Por su parte, la onda reflejada vendrá caracterizada por un vector de campo eléctrico de componentes \vec{E}_{pa}^r y \vec{E}_{pe}^r . Las componentes de la onda reflejada están relacionadas con las de la onda incidente mediante los coeficientes de reflexión complejos de Fresnel \bar{r}_{pa} y \bar{r}_{pe} ⁽²⁶⁾:

$$\vec{E}_{pa}^r = \bar{r}_{pa} \vec{E}_{pa}^i \quad \text{y} \quad \vec{E}_{pe}^r = \bar{r}_{pe} \vec{E}_{pe}^i \quad (45)$$

La elipsometría consiste básicamente en medir el módulo y la fase de la relación entre los coeficientes de reflexión:

$$\bar{\rho} = \bar{r}_p / \bar{r}_s \quad (46)$$

Esta relación es un número complejo que generalmente se expresa en función de los ángulos elipsométricos Ψ y Δ definidos por la siguiente expresión ⁽²⁷⁾:

$$\bar{\rho} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (47)$$

donde: Ψ es el arco tangente de la relación entre los módulos de los coeficientes \bar{r}_p y \bar{r}_s y está definida $0 < \Psi < \pi/2$, y Δ es el cambio de la diferencia de fase de la onda de la reflexión y está definida $0 < \Delta < 2\pi$.

1.3.3 EL ELIPSOMETRO DE LONGITUD DE ONDA FIJA

El elipsómetro es un instrumento óptico capaz de determinar el cambio del estado de polarización de un haz colimado de luz monocromática polarizada producido por la reflexión sobre una superficie pulida ⁽²⁸⁾. El cambio en el estado de polarización de los rayos incidente y reflejado está determinado por dos ángulos $\hat{\Gamma}$ y Ψ que proporciona el elipsómetro, y que están directamente relacionados con parámetros físicos que caracterizan la superficie iluminada tales como: espesor, índice de refracción, y coeficiente de absorción.

El diagrama de un elipsómetro de longitud de onda fija a 632 nm se muestra en la figura 1.6. Un haz de luz monocromática (632 nm), circularmente polarizada, pasa a través de un primer polarizador que la polariza linealmente y llega al compensador el cual le induce una diferencia de fase convirtiéndola en luz elípticamente polarizada que es la que finalmente incide sobre la muestra ⁽²⁸⁾. Debido a la interacción con la superficie de la muestra, ésta sufre un cambio en su estado de polarización de elíptica a linealmente polarizada. La luz reflejada se analiza con un segundo polarizador el cual tiene la peculiaridad de que al girarlo se puede obtener la mínima intensidad de la luz de entrada y sólo la deseada; tras de éste se encuentra un filtro que elimina todas las longitudes de onda distintas a la de la luz incidente y finalmente la señal de este haz reflejado por la superficie es captada por el fotodetector, llegando al extinciómetro. Realizándose la medición del cambio en el estado de la polarización de la luz reflejada de esta manera podemos obtener reportados los valores de $\hat{\Gamma}$ y Ψ , los cuales están en función de las posiciones de los 2 polarizadores; el polarizador ($P1$) y analizador ($P2$) bajo las siguientes condiciones ⁽²⁸⁾:

$$\Psi = \frac{180^\circ - (A2 - A1)}{2} \quad (48)$$

$$\Delta = 360^\circ - (P1 + P2) \quad (49)$$

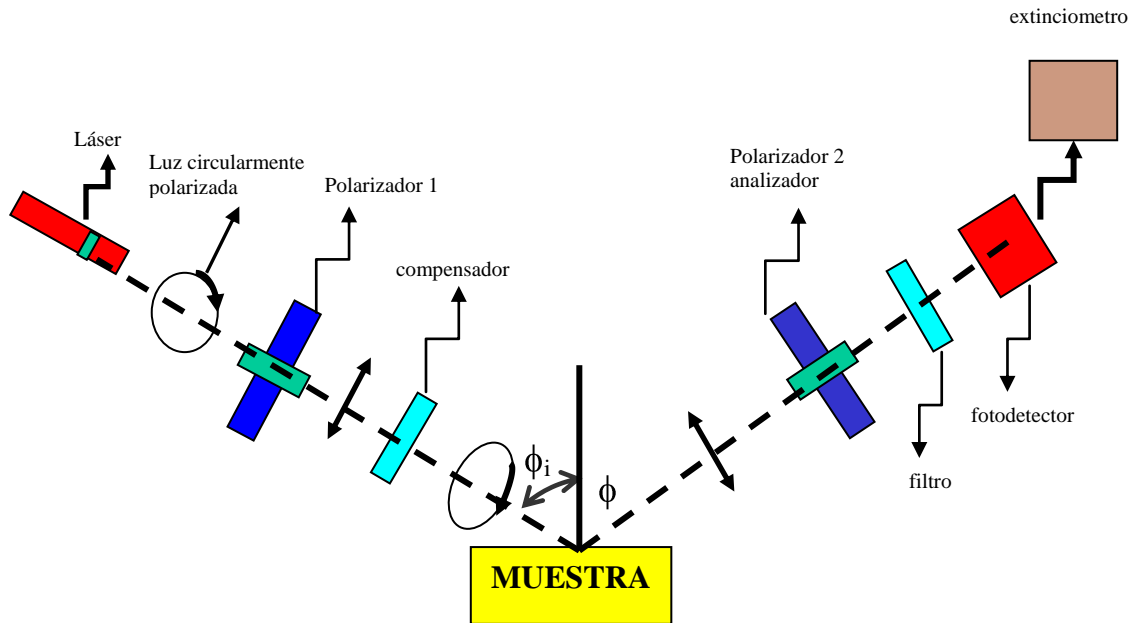


Figura 1.6. Diagrama del elipsómetro de longitud de onda fija a 632 nm

1.4 LA TÉCNICA DE RNRA (ANÁLISIS POR REACCIONES NUCLEARES RESONANTES)

INTRODUCCIÓN

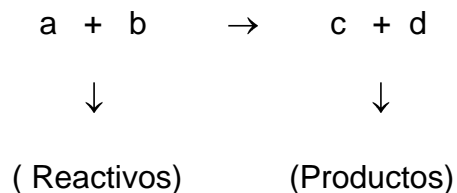
La técnica de RNRA (del inglés, Resonant Nuclear Reaction Analysis) consiste en la producción de un conjunto de reacciones nucleares que permiten la identificación y cuantificación de elementos presentes en una muestra. Las reacciones nucleares son especialmente útiles para determinar las concentraciones de elementos ligeros; en particular la existencia de resonancias muy agudas, a energías específicas, permite una buena resolución en la obtención de perfiles de concentración para el cálculo de

espesores de películas. En este tipo de reacciones se aprovecha el hecho de que, para un valor de energía bien definido, algunas interacciones nucleares medibles en el laboratorio poseen una variación brusca en su sección eficaz, y si la variación es bastante estrecha (se conoce como el ancho de resonancia), entonces el conocimiento del número de eventos en función de la energía nominal entrega una información directa del perfil de concentración del blanco, esto es, como función de la distancia de penetración del proyectil. Se puede emplear en la medición de perfiles de concentración en profundidad del elemento de interés. Otra ventaja importante es que por lo general siempre se obtienen productos emitidos con energías grandes en comparación con las de incidencia, evitando con esto en gran medida los ruidos e interferencias⁽²⁹⁾.

Es por ello que esta técnica es una herramienta analítica muy valiosa en el análisis de la superficie de materiales.

FUNDAMENTOS

El fundamento de esta técnica de análisis consiste en la producción de una reacción nuclear en la muestra de interés a través de la irradiación de ésta con un haz de núcleos de alta energía. En la mayor parte de las reacciones nucleares se tienen dos partículas ó núcleos que interactúan para formar otros núcleos distintos, esto se puede ilustrar de la siguiente manera:



Estas reacciones deben sujetarse a la ley de conservación de la energía, de la carga eléctrica, y del número de nucleones también. Se cumple siempre que las sumas de los números atómicos (Z) y de masas (A) de los reactantes y los productos antes y después de la reacción sean iguales. Con respecto a la reacción anterior se tendría lo siguiente:

$$Z_a + Z_b = Z_c + Z_d \text{ y } A_a + A_b = A_c + A_d \quad (50)$$

Donde:

(Z_a , Z_b) y (Z_c , Z_d) representan los números atómicos (número de protones) de los reactantes y productos de la reacción respectivamente, (A_a , A_b) y (A_c , A_d) representan a los números de masa atómica (número de nucleones) de los reactantes y productos de la reacción respectivamente⁽²⁹⁾.

Sin embargo la masa sí cambia de modo que cada uno de los factores involucrados, es decir reactantes y reactivos, tienen un término ligero (a,b) a los que se le denomina como partículas y esto se puede expresar a través de la siguiente relación:



1.4.1 PRINCIPIO BASICO DE RNR: MODELO DEL NÚCLEO COMPUESTO

El principio básico de la técnica es el irradiar la muestra bajo estudio o blanco con un haz monocromático de iones, ya sean de hidrógeno, helio o cualquier otro elemento ligero, y estos iones al interactuar con la muestra pueden producir diferentes reacciones nucleares con los núcleos de la muestra. Para que un ion pueda penetrar al núcleo del átomo del blanco necesita tener la energía suficiente para vencer la barrera

del potencial coulombiano, y de esta manera puede ser capturado por el núcleo del blanco y formar un nuevo *núcleo en estado*

excitado o núcleo compuesto, ya que la energía del ión incidente también se le suma a la energía del nuevo núcleo generado.

Dado que **en el modelo del núcleo compuesto** la energía está totalmente distribuida al azar entre los nucleones del núcleo resultante, de manera que ninguno de ellos tiene la energía suficiente para escapar de manera inmediata, por lo que al núcleo compuesto se le asigna una vida media (10^{-14} – 10^{-18} seg) la cual es alta si se compara con el tiempo que tarda un nucleón en atravesar el núcleo (10^{-21} – 10^{-22} seg); el núcleo compuesto altamente excitado se puede desexcitar mediante la emisión de partículas α , protones, neutrones o radiación γ . De manera esquemática esto se muestra en la figura 7.

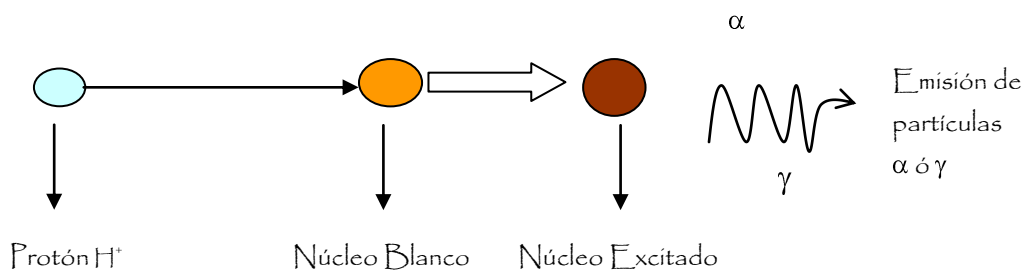


Figura 1.7. Muestra el modelo del núcleo compuesto

Tomando un ejemplo, en el cual un protón incide sobre un núcleo ${}^A_Z X$, con A número de nucleones y Z carga del núcleo, se forma un núcleo compuesto excitado ${}^{A+1}_{Z+1} X^*$ el cual puede decaer a su estado base o desexcitarse a través de las siguientes reacciones nucleares; emisión de radiación de fotones ($\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \dots$), protones, neutrones o partículas α de diversas energías dependiendo del nivel de energía del cual decae el núcleo. Si el núcleo que decae es inestable, éste decae a su vez mediante la emisión de una partículas β , este hecho se muestra de forma esquemática en la figura 1.8⁽²⁹⁾ :

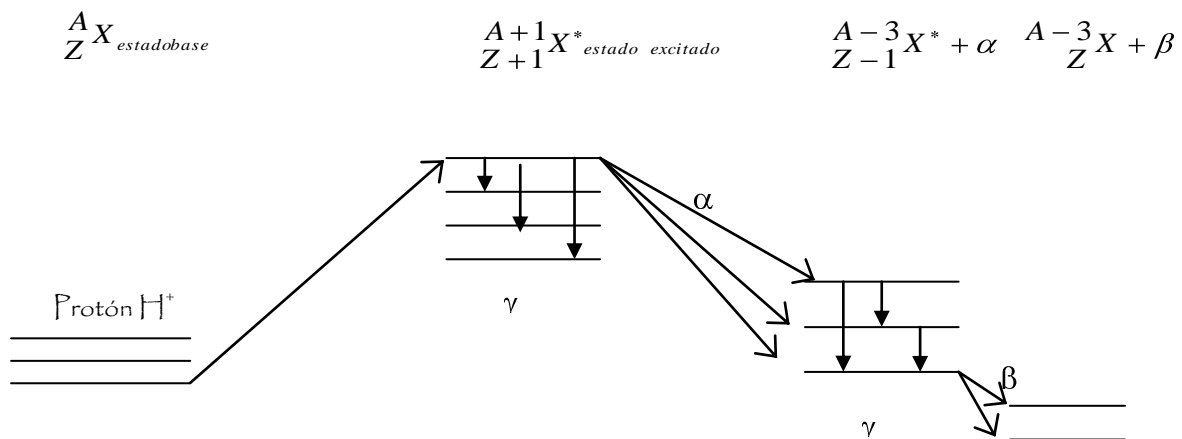


Figura 1.8. Muestra el decaimiento de un núcleo compuesto de un estado excitado hasta su estado base

1.4.2 DEFINICIONES IMPORTANTES EN RNRA

1.4.2.1 CONCEPTO DE SECCIÓN EFICAZ σ

Se hacen incidir partículas, ya sean iones, fotones, electrones, etc., sobre un blanco que consiste de una muestra muy delgada de espesor t y área A como muestra la figura 1.9. Cuando los iones interactúan con la muestra se producen varios tipos de eventos, como dispersión de la partícula, una reacción nuclear, ionización de los átomos del

material bombardeado, pérdida de energía del proyectil, etc. La probabilidad de reacción de que ocurra un evento en particular entre una partícula incidente y un núcleo del blanco (puntos negros en la figura), está asociada con la distribución de los átomos en el blanco y de las zonas cercanas, representadas por un área σ (zona gris alrededor de los átomos del blanco), es decir, las partículas que al llegar al blanco pasen por una zona gris va a dar lugar a un evento, mientras que las partículas que no pasen por estas zonas no darán lugar a ningún evento⁽³⁰⁾.

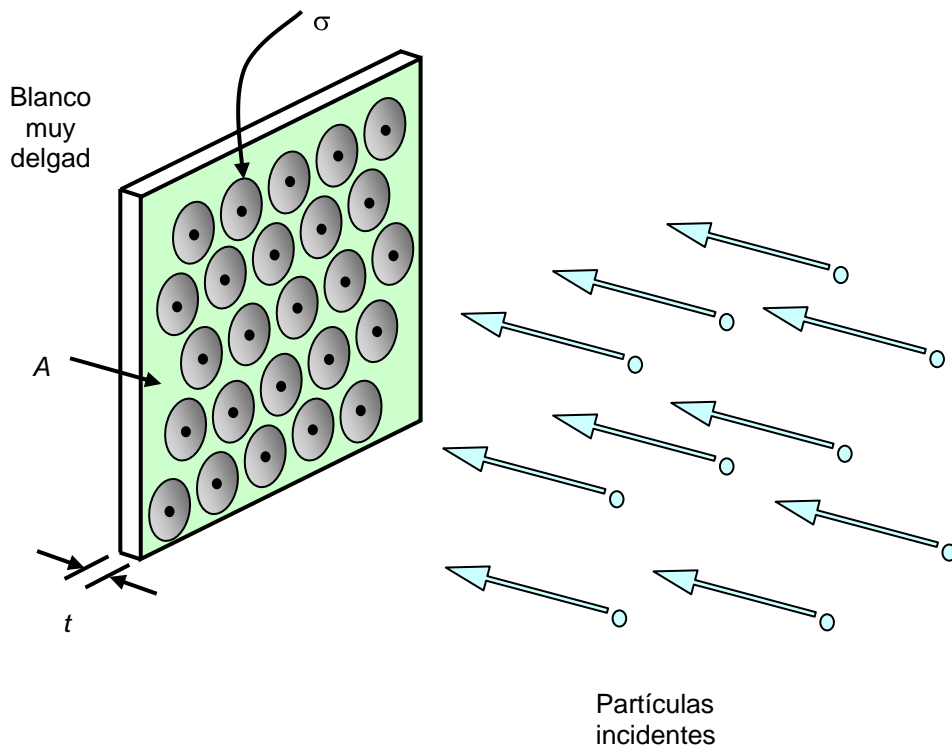


Figura 1.9. Muestra la sección eficaz

El radio R de un núcleo se puede estimar por medio de la siguiente expresión empírica⁽²⁹⁾: $R = R_0 A^{1/3}$, donde A es el número de masa y R_0 es una cantidad constante igual a 1.4×10^{-13} cm, por lo que de manera aproximada la sección eficaz estará dada por $\sigma = \pi$

R². Dado que la mayoría de las secciones eficaces son del orden de 10⁻²⁴ cm², se cree la unidad barn: 1 barn = 10⁻²⁴ cm².

1.4.2.2 PROBABILIDAD DE OCURRENCIA DE EVENTOS EN RNA

De acuerdo con la idea anterior, se puede definir la probabilidad de que ocurra un evento r de la siguiente manera:

$$P_r = \frac{\text{área total de reacción } \sigma}{\text{área total de la muestra } A} \text{ por el número total de átomos en la muestra}$$

El número total de átomos en la muestra (NAt) es igual a la densidad atómica del blanco (N en átomos / cm³) por su volumen (V), es decir: NAt = NV, donde t es el espesor de la muestra, de tal manera que la probabilidad de ocurrencia del evento r estará dada de la siguiente forma⁽³⁰⁾:

$$P_r = \frac{\sigma N A t}{A} = \sigma N t \tag{51}$$

donde:

σ se le conoce como la sección eficaz de ocurrencia del evento r y (Nt) es la densidad de átomos por unidad de área, esto es, una densidad areal cuyas unidades están dadas en términos de 10¹⁵ átomos / cm².

1.4.2.3 REGISTRO DE EVENTOS EN RNRA

Consideremos ahora que contamos con un detector adecuado para registrar las partículas producidas por una reacción nuclear (partículas α ó rayos γ) cuando la muestra delgada es irradiada con partículas (por ejemplo protones) como se muestra en la figura 1.10:

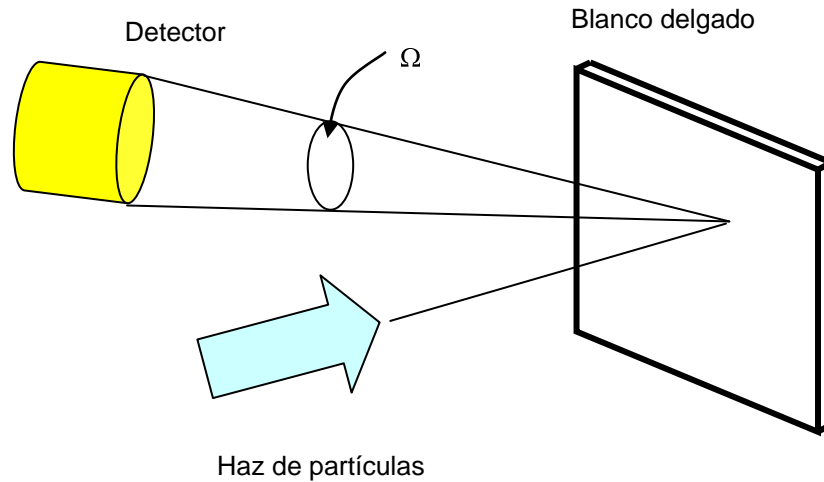


Figura 1.10. muestra el registro de eventos en RNRA

En este caso el número de cuentas Y_r que registra el detector está dado por la siguiente expresión⁽³⁰⁾:

$$Y_r = N_p \Omega \sigma (Nt) \quad (52)$$

Donde: N_p es el numero de partículas incidentes en la muestra, Ω es el ángulo sólido que subtiende al detector.

Cuando se trata de partículas cargadas tenemos que lo que se mide en el laboratorio es la carga total Q integrada en el blanco. Si el estado de carga de cada partícula es q , tendremos entonces que N_p estará dado por:

$$N_p = Q/q \quad (53)$$

Por ejemplo para el caso en que tuviéramos protones, se tendría que $q = e$, donde e es la carga fundamental de $1.6 \times 10^{-19} \text{C}$, mientras que para partículas α tendríamos que $q = 2e$.

1.4.2.4 CUANTIFICACIÓN DEL VALOR Nt CON PARTÍCULAS α

Si se desea conocer la cantidad de átomos por unidad de superficie (Nt) que hay en una muestra delgada, hay que compararla con un blanco de densidad areal (Nt)^{est} conocida. Sometiendo blanco y muestra a las mismas condiciones durante el experimento, el número de eventos registrados por el detector será respectivamente⁽³⁰⁾:

$$Y_r^{est} = N_p \Omega \sigma (Nt)^{est} \quad \text{y} \quad Y_r = N_p \Omega \sigma (Nt) \quad (54)$$

De estas dos expresiones obtenemos el valor de (Nt) dado por:

$$(Nt) = \frac{Y_r}{Y_r^{est}} (Nt)^{est} \quad (55)$$

1.4.3 LA REACCIÓN NUCLEAR $^{19}\text{F}(\text{H},\alpha\gamma)^{16}\text{O}$ Y LAS CURVAS DE EXCITACIÓN

CURVAS DE EXCITACIÓN

Antes de pasar al tratamiento teórico de cuantificación utilizado en RNRA, es necesario primero explicar la manera en la cual se obtienen las gráficas que arrojan los resultados de la técnica, los cuales nos darán la cuantificación de los elementos presentes en la muestra.

Una partícula acelerada, al penetrar en una muestra pierde energía; a cierta profundidad la partícula que incide puede experimentar una reacción nuclear con los átomos de la muestra y producir partículas secundarias. Las energías de los productos de la reacción dependen están en función de la energía de los iones que penetran la muestra. De tal manera que se pueden calcular las energías de los productos de la reacción y la profundidad de la excitación de los átomos que reaccionan con los iones incidentes⁽³¹⁾.

Considere la excitación de una muestra irradiada por un haz de iones, tal como se muestra en la figura 1.11, en la cual se presenta una resonancia a cierta energía E_R , si se comienza a variar la energía del haz desde un valor inferior al de la energía de resonancia, hasta alcanzar un valor E_F (llamada energía de resonancia) y se mide la cantidad de productos de la reacción (por ejemplo la radiación γ ó partículas α), se encontrará que para esta energía E_R hay un aumento súbito de este número. Más aún, si se sigue aumentando la energía del haz, éste va perdiendo energía en el blanco, debido al frenamiento, y entonces la energía de resonancia se alcanza a una profundidad mayor. Dependiendo de la profundidad que tiene el núcleo del blanco en la muestra, la cantidad de productos va a variar en función de la profundidad⁽³¹⁾.

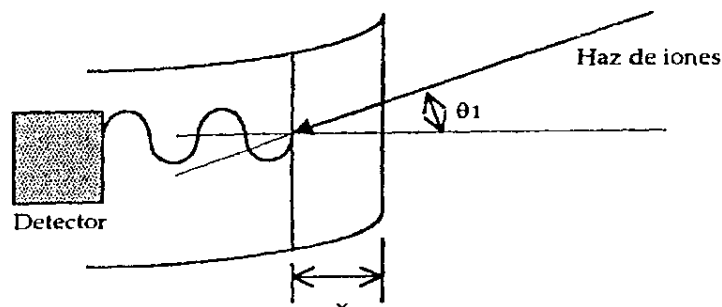


Figura 1.11 Excitación de una muestra irradiada por un haz de iones

Puede entonces construirse una gráfica del número medido de productos de la reacción como función de la energía del haz, la cual estará entonces relacionada con la distribución en profundidad del núcleo estudiado. A la gráfica resultante se le llama una **curva de excitación**, que contiene la información sobre dicho perfil en profundidad del elemento dentro de la muestra⁽²²⁾, como se muestra en la figura 1.12a.

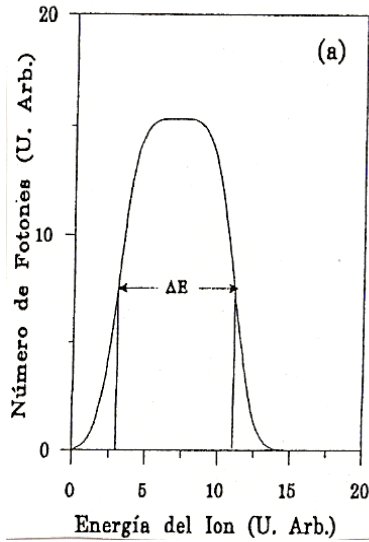


Figura 1.12a. una curva de excitación

LA REACCION $^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$

Existe una gran cantidad de resonancias nucleares que se utilizan regularmente para la determinación de perfiles de concentración de algunos elementos. En la tabla 1.1 se muestran algunas de estas resonancias, en las cuales se emite radiación γ ; se muestra la energía E_p de los protones a la cual ocurre la resonancia, el ancho de la resonancia, la sección eficaz o probabilidad de ocurrencia y la energía de los fotones γ emitidos⁽³¹⁾.

En la tabla 1.1 se puede observar que las anchuras de las resonancias son muy grandes en algunos casos, lo que puede empobrecer la resolución en profundidad, y para mejorar esto es necesario utilizar resonancias que tengan anchuras pequeñas. En otros casos las secciones eficaces o probabilidad de ocurrencia son tan bajas que no es práctica su utilización.

REACCIÓN	E_p (KeV)	σ (m barn) ó S(eV)	ANCHURA (keV)	E_γ (MeV)	INTENSIDAD RELATIVA
${}^7\text{Li}(p, \gamma){}^8\text{Be}$	441.4	6	10	17.65	63
				14.75	37
${}^9\text{Be}(p, \gamma){}^{10}\text{B}$	319	4.3 eV	120	6.15	21
				5.15	55
				4.75	11
				1.02	58
				0.72	84
${}^{11}\text{B}(p, \gamma){}^{12}\text{C}$	163	0.157	5.2	16.11	3.5
				11.68	96.5
				4.43	96.5
${}^{12}\text{C}(p, \gamma){}^{13}\text{N}$	457	0.127	35	2.36	100
${}^{13}\text{C}(p, \gamma){}^{14}\text{N}$	551	1.44	25	8.06	80
${}^{14}\text{N}(p, \gamma){}^{15}\text{O}$	278		1.06	6.79	23
				6.18	58
				1.38	58
${}^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma){}^{12}\text{C}$	429	300	0.12	4.43	100
${}^{18}\text{O}(p, \gamma){}^{19}\text{F}$	630	0.38	2.0	8.39	42
${}^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma){}^{16}\text{O}$	224.0	0.2	1	6.13	100
	340.5	102	2.4	6.13	96.5
	483.6	32	0.9		79
	594	7	30		100
	668	57	6		81
	832	19	6.5		
	872.1	661	4.5		68
	902	23	5.1		>90
	935	180	8.6		76

Tabla 1.1 . Resonancias (p, γ) de uso común

Entre las resonancias (p, $\alpha\gamma$) más utilizadas⁽³²⁾ con aceleradores de baja energía, menores a 1 MeV, está la ${}^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma){}^{16}\text{O}$ debido a que tiene secciones eficaces altas, y la aparición de varias resonancias a distintas energías permite su uso para la calibración de la energía de los aceleradores, siendo muy útil para la determinación de absorción de Flúor en una gran cantidad de materiales⁽³¹⁾.

1.4.4 EL METODO DE RESONANCIA

Muchas reacciones nucleares poseen la propiedad de producir reacciones que muestran uno ó mas picos de resonancia intensos, como función de la energía de bombardeo. Cada una de las resonancias es medida experimentalmente variando la energía del haz incidente en pequeños incrementos y midiendo la cantidad de radiación emitida ó la fluencia del haz para cada energía.

El uso del método de la resonancia en perfiles de profundidad de elementos encontrados tiene la ventaja de que en picos más intensos (ver el ejemplo de la figura 1.12b) en la sección transversal a la reacción nuclear como función de la energía.

Considerando el caso ideal mostrado por la figura 1.12b , donde solo existe una resonancia en la sección transversal de la curva y donde no hay resonancia los valores en la sección transversal pueden ser omitidos.

El método consiste en medir la reacción producida (rayos α ó γ)debida a la interacción entre el haz incidente y los átomos impuros como función de la energía del haz incidente. Los iones incidentes tienen energía E_o (es decir mayor a la energía de resonancia E_R) y se va aumentando lentamente hasta llegar a la energía de resonancia E_R extendida a lo largo de la profundidad x , donde la reacción nuclear ocurrirá en una razón proporcional ala concentración de las impurezas. La profundidad x y la energía del haz incidentes E_o se relacionan a través de la ecuación:

$$E_o = E_R + \left(\frac{dE}{dx} \right)_{in} \frac{x}{\cos \phi_1}$$

donde: ϕ_1 es el ángulo entre el haz incidente y la normal ala superficie.

$\frac{dE}{dx}$ es el poder de frenamiento para el haz incidente y se asume que es constante.

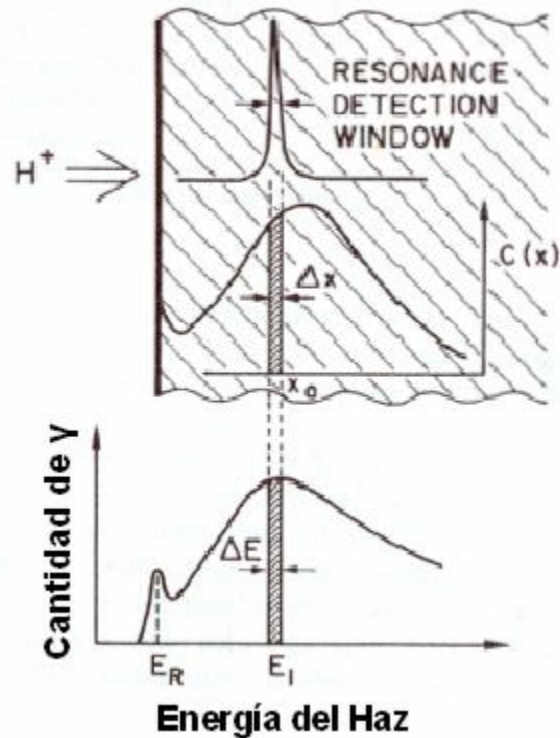


Figura 1.12b. Principio básico del método de resonancia.

Una análisis mas elaborado debe tomar en cuenta otros detalles como la función de la sección transversal, la energía rezagada y otros factores.

Faltando un experimento con una resolución en de la profundidad finita, este muestra una curva como la mostrada en la figura 1.12b , puede ser convertida en el perfil de profundidad deseado a través de un simple cambio en las escalas de producción y la energía correspondiente y profundidad respectivamente.

El análisis por reacciones nucleares (NRA) es un método para determinar la concentración absoluta (átomos / cm^2) de impurezas de la luz dentro y sobre el sólido. Esto provee una absoluta calibración para otras técnicas sensibles a la superficie particularmente análisis por Auger y espectroscopia de masa de haz secundario.

1.4.5 CUANTIFICACIÓN EN RNR

ANÁLISIS ELEMENTAL DE FLÚOR EN UNA PELÍCULA DELGADA CONSTITUIDA POR UN COMPUESTO DE LA FORMA $A_m B_{n-x} F_x$

Para realizar el análisis se necesita un patrón o estándar, y de preferencia es conveniente utilizar como estándar un compuesto de la forma $D_p F_f$ del cual se conoce con exactitud su estequiometría y se pide que se cumpla⁽³⁰⁾:

$$p + f = 1 \quad (56)$$

de esta manera f corresponde directamente a la fracción o concentración del elemento F en el patrón correspondiente.

Para el análisis de una película delgada podemos tener varios casos:

- 1) Que la película esté constituida por un compuesto binario $A_m F_x$ donde $m + x = 1$
- 2) Que la película esté compuesta por tres elementos $A_m B_n F_x$ en donde se cumpla que $m + n + x = 1$
- 3) Que la película delgada este constituida primordialmente por un compuesto $A_m B_n$ en la cual se encuentra presente el elemento F sustituyendo, por ejemplo, al elemento B, esto podría denotarse como $A_m B_n : (F)$, en donde la estequiometría del compuesto se expresaría de la siguiente manera: $A_m B_{n-x} F_x$ y pidiendo que:
 $m + n = 1$.

El análisis de los dos primeros casos se muestran en los apéndices A y B al final de este trabajo, a continuación sólo se enfatiza para el caso tres, en el cual el flúor sustituye al elemento B en el compuesto de la forma $A_m B_n F_x$, de tal manera que este se exprese

como $A_m B_{n-x} F_x$ y se pretende conocer la cantidad de flúor contenida en la película delgada y se tiene que se cumple en la estequiometría: $m + n = 1$

Procediendo de manera análoga que en los casos 1 y 2 (ver apéndice A y B) se tiene que el poder de frenamiento de la película delgada o blanco está dado por:

$$\varepsilon_{blanco} = m\varepsilon_A + (n - x)\varepsilon_B + x\varepsilon_F = m\varepsilon_A + n\varepsilon_B + x(\varepsilon_F - \varepsilon_B) \quad (57)$$

$$\varepsilon_{blanco} = \varepsilon_{A_mB_n} + x(\varepsilon_F - \varepsilon_B) \quad (58)$$

en donde: $\varepsilon_{A_mB_n}$ es el poder de frenamiento del compuesto A_mB_n (con $m+n=1$). Con esta simplificación y dividiendo las ecuaciones 2 y 3 del apéndice A se tiene que:

$$\frac{Y_\gamma}{Y_\gamma^{est}} = \frac{x(Nt)_{blanco}}{f(Nt)_{est}} = \frac{x \frac{\Delta E}{\varepsilon_{blanco}}}{f \frac{\Delta E}{\varepsilon_{est}}} = \frac{x\varepsilon_{est}}{f(\varepsilon_{A_mB_n} + x(\varepsilon_F - \varepsilon_B))} \quad (59)$$

despejando a x de la expresión anterior tenemos:

$$Y_\gamma f(\varepsilon_{A_mB_n} + x(\varepsilon_F - \varepsilon_B)) = Y_\gamma^{est} x\varepsilon_{est} \quad (60)$$

$$x(Y_\gamma^{est} \varepsilon_{est} + fY_\gamma(\varepsilon_B - \varepsilon_F)) = Y_\gamma f\varepsilon_{A_mB_n} \quad (61)$$

Llegando finalmente a que *la fracción atómica de átomos de F en la película delgada constituida por un compuesto $A_m B_{n-x} F_x$ es*⁽²⁹⁾:

$$x = \frac{Y_\gamma f\varepsilon_{A_mB_n}}{Y_\gamma^{est} \varepsilon_{est} + fY_\gamma(\varepsilon_B - \varepsilon_F)} \quad (62)$$

en donde: Y_γ^{est} , Y_γ son el número de cuentas (numero de rayos γ) en el estándar y en

la película respectivamente, f es la concentración del elemento F en el estándar.

ε_{est} , $\varepsilon_{A_mB_n}$, ε_B , ε_F son el poder de frenamiento en el estándar, en la película delgada y de los elementos B y F, respectivamente.

1.4.6 SISTEMA DE ANÁLISIS EN RNR

El sistema de análisis por RNR se muestra en la figura 1.13 y consiste en hacer incidir sobre la muestra un haz de partículas aceleradas (protones o partículas α) y bajo condiciones adecuadas, las partículas aceleradas producen una reacción nuclear con algunos de los elementos que constituyen núcleo del átomo de la muestra, emitiendo rayos γ ó partículas secundarias (α y/o protones), según la energía de bombardeo o las propiedades intrínsecas del ion acelerado. Estas partículas son detectadas en el “detector” para posteriormente contarlas y graficar estas cuentas como función de la energía del ion incidente⁽³²⁾ (en este caso protones).

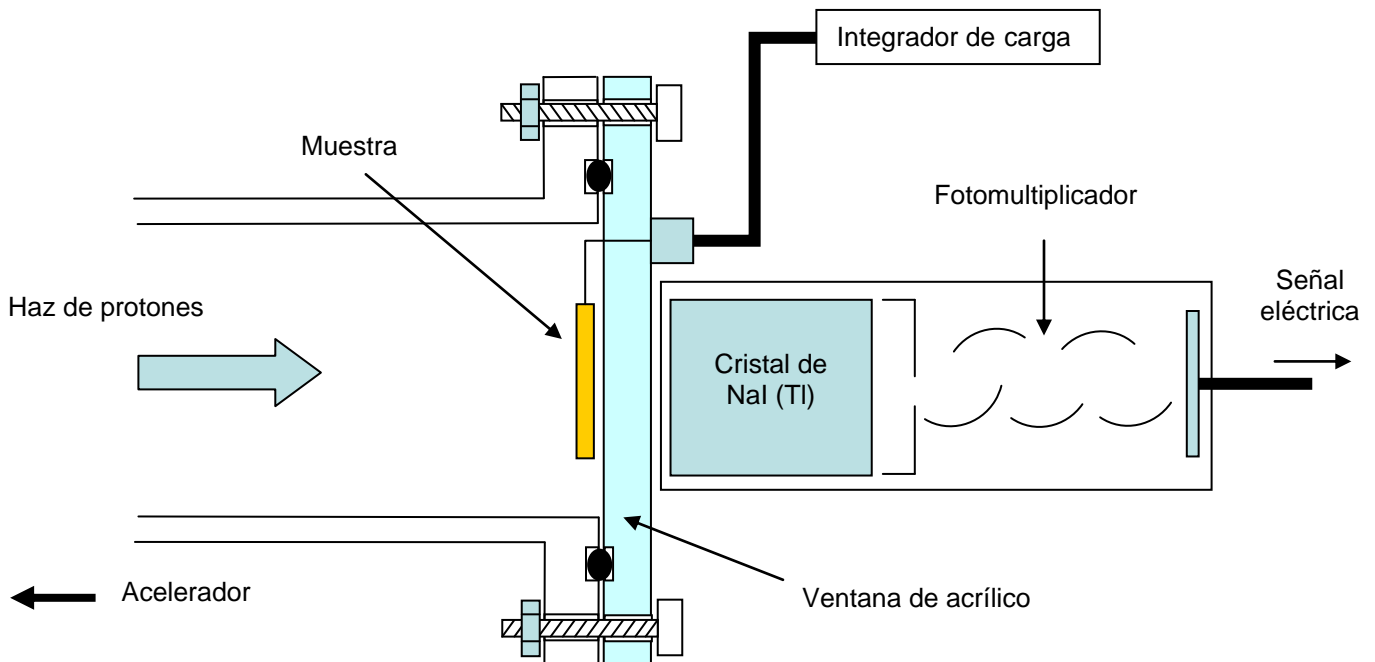


Figura 1.13 El sistema de análisis de RNR

1.5 LA TÉCNICA DE XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), también conocida como Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA), es una técnica ampliamente utilizada para conocer la composición química de superficies. La habilidad de explorar las primeras 5 capas atómicas y asignar estados químicos de los átomos, hace que la técnica XPS sea una de las más poderosas en los laboratorios analíticos. El principio fundamental de la técnica es el de medir la energía de los electrones que son eyectados de un sólido cuando éste es irradiado con rayos X. De forma esquemática se tendría lo mostrado en la figura 1.14

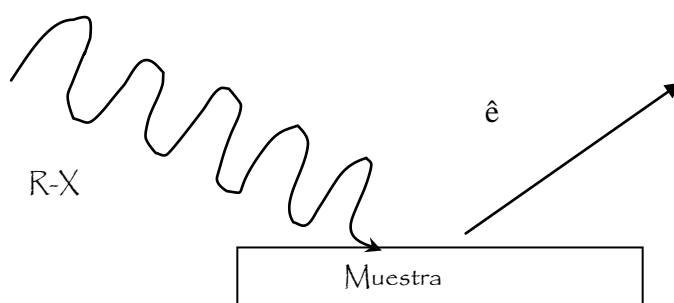


Figura 1.14. Principio fundamental de la técnica XPS

1.5.1 PRINCIPIOS BÁSICOS

ANTECEDENTES

La Espectroscopia de fotoelectrón de rayos-X (XPS) se basa en la incidencia de fotones de alta energía (longitud de onda corta), sobre los electrones de las capas internas de los átomos que componen a la muestra en análisis. La energía de un fotón está dada por la relación:

$$E = h\nu \quad (63)$$

en donde: h es la constante de Planck (6.62×10^{-34} Js) y ν es la frecuencia de la radiación (Hz)

Al hacer incidir fotones altamente energéticos sobre la muestra, éstos son absorbidos por los átomos de las moléculas que componen al sólido; se dice entonces que el átomo ha sido ionizado, lo cual provoca la emisión de un electrón del átomo; este proceso es conocido como foto-ionización y de manera esquemática se expresa como⁽³³⁾:



Aplicando la ley de conservación de energía a la reacción anterior:

$$E(A) + h\nu = E(A^+) + K_e(e^-) \quad (65)$$

La energía cinética K_e del electrón eyectado del átomo (fotoelectrón) depende de la energía del fotón incidente, de modo tal que la ecuación de energía está dada de la siguiente manera:

$$K_e = h\nu - (E(A^+) - E(A)) \quad (66)$$

Donde: $E(A^+) - E(A)$ representa la diferencia en energía entre el átomo ionizado y el átomo neutro; de manera general este valor es conocido como la energía de amarre (binding energy, BE) del electrón, de modo que la expresión anterior se expresa comúnmente de la siguiente manera y se le conoce como la ley fotoeléctrica de Einstein:

$$K_e = h\nu - BE \quad (67)$$

Esta es la ecuación básica de la espectroscopia fotoeléctrica, de la cual conociendo el valor de la energía del fotón incidente $h\nu$ y midiendo K_e se puede determinar el valor de BE (ver figura 1.15). Además de este hecho se debe sumar la función de trabajo del

espectrómetro W, de modo que la ecuación anterior escrita de forma más completa es⁽³³⁾:

$$K_e = h\nu - BE - W \quad (68)$$

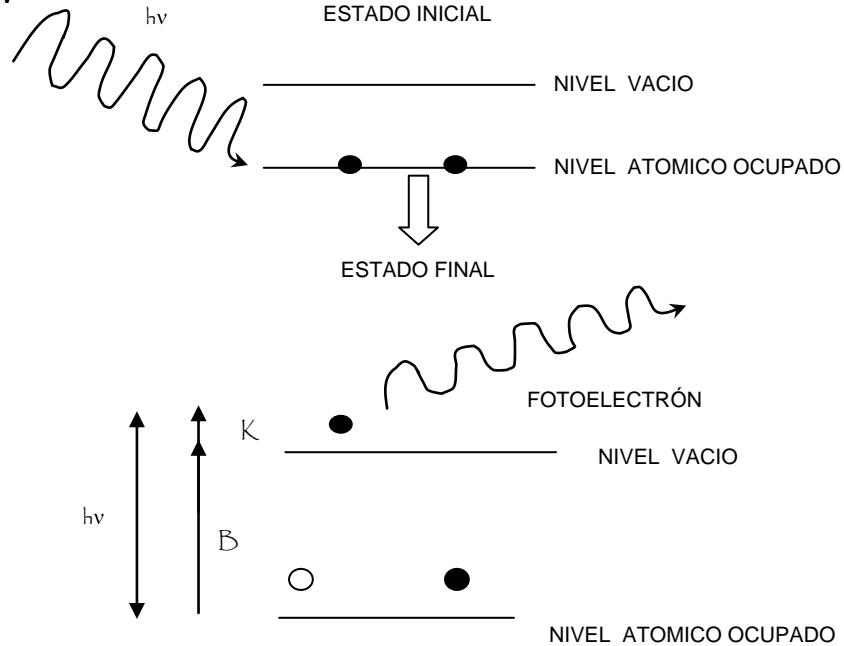


Figura 1.15. Proceso de emisión en XPS

Los electrones arrancados de los orbitales cercanos al núcleo están atados al núcleo a través de la atracción electrostática; solo dos electrones de spin opuesto pueden ocupar el mismo orbital, la energía de los niveles (o eigenvalores) de cada orbital son discretos y son diferentes para un mismo orbital en diferentes átomos dado que la atracción electrostática de los diferentes núcleos (es decir para diferentes números de protones) es diferente. La primera aproximación para BE de un electrón es determinada por la cantidad de energía requerida para remover ese electrón del átomo, es decir $BE \approx -\epsilon_{orb}$, ϵ_{orb} es la energía del electrón en el orbital del cual fue removido, esto no puede ser del todo exacto, dado que cuando se remueve un electrón de un átomo, todos los otros electrones no responden de la misma manera, entonces para determinar

experimentalmente el valor de BE, una aproximación es necesario la reducción en la energía causada por el rearrreglo de los electrones cercanos al electrón en cuestión llamada energía de relajación⁽⁴¹⁾.

1.5.2 LA NATURALEZA DEL ESPECTRO DE XPS

Los picos en el espectro XPS corresponden a los niveles de energía de los electrones expulsados del átomo, así que la posición de los picos es una medida directa de las energías de amarre de los electrones en los orbitales y especies en el átomo relacionado. Las intensidades de los picos en el espectro de XPS dependen del número de átomos presentes y de los valores de σ (sección transversal) del orbital relacionado. Todos estos parámetros dependen de la aproximación de que los electrones se comportan de manera independiente de cada uno, la cual falla cuando se presentan fenómenos adicionales a los expuestos, y pueden crear en el espectro otros picos que tengan que ver con la suma de electrones pasivos, es decir electrones que no son fotoeyectados del átomo⁽³⁵⁾.

De manera resumida para obtener un espectro XPS se irradia una muestra con rayos X de energía característica y se mide la energía y el flujo de los electrones provenientes de la superficie. El espectro de energía para los electrones eyectados es una combinación de un conjunto debido a la transmisión característica del espectrómetro, los procesos a baja energía dentro de la muestra y estructuras de resonancia que se derivan de estados electrónicos del material bajo análisis.

La contribución instrumental no es un factor bienvenido del proceso de medida, pero el fondo y picos de resonancia facilitan la información de la muestra cerca de la superficie.

También existen otros picos característicos del espectro como los llamados “satélites” y “Spikes”⁽³⁵⁾. En la figura 1.16 se muestra un espectro típico de XPS del óxido de silicio en el cual se muestran los distintos picos que componen su espectro, en donde el O1s y Si2p son los más intensos, y a partir de ellos se calcula la composición de la muestra⁽³⁴⁾.

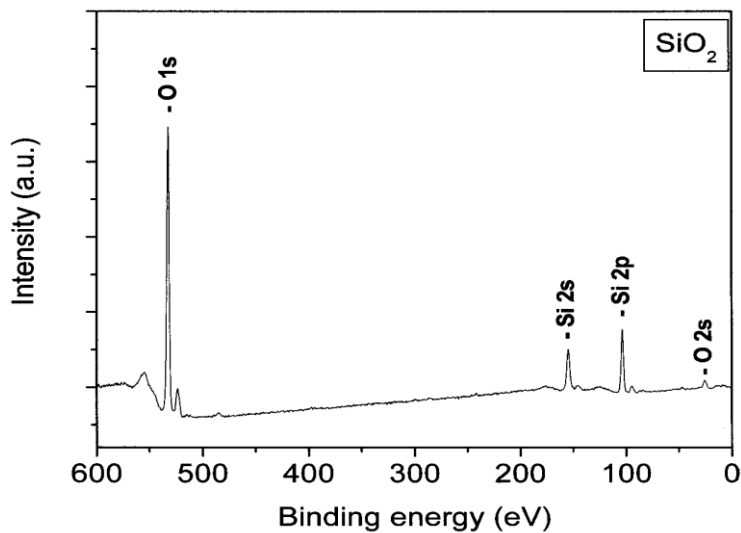


Figura 1.16. Espectro típico de XPS del SiO₂

1.5.3 CUANTIFICACIÓN EN XPS

La intensidad (I) del pico del fotoelectrón de un sólido homogéneo está dada de una manera muy simple⁽³⁵⁾:

$$I = J \rho \sigma K \lambda \quad (69)$$

Donde J es el flujo de fotones, ρ es la concentración del átomo o iones en el sólido, σ es la sección transversal para la producción de fotoelectrones (este depende de los elementos y la energía que sea considerada), K es un término que cubre todos los

factores instrumentales descritos en la siguiente sección, y λ es la longitud de atenuación electrónica.

La intensidad referida será comúnmente tomada de la integral del área bajo el pico siguiendo la sustracción de una línea o en forma de un fondo. La ecuación escrita anteriormente puede ser utilizada para cuantificación directa (llamado primer principio de aproximación), pero más usualmente será empleado el medir de manera experimental el valor del factor de sensibilidad (S). Este parámetro incluye los términos de σ , K y λ , en la ecuación estándar, algunas características adicionales al espectro de XPS son las que contribuyen por la pérdida de energía durante el proceso. Una vez que se tiene un conjunto de áreas de picos de la ecuación anterior, se puede calcular la concentración relativa de los elementos detectados. Los términos σ , K y λ , se incorporan en el factor de sensibilidad apropiado para el espectrómetro utilizado ó de manera más explícita se incorporan en los algoritmos utilizados para la cuantificación. Si el flujo de rayos X permanece constante durante el experimento, podemos entonces determinar el porcentaje de los elementos relacionados, dividiendo el área de los picos entre el factor de sensibilidad y expresando ésta en fracción de la suma de todas las intensidades normalizadas⁽³⁵⁾:

$$[A] \text{ atómico \%} = \left\{ \frac{I_A / S_A}{\sum (I / S)} \right\} \times 100\% = \frac{\frac{I_A}{S_A}}{\sum \left(\frac{I}{S} \right)} \times 100\% \quad (70)$$

El cálculo de la composición de la superficie por este método supone que la muestra es homogénea dentro de la región mostrada por XPS, lo cual no siempre se cumple. Sin embargo, el método antes mencionado provee valiosos recursos para distinguir entre

elementos muy parecidos. Puede realizarse un análisis más riguroso utilizando la dependencia angular en XPS, para asegurar una homogeneidad lateral y aclarar la jerarquía u orden de las multicapas presentes en la muestra de estudio.

1.5.4 LA EROSIÓN PREFERENCIAL EN XPS

Esta técnica es útil para calcular cambios en la composicionales en profundidades de 1-10 nm en el material. Debido a que la superficie generalmente es distinta del volumen (bulk) del material, y se obtienen datos diferentes a mayores profundidades, usualmente es necesario remover las primeras capas del material por bombardeo de iones de Argón (Ar) in situ (dentro del espectrómetro), teniendo con esto otros efectos dañinos para nuestro análisis:

- 1) Puede presentarse una erosión preferencial, esto es, que al momento de estar analizando la muestra se extraiga algún elemento en cantidad mayor que otro.
- 2) El argón puede quedarse implantado dentro del sustrato y aparecerán consecuentemente en el espectro de XPS picos característicos del Ar⁽³⁶⁾.

Existe una mezcla atómica resultado de las cascadas colisionales del haz primario de iones con las especies que componen la muestra puede darse el fenómeno de difusión y segregación.

1.5.5 EL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL UTILIZADO EN XPS

Un esquema de la instrumentación típica para XPS ⁽³⁴⁾, se muestra en la 1.17. Se trata de un sistema de ultra alto vacío (UHV), para irradiar la muestra con rayos X, provocando la emisión de electrones de la muestra, para posteriormente detectarlos con un analizador, el cual mide el flujo de los electrones que se emiten a cierta energía, dando como resultado un espectro del número de electrones emitidos en función de la energía cinética de los mismos. En lo que respecta a los parámetros utilizados en la adquisición de medidas por XPS, éstos se detallan en la sección correspondiente en el capítulo 2.

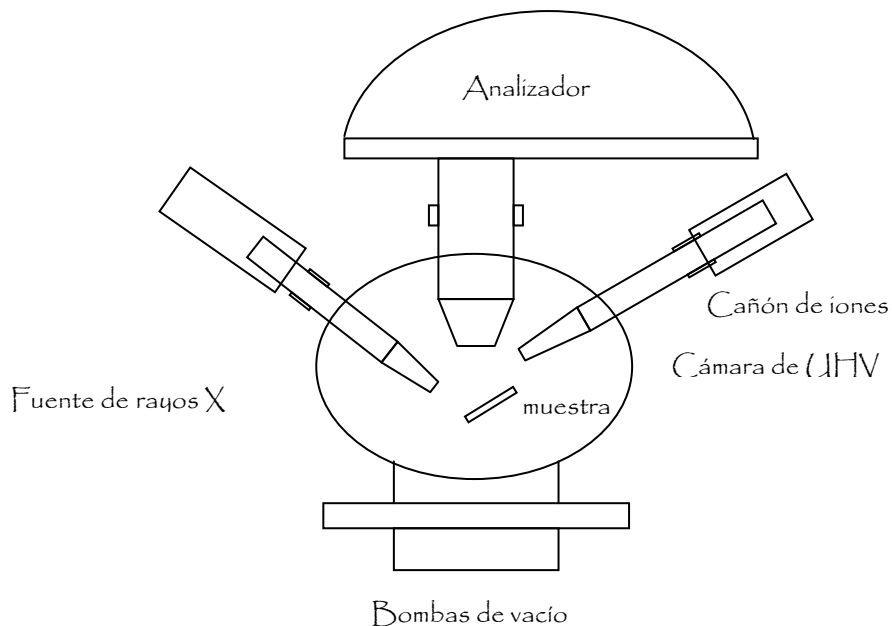


Figura 1.17 Equipo de caracterización de XPS

CAPITULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

2.1 CONDICIONES DE DEPÓSITO

Las películas estudiadas fueron preparadas, utilizando el método de RPECVD (Deposito de Vapores Químicos Asistido por Plasma Remoto), 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= 1,2,5,10 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 ⁽³⁷⁾.

Tipo de sustrato y limpieza

Para el depósito de las películas se utilizaron sustratos de Si tipo n con orientación (100) de área de $1 \times 1 \text{ cm}^2$, con pulido tipo espejo por una cara, y con una resistividad eléctrica tipo n de 200 $\Omega \text{ cm}$.

Para eliminar el óxido nativo del sustrato de Si se hace el siguiente tratamiento al sustrato:

- 1) Se sumerge el sustrato en solución P durante 2 minutos
- 2) Se enjuaga el sustrato con agua desionizada
- 3) Se sopletea con gas de Nitrógeno para quitar cualquier residuo de agua y evitar que ésta intervenga en el proceso de depósito e influya en las propiedades del sustrato.

La solución “P” se prepara de la manera siguiente:

300 partes de H₂O

15 partes de HNO₃

10 partes de HF (49%)

2.2 EQUIPO UTILIZADO PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS

El índice de refracción y el espesor de las películas depositadas se determinaron aplicando la técnica de elipsometría a longitud de onda fija, utilizando un elipsómetro manual marca Gaertner 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 6328 Å⁽²⁸⁾.

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 400-4000 cm⁻¹. Los espectros se tomaron usando una resolución de 4 cm⁻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 μm de espesor. 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 con base en la intensidad de la banda de absorción asociada a los enlaces Si-F, localizada alrededor de 940 cm^{-1} .

Para el análisis de la composición elemental de nuestras películas se realizó mediante la técnica de XPS se utilizó un sistema de ultra alto vacío (UHV) de VG-Scientific Microtech Multilab ESCA 2000, con un detector analizador CLAM4MCD. Se utilizó una fuente de rayos X de Mg K_{α} ($h\nu=1253.6\text{ eV}$) a 20 mA de intensidad del haz, con ánodo polarizado a 15 kV. El espectro de XPS fue tomado a un ángulo de 55° con respecto a la normal a la superficie y con un paso de energía constante de $E_0=50\text{ eV}$ de barrido completo. Las muestras se erosionaron superficialmente con Ar a 3 kV, $3\mu\text{A}$ en 18 mm^2 y la cuantificación elemental se realizó después de 1 minuto de erosión. El análisis de datos obtenidos se realizó con el programa de software SDPv4.1[®] usando el factor de sensibilidad para el SiO_2 de Scofield.

El procedimiento para obtener medidas absolutas del contenido de F en las películas se basó en dos Reacciones Nucleares Resonantes (RNR), las cuales se denotan como $^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$.

Las medidas se obtuvieron mediante la detección de partículas α de energía 6.92 MeV de energía producidas por el bombardeo de la muestra con protones de energía 1.26 MeV. Otra de las medidas fue realizada detectando rayos γ de energía 6.13 MeV producidas por el bombardeo de protones con energía de 340.5 keV. Ambos análisis fueron realizados en colaboración con el Instituto de Física de la UNAM, utilizando un acelerador Pelletron-Tandem de 3 MV y un acelerador Van de Graaff de 700 kV,

respectivamente. En ambos casos el campo incidente es normal a la superficie de la muestra.

Las partículas α que son emitidas a 165° respecto a la normal a la dirección del haz de protones fueron detectadas empleando un detector de barrera superficial de superficie de área de 150 mm^2 , y utilizando un filtro "mylar" de $45 \text{ }\mu\text{m}$ para detener los protones retrodispersados por la superficie de la muestra. Simultáneamente se mide con la técnica de Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) el número de protones retrodispersados utilizando otro detector a 168° , midiendo la densidad areal atómica total ($\#$ total de átomos $/\text{cm}^2$) de las películas de SiOF. Para este análisis el estándar de referencia fue NdF_3 (trifluoruro de neodimio), el cual fue depositado por evaporación térmica sobre un sustrato de silicio.

Los rayos γ emitidos a un ángulo de 0° son detectados con un detector de NaI(Tl) cuyo diámetro es de 5.1 cm por 5.1 cm de espesor. El rendimiento ó cantidad de rayos γ , Y_F , se define como el número de rayos γ ó cuentas / número de protones incidentes, para cada una de las películas como función de la energía del protón incidente (curva de excitación), fue obtenido automáticamente utilizando un programa de cómputo. La cuantificación absoluta de la fracción atómica de flúor en las películas de SiOF fue hecha a través de una comparación del rendimiento de rayos γ de la muestra y el del estándar de referencia Y_S , del cual se conoce la fracción de flúor que contiene; para este caso se utilizó el estándar de AlF_3 .

2.3 RESULTADOS

2.3.1 RESULTADOS OBTENIDOS POR LA TECNICA DE ELIPSOMETRIA

En la figura 2.1 se 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.

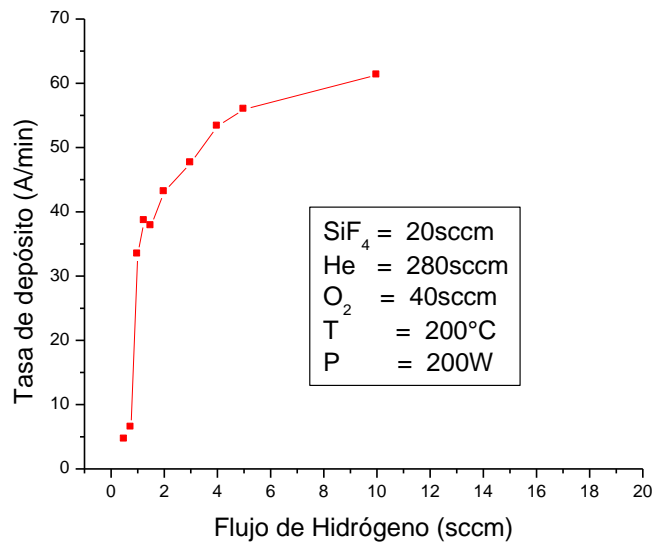


Figura 2.1 Tasa de depósito vs flujo de hidrógeno

La figura 2.2 muestra el comportamiento del índice de refracción en función del flujo de H_2 utilizado para el depósito de las películas. Como se puede observar, 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 $n_{\text{SiO}_2} = 1.46$).

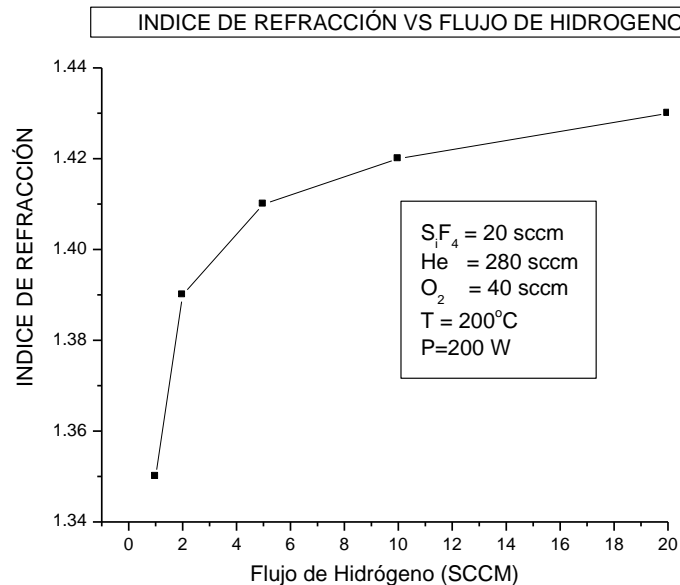


Figura 2.2 índice de refracción en función del flujo de hidrógeno

2.3.2 RESULTADOS OBTENIDOS POR LA TECNICA DE ESPECTROSCOPIA DE TRANSMISIÓN IR (FTIR)

En la figura 2.3 se muestra el espectro de transmisión IR de una película depositada con un flujo de hidrógeno igual a 20 sccm. En el espectro se pueden identificar claramente las tres bandas principales de los enlaces Si-O-Si; la del modo de estiramiento localizada alrededor de 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 935 cm^{-1} . Cabe señalar que dichos valores se aproximan a los valores establecidos en el capítulo anterior.

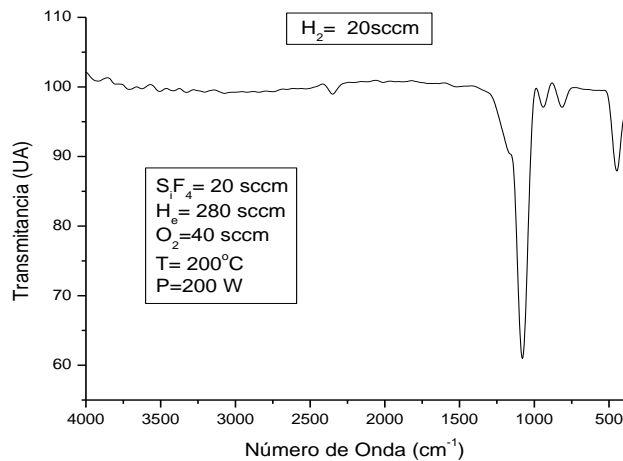


Figura 2.3 Espectro de transmisión IR de una película depositada con un alto flujo de hidrógeno

En la figura 2.4 muestra el espectro de IR de una película depositada con un flujo de hidrógeno de 1 sccm. En hay un corrimiento hacia mayores longitudes de onda de la banda principal de los enlaces Si-O-Si la cual se encuentra ahora alrededor de 1094 cm^{-1} y el ancho de esta banda tiende a disminuir, mientras que la banda de absorción asociada a los enlaces Si-F centrada en 935 cm^{-1} apareciendo con 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.

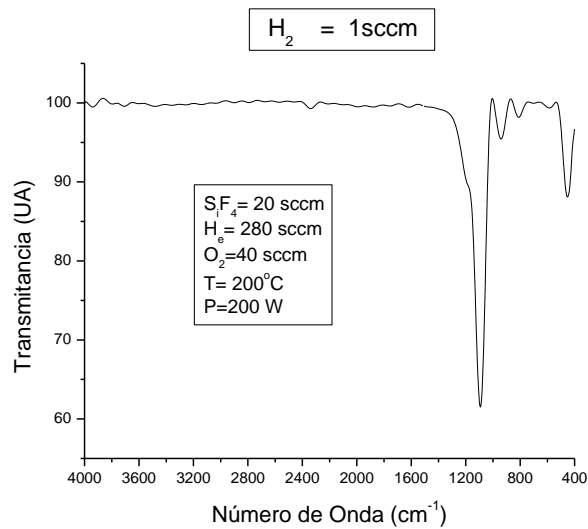


Figura 2.4. Espectro de transmisión IR de una película depositada a bajo flujo de hidrógeno

La concentración de Flúor (%F) en función del flujo de hidrógeno, fue calculada utilizando la posición y el área de la banda de absorción de los enlaces de Si-F, utilizando la siguiente fórmula⁽⁵⁾:

$$N_F (cm^{-3}) = \frac{2.0 \times 10^{19} (cm^{-2})}{d_e} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{A(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} \quad (71)$$

en donde:

$\tilde{\nu}$ es el número de onda, $A(\tilde{\nu})$, es el coeficiente de absorción, d_e es el espesor de la película

La ecuación anterior se obtuvo de la ecuación (38), usando los valores $\gamma = 0.5$, $\epsilon_m = 2.2$, $\Gamma = 58.4$, y está dada solo en términos de cantidades que se miden experimentalmente. Suponiendo una densidad constante de $2.2 \times 10^{22} cm^{-3}$ para el SiO_2 , denotada en la siguiente ecuación como N_{SiO_2} , tenemos de manera adicional la estimación del

porcentaje atómico de la concentración de Si-F en SiO₂, a través de la siguiente expresión⁽⁵⁾:

$$\text{porcentaje atómico(\%)} = \frac{N_F}{N_F + N_{SiO_2}} \times 100\% \quad (72)$$

Figura 2.5 muestra espectros de absorción IR de películas depositadas a distintos flujos de hidrógeno, donde se muestra que efectivamente conforme aumentamos el flujo de hidrógeno, es menor la incorporación de flúor en las películas. Los porcentajes de flúor calculados mediante las ecuaciones (71) y (72), en función del flujo de hidrógeno, se listan en la tabla 2.1.

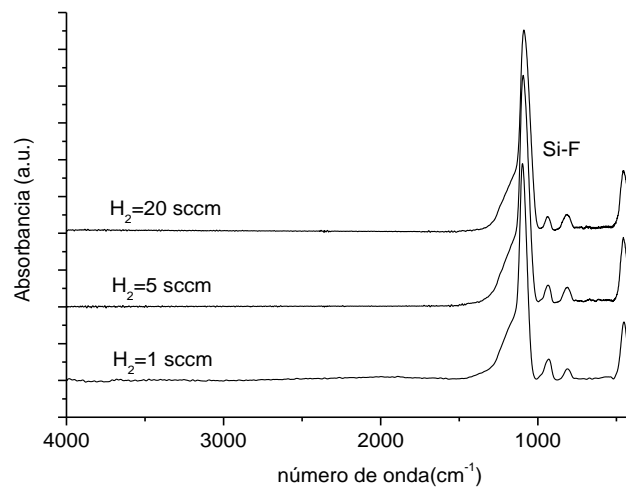


Figura 2.5 Películas de SiO₂:F depositadas a distintos flujos de H₂

TABLA 2.1

FLUJO DE H ₂	<i>n</i> INDICE DE REFRACCION	IR %F±12%
1	1.35	6.1
2	1.39	5.4
5	1.41	4.4
10	1.42	3.3
20	1.43	2.8

2.3.3 RESULTADOS DE XPS

La figura 2.6 muestra los espectros de XPS de películas de SiOF depositadas con flujos de hidrógeno de 1, 5 y 20 sccm, y se pueden observar los picos; F1s (alrededor de 686 eV), Si 2p (alrededor de 103.5 eV) y O1s (alrededor de 532 eV). Es evidente de la figura que la altura del pico de F1s aumenta conforma el flujo de H₂ decrece, indicando con esto una mayor incorporación de flúor en la película, mientras que el pico correspondiente al oxígeno disminuye, indicando claramente que el flúor substituye al oxígeno.

El porcentaje de Flúor(%F) en función del flujo de hidrógeno, fue calculado utilizando el espectro de XPS correspondiente y la fórmula⁽³⁵⁾:

$$\% F = 100 \times \frac{I_{F1s} / RSF_{F1s}}{I_{F1s} / RSF_{F1s} + I_{Si2p} / RSF_{Si2p} + I_{O1s} / RSF_{O1s}} \quad (73)$$

donde I_{ij} es el área del pico del orbital j (1s ó 2p) para el elemento i (F, Si, ó O) y RSF_{ij} es el factor de sensibilidad relativo correspondiente. El porcentaje relativo de átomos de flúor en las películas de SiO₂F en función del flujo de hidrógeno se muestra en la tabla 2.2, cuyo cálculo se realizó utilizando los valores de los factores de sensibilidad relativos de Scofield (RSF_{Scof})⁽³⁸⁾, $RSF_{Scof}(Si2p) = 0.817$, $RSF_{Scof}(O1s) = 2.93$, $RSF_{Scof}(F1s) = 4.43$.

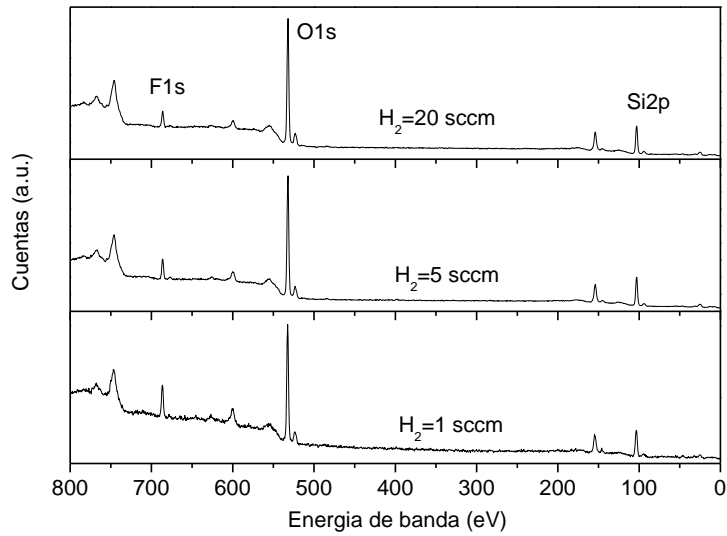


Figura 2.6 Espectros de XPS de películas depositadas a distintos flujos de hidrógeno 1, 5, y 20 sccm,

TABLA 2.2

FLUJO DE H ₂ (SCCM)	XPS RSF _{SCOF} % F \pm 12%
1	12.1
2	9.4
5	7.4
10	6.0
20	5.3

2.3.4 RESULTADOS DE RNR

El contenido de flúor en átomos /cm² en las películas de SiOF se determinó mediante la generación de partículas α de 6.92 MeV utilizando la reacción nuclear resonante

$^{19}\text{F}(p,\alpha\gamma)^{16}\text{O}$ ($E_p=1.26$ MeV) y utilizando la siguiente fórmula:

$$N_F^{SiOF} = \frac{Y_\alpha^{SiOF} Q^{std}}{Y_\alpha^{std} Q^{SiOF}} N_F^{std} \quad (74)$$

donde:

N_F^{SiOF} y N_F^{std} son las densidades areales del flúor (número de átomos por cm^2) en las películas de SiOF y en el estándar, respectivamente, Y_α^{SiOF} y Y_α^{std} son los “yields” (# de partículas α o cuentas) para la película de SiOF y el estándar, respectivamente; Q^{SiOF} y Q^{std} son las cargas acumuladas (número de protones) en las películas de SiOF y en el estándar respectivamente; el estándar utilizado en este caso fue NdF_3 .

El contenido de Flúor en porcentaje atómico ($\%F_\alpha$) está dado por la siguiente ecuación:

$$\%F_\alpha = \frac{N_F^{SiOF}}{N_T^{SiOF}} \times 100 \quad (75)$$

donde N_T^{SiOF} , es la densidad áreal total de átomos en la película de SiOF, el cual es medido simultáneamente por RBS de protones. Este porcentaje atómico de flúor como función del flujo de hidrógeno se muestra en la tabla 2.3.

Para las medidas del contenido de F ($\%F_\gamma$) mediante la detección de rayos γ de energía 6.13 MeV a lo largo de toda la profundidad de la película generada, se utilizó la reacción nuclear resonante $^{19}F(p,\alpha\gamma)^{16}O$ ($E_p=340.5$ keV) y la siguiente fórmula:

$$\%F_\gamma = \frac{Y_\gamma^{SiOF} f_{std} \epsilon_{SiO_2}}{Y_\gamma^{std} \epsilon_{std} + f_{std} Y_\gamma^{SiOF} (\epsilon_O - \epsilon_F)} \times 100 \quad (76)$$

donde: Y_γ^{SiOF} y Y_γ^{std} son los “yields” (número de rayos γ ó cuentas) para las películas de SiOF y el estándar, respectivamente; ϵ_{SiO_2} , ϵ_{std} , ϵ_O y ϵ_F son los poderes de frenamiento del SiO_2 , del estándar, del oxígeno y del flúor respectivamente, y f_{std} es la fracción de flúor en el estándar.

En este caso la ventaja es que el contenido de flúor se calculó a diferentes profundidades y/o a lo largo de todo el espesor de las películas.

La figura 2.7 muestra un perfil de profundidad del SIOF típico de rayos γ del SiOF depositado con un flujo de hidrógeno de 5 sccm. El perfil de profundidad del “yield” de rayos γ (multiplicado por 0.3) del estándar de AlF_3 también se muestra en la figura 2.7. Como se puede observar, el contenido de flúor en la superficie de la película es menor que el contenido en el bulto. Esto debido a que se le colocó en la superficie a la película de SIOF una pequeña capa (con bajo contenido de flúor). La interfase entre el sustrato y la película SiOF/Si tiene también una pequeña zona de bajo contenido de flúor lo cual se debe muy probablemente a la difusión de flúor hacia el óxido nativo de la película delgada.

El contenido de flúor determinado del perfil de profundidad de la figura 2.7 fue de 12.07 %, lo cual es una buena aproximación al valor obtenido con partículas α .

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 2.3.

TABLA 2.3

Muestra	Flujo de H_2	RNR %F \pm 12%
SiO_2 : F 1	1 sccm	19
SiO_2 : F 2	2 sccm	16.3
SiO_2 : F 3	5 sccm	12
SiO_2 : F 4	10 sccm	9.9
SiO_2 : F 5	20 sccm	5.9

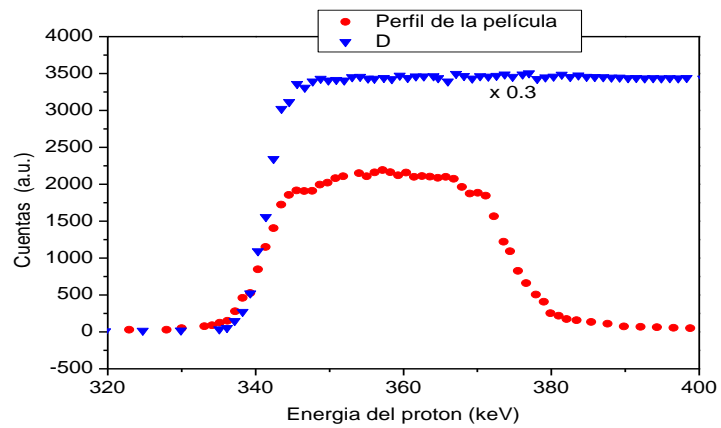


Figura 2.7 Perfil de RNR del estándar y de una muestra de SiOF depositada a un flujo de $H_2 = 5\text{sccm}$

CAPITULO III

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES

3.1 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En la tabla 3.1 y figura 3.1 se muestran todos los resultados obtenidos por las diferentes técnicas utilizadas en este trabajo: IR, XPS, y RNR.

TABLA 3.1

Flujo de H ₂ (sccm)	n'	$\varepsilon'_m = n'^2$	IR F=F' %F±12%	XPS RSF _{Scof} %F±12%	RNR %F±10%
1	1.35	1.82	6.1	12.1	19.0
2	1.39	1.93	5.4	9.4	16.3
5	1.41	1.99	4.4	7.4	12.0
10	1.42	2.02	3.3	6.0	9.9
20	1.43	2.04	2.8	5.3	5.9

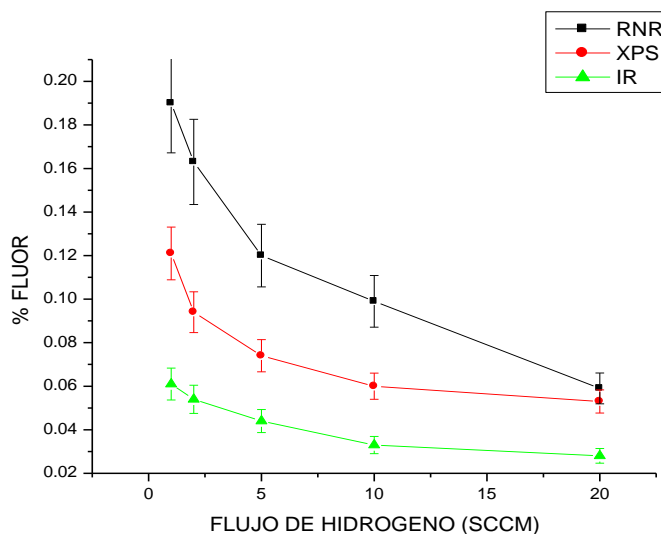


Figura 3.1 Resultados de IR, XPS y RNR.

Como se puede observar todas siguen la tendencia de que a menor flujo de H₂, el flúor incorporado en la película es mayor. Sin embargo, los valores del porcentaje atómico de

flúor (%at). F) medidos por IR y XPS son más bajos respecto a los medidos por RNR. En teoría y partiendo del modelo de la representación pseudo-binaria de la mezcla, en el límite de 1 átomo de F incorporado en cada átomo de silicio en el SiO₂ se tendría una composición SiO_{3/2}F, lo cual indica una fracción máxima de incorporación de flúor de $2/7=0.286$ ^(13,39,40). Entonces teóricamente se tendría un porcentaje máximo teórico de incorporación de flúor en la película de 28.6%, en este caso, de los resultados experimentales tenemos un valor de incorporación máximo de 19.0 % (ver la tabla 3.1), indicando entonces que los valores de la técnica de RNR son los más aceptables. Basados en este hecho y dado que la técnica de RNR es una técnica no destructiva y que utiliza estándares, los valores de %F obtenidos por este método pueden ser utilizados como valores absolutos para calibrar las técnicas de IR y XPS.

3.1.1 CALIBRACIÓN DE LA TÉCNICA FTIR

Las ecuaciones involucradas en la cuantificación por IR son las siguientes:

$$N_F (cm^{-3}) = \gamma \frac{(1 + 2\varepsilon_m)^2 \sqrt{\varepsilon_m} N_A}{9\varepsilon_m^2 (\Gamma / \xi)} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{\alpha(\nu)}{\nu} d\nu \quad (77)$$

$$F(at.%) = \frac{N_F}{N_F + N_{SiO_2}} \times 100\% \quad (78)$$

donde: γ es el factor de corrección del campo local, ε_m es la constante dieléctrica electrónica de la matriz, N_A es el numero de Avogadro por milimoles (mmol), Γ es la sección transversal de absorción para SiF₄ en unidades de cm²/mmol, ξ es el número de enlaces de SiF por cada molécula de SiF₄.

En este caso los resultados del %F obtenidos por IR, pueden ser corregidos mediante la corrección de algunos parámetros físicos encontrados en las ecuaciones anteriores. Una primera corrección se hace considerando los cambios en la densidad de las películas de SiO₂:F como función del flujo de hidrógeno, ya que se sabe que la incorporación de flúor produce porosidad en la película y/o reducción en su densidad. Para analizar esta corrección la densidad de las películas fue calculada utilizando dos diferentes aproximaciones.

Corrección debida a los cambios en índice de refracción y la densidad de las películas

1) Corrección debida a los cambios en índice de refracción

Para introducir esta corrección se utilizan los valores del índice de refracción, y la constante dieléctrica electrónica $\epsilon_m = (n')^2$ de las películas en la ecuación (77). Sin embargo, al hacer esto, prácticamente no se altera la constante de proporcionalidad de dicha ecuación, y por lo tanto la concentración de enlaces queda también inalterada.

2) Corrección debida a los cambios en la densidad

Se sabe que la incorporación de flúor produce porosidad en la película y/o reducción en su densidad, por lo tanto el término N_{SiO₂} en la ecuación (78) se debe modificar como:

$$N_{SiO_2} = \frac{\rho_{SiOF}}{60.08 \text{ uma}}$$

Una primera aproximación en la densidad se hizo utilizando la ecuación empírica de Gladstone-Dale, $\rho_{GD} = -4.784 + 4.785 n'^{(37,45)}$, donde los valores de n' para el Si₂OF son lo que se listan en la tabla 3.2. Una segunda aproximación para calcular la densidad se

realizó basándonos en la ley lineal de la mezcla de dos fases, $\rho_{lm} = f_p \rho_p + (1 - f_p) \rho_{SiO_2}$ ⁽⁴³⁾, donde f_p y ρ_p son la proporción en volumen y la densidad de poros respectivamente, y $\rho_{SiO_2} = 2.2 \text{ g/cm}^3$ es la densidad del SiO₂. Para esta aproximación se utilizó la proporción de volumen de poros como función del índice de refracción predichas en un trabajo previo ⁽¹³⁾ y $\rho_p = \rho_{air} = 0.001 \text{ g/cm}^3$. Las densidades de las películas calculadas por estas aproximaciones se muestran en la tabla 3.2 y como se puede observar que las densidades obtenidas por Gladstone-Dale son un poco más bajas que las obtenidas por la ley lineal, y entonces la primera produce un aumento más significativo en los valores del %F. Sin embargo a pesar de la introducción de la corrección en la densidad los valores de %F por IR siguen por debajo de los obtenidos por RNR (ver tabla 3.2).

Tabla 3.2

Flujo de H ₂ (sccm)	n'	Fracción de poro f_m	ρ_{GD} (gr/cm ³)	ρ_{lm} (gr/cm ³)	IR %F _{GD}	RNR %F±10%
1	1.35	0.18	1.7	1.8	7.9	19.0
2	1.39	0.11	1.9	2.0	6.1	16.3
5	1.41	0.066	2.0	2.1	4.8	12.0
10	1.42	0.052	2.0	2.1	3.6	9.9
20	1.43	0.046	2.1	2.1	2.9	5.9

Otros parámetros físicos involucrados en la ecuación (77) para una posible corrección son; ε_m , Γ , ζ y γ . Como se mencionó acerca de utilizar $\varepsilon_m' = (n')^2$, los valores mostrados en la tabla 3.1 no producen cambios significativos en el cálculo de porcentaje atómico de F incorporado en la película.

3) Corrección debida al parámetro Γ/ζ

Con respecto al parámetro Γ/ζ , hay poco margen de corrección, ya que éste es un parámetro empírico medido para SiF_4 gaseoso^(23,24,40). El hecho de que el valor empírico ($\Gamma/\zeta=3.5 \text{ cm}^2/\text{mmol}$) para diversos silanos (Si_xH_y) permanece constante, independientemente de x e y, y que éste depende sólo del tipo de enlace (Si-H en este caso), apoya la suposición de que para el caso de SiF_4 el valor de $\Gamma/\zeta=14.6 \text{ cm}^2/\text{mmol}$ es correcto⁽⁵⁾..

4) Corrección debida a la aproximación del campo local

Un último parámetro a corregir en la ecuación (77) es el parámetro γ ó factor de “fuga”, al cual, en la mayoría de los casos, se le ha dado el valor de 0.5, sin ningún tipo de justificación al respecto.

Con respecto a este factor se debe mencionar que una forma más fundamental de la ecuación (77) propuesta por Brodsky, es:

$$N_F (\text{cm}^{-3}) = \frac{\sqrt{\epsilon_m} N_A}{\left(\frac{e_s^*}{e_G^*}\right)^2 (\Gamma/\zeta)} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{\alpha(\nu)}{\nu} d\nu = B \frac{\sqrt{\epsilon_m} N_A}{(\Gamma/\zeta)} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{\alpha(\nu)}{\nu} d\nu \quad (79)$$

donde: e_s^* , es la carga efectiva apropiada para los enlaces pertinentes (Si-F en este caso) en una matriz sólida de constante dieléctrica y la carga efectiva, e_G^* , para el mismo enlace en el vacío o en un gas diluido con índice de refracción $n=1$ ⁽¹⁶⁾.

Estas cargas efectivas son diferentes debido a que el campo local en el sólido (E_s) difiere del campo macroscópico aplicado en el vacío (E_o) y para encontrar la relación entre ambas, se debe hacer una corrección al campo local.

La corrección al campo local usada para deducir la ecuación (77) fue originalmente dada por Genzel y Mantin⁽⁴⁴⁾, y supone que el campo local E_s es el mismo que el campo eléctrico local (E_i) dentro de una esfera hueca embebida en un medio de constante dieléctrica ϵ_m . En este caso el campo eléctrico local ($E_s=E_i$) (y por lo tanto la carga efectiva) en el sólido aumenta con respecto al campo eléctrico macroscópico en el vacío (E_o), por un factor^(44,45):

$$C_{GM} = \frac{e_s^*}{e_G^*} = \frac{E_i}{E_o} = \frac{3\epsilon_m}{(1 + 2\epsilon_m)} \quad (80)$$

Este factor de aumento da lugar a la constante:

$$B_{GM} = \frac{1}{(C_{GM})^2} = \left(\frac{e_G^*}{e_s^*}\right)^2 = \frac{(1 + 2\epsilon_m)^2}{9\epsilon_m^2} \quad (81)$$

la cual cuando se sustituye en la ecuación (79) da lugar a la ecuación (77), pero sin el parámetro γ .

Sin embargo se reconoció que este método para determinar el contenido de hidrógeno en películas de a-Si:H lleva consigo una gran incertidumbre, ya que para altos contenidos de hidrógeno una aproximación más apropiada fue la propuesta por Conell y Pawlik (corrección de tipo Szigeti)⁽²⁰⁾, en la cual se supone que el sólido está compuesto por una distribución isotrópica de dipolos polarizables, en cuyo caso el factor de incremento del campo local, con respecto al campo externo, está dado por:

$$C_{CP} = \frac{e_s^*}{e_G^*} = \frac{E_i}{E_o} = \frac{\epsilon_m + 2}{3} \quad (82)$$

En este caso la constante que aparece en la ecuación (77) sería:

$$B_{CP} = \left(\frac{e_G^*}{e_s^*}\right)^2 = \frac{9}{(\epsilon_m + 2)^2} \quad (83)$$

Se puede ver de las ecuaciones (81) y (83) que, para a-Si:H ($\epsilon_m=12$) el aumento del factor de Genzel y Martín ($C_{GM}=1.44$) es más bajo que el factor dado por Conell y Pawlik ($C_{CP}=4.67$), y en consecuencia la diferencia entre ambos tipos de correcciones alcanza un orden de magnitud ($B_{CP}=0.046$ y $B_{GM}=0.48$) para el cálculo de las concentraciones de hidrógeno.

En un trabajo posterior, Fang et al⁽²³⁾, aplicaron la ecuación (79), bajo la aproximación del campo local hecha por Genzel y Martin, para calcular la concentración de hidrógeno en películas de a-Ge:H ($\epsilon_m=16$) y a-Si:H ($\epsilon_m=12$) a partir de la intensidad de la banda de absorción de infrarrojo en el modo de estiramiento, y compararon estos resultados con las medidas absolutas del contenido de hidrógeno obtenido por la técnica de RNR. Esta comparación dio lugar a la necesidad de introducir un factor $\gamma=0.5$ en la ecuación (79). Se debe señalar que la introducción de este factor de “fuga” implica una corrección adicional al campo local, tal que el factor de aumento corregido es ahora:

$$C'_{GM} = \frac{e_s^*}{e_G^*} = \frac{E_i}{E_o} = \frac{1}{\sqrt{\gamma}} \frac{3\epsilon_m}{(1 + 2\epsilon_m)} \quad (84)$$

En otras palabras, el factor $\frac{1}{\sqrt{\gamma}}$ fue una manera de tomar en cuenta las inadecuaciones del modelo de Genzel y Martín para calcular el campo local dentro de las películas de a-Ge:H y/o a-Si:H.

En el caso de películas de a-Si:H, el modelo de Genzel y Martín, con la adición del factor de fuga con el valor $\gamma=0.5$, es físicamente aceptable porque produce un valor del factor $C'_{GM}=2.04$ para el factor de aumento del campo local, el cual es intermedio entre los valores ; $C_{GM}=1.44$ y $C_{CP}=4.67$.

El mismo factor de “fuga”, $\gamma=0.5$, fue utilizado en otros trabajos, sin justificación alguna, para medir el contenido de flúor en silicio amorfo fluorado a-Si:F($\epsilon_m=12$), aplicando la misma ecuación de IR (78) para la banda de Si-F^(42,45). Sin embargo, en este trabajo se considera que no es correcto usar este valor para películas de SiOF, porque estas tienen propiedades dieléctricas y estructura diferentes. Debido a la baja constante dieléctrica electrónica ($\epsilon_m \approx 2$) y la porosidad en las películas de SiOF, generada por la incorporación de flúor, es de esperarse que éstas sean menos polarizables, y en consecuencia el campo local interno debería ser muy próximo al campo externo. En consecuencia, el factor γ para estas películas debe ser cercano a la unidad.

Nuestros resultados muestran que el valor de $\gamma=0.5$ en la ecuación (78) da lugar a una sub-valoración de los contenidos de flúor (ver la sexta columna de la tabla 3.2) . También en este caso, el factor de aumento corregido correspondiente, dado por la aproximación de Genzel y Martín (ecuación 84), toma el valor de $C'_{GM} \approx 1.7$ para $\epsilon_m=2$. Nosotros creemos que debido a la porosidad de las películas de SiOF el uso de la aproximación de Genzel y Martín es bueno, porque supone que las bandas de Si-F están en el interior de huecos esféricos embebidos en un medio de constante dieléctrica ϵ_m . Sin embargo el valor del factor de “fuga” $\gamma=0.5$ es inaceptable ya que produce un aumento inconsistente del factor de corrección del campo local.

Por otro lado, de la tabla 3.2, podemos observar que el valor requerido del factor γ para calibrar el contenido de flúor obtenido por la técnica de FTIR, de la película depositada a un flujo de hidrógeno intermedio (5 sccm), con el correspondiente valor absoluto obtenido por análisis de RNR, fue de $\gamma=1.28$. Para este caso el factor de aumento

corregido dado por la aproximación de Genzel y Martín (ecuación (84)) toma el valor de $C'_{GM} \approx 1.07$ para $\varepsilon_m=2$, el cual es más cercano a la unidad.

Tabla 3.2

Flujo de H ₂ (sccm)	n'	Fracción de poro f_m	ρ_{GD} (gr/cm ³)	ρ_{lm} (gr/cm ³)	IR %F _{GD}	RNR %F \pm 10%
1	1.35	0.18	1.7	1.8	7.9	19.0
2	1.39	0.11	1.9	2.0	6.1	16.3
5	1.41	0.066	2.0	2.1	4.8	12.0
10	1.42	0.052	2.0	2.1	3.6	9.9
20	1.43	0.046	2.1	2.1	2.9	5.9

Por lo tanto, podemos concluir que el valor de $\gamma=1.28$ es el valor mas aceptable para el factor de “fuga”, para cuantificar el contenido de flúor en películas de SiOF por espectroscopía de IR. En este caso la relación entre la intensidad de la banda de absorción de IR, y la densidad de los enlaces de Si-F está dada por:

$$N_F (cm^{-3}) = 5.0 \times 10^{19} (cm^{-2}) \times \frac{1}{d\nu_{peak}} \int_{\nu_1}^{\nu_2} A(\nu) d\nu \quad (85)$$

3.1.2 CALIBRACIÓN DE LA TÉCNICA DE XPS

De la tabla 3.1 y la Fig.3.1 se puede ver que los valores del porcentaje atómico de F (%at).F) calculadas por XPS son más bajos respecto a los medidos por RNR. Esto puede deberse a que la técnica de XPS presenta el problema de erosión preferencial. Para tratar de corregir la cuantificación debido a este problema, se obtuvieron espectros XPS de dos muestras estándar que contienen silicio y oxígeno, y silicio y flúor, SiO₂ y Na₂SiF₆, respectivamente.

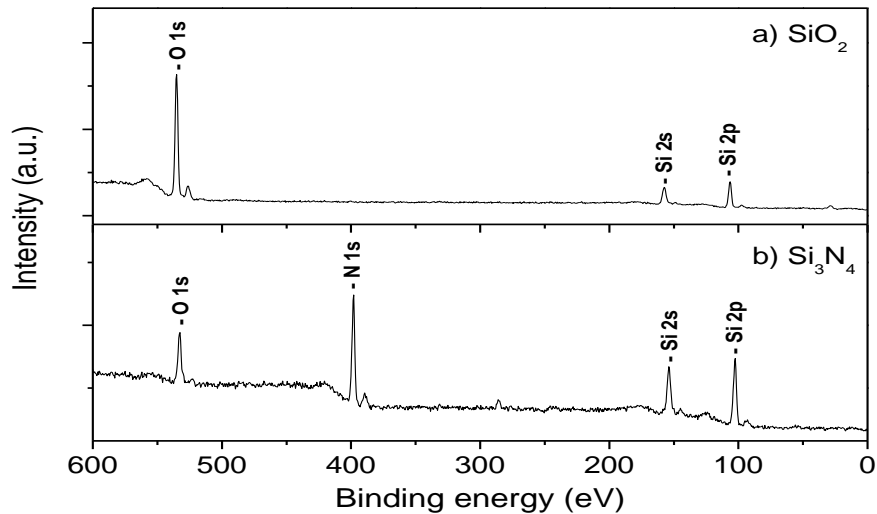


Figura 3.2 Espectros de XPS con factores de sensibilidad de los estándares(RSF_{STD})

La figura 3.2 muestra los espectros de XPS del estándar de SiO_2 . El análisis de la razón O/Si para este estándar se determinó a partir de 4 espectros obtenidos después de 4 erosiones consecutivas de 30 segundos. Esta razón fue calculada utilizando los valores del factor de sensibilidad relativo de Scofield RSF para $Si2p(0.817)$ y $O1s(2.93)$, y resultó ser: $O/Si = 1.57$. El uso de un valor $RSF_{STD}(O1s) = 2.29$, en lugar del valor de Scofield correspondiente, reprodujo la composición estequiométrica de $O/Si = 2$. En el caso del estándar de Na_2SiF_6 , se observaron cambios drásticos en su composición (tiende a la composición NaF) después de erosionar la muestra con Ar^+ (figura 3.3 b), muy probablemente causada por la salida de SiF_4 . Debido a esto la composición del estándar se determinó a partir de 4 espectros de XPS obtenidos de diferentes zonas de la superficie de la muestra en bruto, es decir, sin hacer erosión con Ar^+ . En la figura 3.3 se muestra uno de esos espectros donde además de los picos correspondientes al

Si, Na y F, se observa un pico pequeño de oxígeno, debido probablemente a la oxidación de su superficie. La estequiometría del estándar de Na_2SiF_6 fue obtenida utilizando los siguiente valores de los RSF_S : $\text{RSF}_{\text{STD}}(\text{Si } 2p) = 0.817$, $\text{RSF}_{\text{STD}}(\text{F } 1s) = 3.1$, $\text{RSF}_{\text{STD}}(\text{O } 1s) = 2.29$.

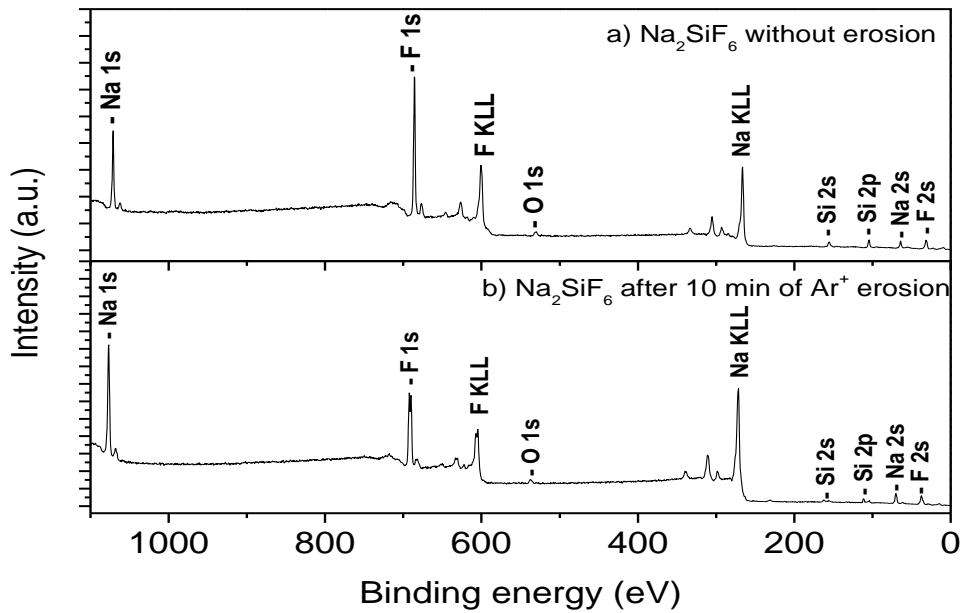


Figura 3.3 Cambios de composición después de erosionar la muestra con Ar^+

Los porcentajes atómicos relativos de flúor en las películas de SiO_2F como función del flujo de hidrógeno, utilizando los factores de sensibilidad relativos corregidos con los estándares; $\text{RSF}_{\text{STD}}(\text{Si}2p) = 0.817$, $\text{RSF}_{\text{STD}}(\text{F}1s) = 3.1$, $\text{RSF}_{\text{STD}}(\text{O}1s) = 2.29$, se enlistan en la tabla 3.3 a sí como los obtenidos anteriormente utilizando los RSF_{scf} .

Tabla 3.3

Flujo de H ₂ (sccm)	XPS RSF _{SCOF} % F \pm 12%	XPS RSF _{Stand} %F \pm 12%	RNR %F \pm 12%
1	12.1	14.5	19.0
2	9.4	11.3	16.3
5	7.4	8.9	12.0
10	6.0	7.2	9.9
20	5.3	6.4	5.9

Como se puede observar, los porcentajes de F obtenidos con los RSF_{STD}, aumentan con respecto a los obtenidos con los RSF de Scofield, excepto para las películas de más bajo contenido de flúor. Sin embargo estos valores están aún por debajo de los obtenidos por RNR, por lo que es necesario hacer una corrección adicional de los RSFs. Tomando como referencia a la muestra de 5 sccm que es la que adicionalmente se le obtuvo el espectro de resonancia utilizando las γ (se muestra en la figura 2.8), se encontró que para obtener el 12%at. de F en dicha muestra fue necesario ajustar el valor de RSF del F a: $RSF_{corr}(F1s) = 2.23$, dejando los demás en los valores; $RSF_{STD}(Si2p) = 0.817$, $RSF_{STD}(O1s) = 2.29$

Todos los resultados de las correcciones correspondientes a las técnicas de IR y XPS, así como los resultados obtenidos por RNR se muestran en la gráfica 2.12 y en la tabla 3.4. Como se puede observar, los valores corregidos de porcentajes de flúor determinados por IR y XPS, concuerdan muy bien con los determinados por RNR, sobre todo para los %F de flúor más altos, que es la región importante para determinar el límite real de contenidos de flúor en películas de SiOF, en donde sus propiedades empiezan a deteriorarse.

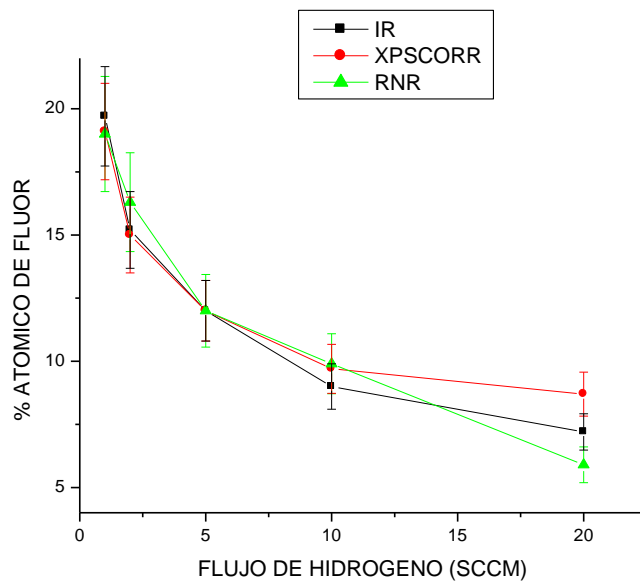


Figura 3.4 Muestra los resultados ya calibrados

TABLA 3.4

Flujo de H ₂ (sccm)	IR F _{GD} $\gamma=1.28$ %F $\pm 12\%$	XPS RSF _{Corr} %F $\pm 10\%$	RNR %F $\pm 10\%$
1	19.7	19.1	19.0
2	15.2	15.0	16.3
5	12.0	12.0	12.0
10	9	9.7	9.9
20	7.2	8.7	5.9

3.2 CONCLUSIONES

Se aplicaron las técnicas de espectroscopia de IR, XPS y RNR para hacer un análisis cuantitativo del contenido de flúor en películas delgadas de SiOF depositadas mediante la técnica de RPECVD, en función del flujo de hidrógeno.

Las tres técnicas revelaron que el contenido de flúor disminuye al aumentar el flujo de hidrógeno en el depósito de las películas con mezclas SiF₄ / H₂ / O₂ / Ar. Sin embargo, los porcentajes de F obtenidos por cada una de las técnicas usando la teoría y ecuaciones utilizadas por otros autores difirieron principalmente para películas con alto %F incorporado.

Debido a las características de las técnicas RNR, que la hacen menos ó no destructivas, y por dar resultados de %F máximos, más cercanos a los esperados para películas depositadas a flujos de hidrógeno bajos, se tomaron estos valores como valores absolutos para calibrar las otras técnicas.

De este trabajo se concluye que para la cuantificación de flúor mediante de la técnica FTIR es necesario incluir correcciones, no sólo debido a la disminución en la densidad de las películas, sino también del campo local. La corrección al campo local introducida a través del factor γ es físicamente aceptable, dada la porosidad y la baja constante dieléctrica de las películas. Para el caso de la cuantificación por XPS, para compensar el efecto de erosión preferencial, es necesario hacer una corrección del RSF del flúor, adicional a la hecha mediante la calibración con los estándares. Aunque las correcciones al índice de refracción y a la densidad son menos significativas deben tomarse en cuenta para la cuantificación del %F en las películas de SiOF por la técnica de FTIR.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) D. R. Denison, J.C. Barbour and J. H. Burkhart, J. Vac. Sci. Technol., 14 1124 (1996)
- 2) Sang M. Han and Eray S. Aydil., J. Appl. Phys., 83 (1998) 2172
- 3) R.K. Laxman, A.K. Hochberg, D.A. Roberts, R.N. Vrtis and S. Ovalle, Adv. Mater. Opt. Electron. 6 (1996) 93
- 4) S. W. Lim, Y. Shimogaki, Y. Nakano, K. Tada and H. Komiyama, Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) 1468.
- 5) S. M. Han and E. S. Aydil, J. Vac. Sci. Technol. A 15 (1997) 2893.
- 6) M. K. Bhan, J. Huang and D. Cheung, Thin Solid Films (1997) 507
- 7) H. Yang, G. Lucovsky, J. Vac. Sci. Technol. A16 (1997) 1525.
- 8) V. Pankov, J. C. Alonso and A. Ortiz, J. Appl. Phys. 86 (1999) 275.
- 9) V. Pankov, J. C. Alonso, and A. Ortiz, J. Vac. Sci. Technol. A 17 (1999) 3166.
- 10) M.T. Mocella, J. Fluorine Chem. 122 (2003) 87-92.
- 11) G. Power, J.K. Vij and M Shaw, J. Phys. D: Appl. Phys. 37 (2004) 1362.
- 12) Y.L. Cheng, Y.L. Wang, H.W. Chen, J.L. Lan, C.P. Liu, S.A. Wu, Y.L. Lo, M.S. Feng, J. Vac. Sci. Technol. A 22 (2004) 494.
- 13) J.C. Alonso, X.M. Diaz-Bucio, E. Pichardo, L. Rodríguez-Fernández, A. Ortiz, Thin Solid Films (2005) **474**
- 14) X.M. Díaz Bucio “Análisis de los mecanismos de reducción de la constante dieléctrica de películas delgadas de dióxido de silicio impurificadas con flúor”, Tesis de licenciatura, UNAM, México D.F, 2003.
- 15) G. Lucovsky, P.D. Richard, D.V. Tsu, S.Y. Lin, and R.J. Markunas, J. Vac. Sci. Technol. A 4(3), May/Jun(1986) 681.
- 16) M.H. Brodsky, M. Cardona, and J.J. Cuomo, Phys. Rev. B 16, (1977) 3556

- 17) Hecht-Zajac, "Óptica", Addison-Wesley Iberoamericana. USA 1986
- 18) Brian C. Smith fourier transform infrared spectroscopy, CRC Press Washington D.C 1996
- 19) Wooten F. "Optical Properties of Solids". Academic Press. New York and London 1972
- 20) G.A.N. Connel, and J.R. Pawlik, Phys. Rev. B 13, (1976) 787
- 21) L. Genzel and T.P. Martin, Surf. Sci. 34, (1976) 296
- 22) S.M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2 Edition, John Wiley and Sons, New York 1981
- 23) C.J. Fang , K.J. Gruntz, L. Ley, M. Cardona et al. J. Non-Cryst. Solids. 35 and 36 (1980) 255-260.
- 24) Keiichi Yamamoto, Mikio Tsuji, Katsuyoshi Washio, and et al. J. of the Phys. Society of Japan. 52, (1983) 925
- 25) Harland G. Tompkins "Spectroscopic Ellipsometric and Reflectometry" User's Guide, John Wiley and Sons, Inc. New York 1999
- 26) A.C. i Biosca, apuntes de elipsometría espectroscópica, departamento de física aplicada i óptica. Universitat de Barcelona (2003)
- 27) Harland G. Tompkins "User's Guide to Ellipsometry", Academic Press, Inc. San Diego, CA.1993
- 28) Gaertner Scientific Corporation 1201 Wrightwood, Chicago, Illinois, U.S.A 1990.
- 29) Oliver Alicia, I curso regional sobre aplicaciones de los aceleradores de partículas IF-UNAM septiembre, 1993
- 30) J.R.Bird, J.S.Williams "Ion Beam for Material Analysis", Academic Press, Sidney, Australia 1989

- 31) Miranda J., “ Técnicas Analíticas de Origen Nuclear” Un curso introductorio, UNAM, México D.F. 2000
- 32) Handbook of Modern ion Beam Materials Analysis, Joseph R. Tesmer, Michael Nastasi, Materials Research Society. Pittsburgh 1995
- 33) Brundle C.R. “The application of electron spectroscopy to surface studies o Surface and defect properties of solids
- 34) Hand Book of X-Ray Photoelectron Spectroscopy BY Jhon F. Moulder, William F Atickle, Peter E. Sobol, Henneth D. Bomben, USA 1992
- 35) John F. Watts and John Wolstenholme, “An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES”, John Wiley and Sons, Inc. New York 2003
- 36) Vincent S. Smentkowaki, Surf. Science **64**, (2000) 1-58
- 37)J. C. Alonso, E. Pichardo, V. Pankov, and A. Ortiz, J. Vac. Sci. Technol., A 18 (2000) 2827
- 38) G. Lucovsky, H. Yang, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 1368.
- 39) G. Lucovsky, H. Yang, J. Vac. Sci. Technol. A 15 (1997) 836.
- 40) P.N. Schatz and D.F. Horning, J. Chem. Phys. 21 (1953) 1516.
- 41) B.D. Ratner and D.G. Castner, “Electron Spectroscopy for Chemical Analysis” in *Surface Analysis*, edited by J.C. Vickerman, John Wiley and Sons Ltd, England, (1997) pp. 43-98.
- 42) G. Speranza, J. Non-Cryst. Solids, 341 (2004) 1.
- 43) R. Henda, J. Vac. Sci. Technol. A 20 (2002) 1369.
- 44) L. Genzel and T.P. Martin, Surf. Sci. 34 (1973) 33.
- 45)C.J. Fang, L. Ley, H.R. Shanks, K.J. Gruntz, and M. Cardona, Phys. Rev. B 22 (1980) 6140-6148.

APÉNDICES

ANÁLISIS ELEMENTAL UTILIZANDO REACCIONES NUCLEARES RESONANTES

1. ANÁLISIS NRA RESONANTE EN UNA PELÍCULA DELGADA.

Inicialmente veamos como sería el análisis del elemento F en una película delgada. Para hacer el análisis se necesita de un patrón, ó estándar. De preferencia es conveniente utilizar como estándar a un blanco grueso constituido por un compuesto de la forma D_pF_f en el cual se conoce con exactitud su estequiometría y pedimos que:

$$P + f = 1$$

De esa manera f corresponde directamente a la fracción o concentración del elemento F en el patrón.

Ahora, por otro lado para el análisis de la película delgada podemos tener varios casos: uno en que la película está constituida por un compuesto binario A_mF_x . Otro caso es el de un compuesto ternario $A_mB_nF_x$ en donde $m+n+x=1$. el otro caso es el de una película delgada constituida primordialmente por un compuesto A_mB_n en la cual se encuentra la presencia del elemento F sustituyendo, por ejemplo, al elemento B. Esto último se podría denotar como $A_mB_n : (F)$ en donde la estequiometría del compuesto se expresaría como $A_mB_{n-x}F_x$ y pidiendo $m+n=1$. en las siguientes secciones se muestra la forma de análisis para cada uno de estos casos.

I. ANALISIS ELEMENTAL DE F EN UNA PELÍCULA DELGADA CONSTITUIDA POR UN COMPUESTO BINARIO A_mF_x

En este caso se parte del hecho de que la película delgada esté constituida por el compuesto A_mF_x en donde la estequiometría se representa mediante la siguiente condición:

$$m + x = 1 \quad (1.1)$$

Cuando se bombardea el estándar y la película delgada con proyectiles de energía E correspondientes a una de las resonancias de la reacción nuclear tendremos que el número de rayos γ emitidos Y_γ^{est} y capturados por el detector Y_γ están dados respectivamente por las siguientes ecuaciones:

$$Y_\gamma^{est} = Q\Omega e_\gamma \sigma(E) f(Nt)_{est} \quad (1.2)$$

$$Y_\gamma = Q\Omega e_\gamma \sigma(E) x f(Nt)_{blanco} \quad (1.3)$$

donde:

Q el número de iones que inciden en el blanco

Ω es el ángulo sólido del detector

e_γ es la eficiencia del detector

$\sigma(E)$ es la sección eficaz de producción de rayos γ en la resonancia de la reacción nuclear debida a protones con energía E

$(Nt)_{blanco}$ y $(Nt)_{est}$ corresponden al número de átomos (de cualquier elemento) por centímetro cuadrado que hay en el estándar y en el blanco, estas cantidades a su vez

dependen del ancho de la resonancia ΔE con respecto a la energía del protón de la siguiente manera:

$$(Nt)_{est} = \frac{\Delta E}{\varepsilon_{est}} \quad (1.4)$$

$$(Nt)_{blanco} = \frac{\Delta E}{\varepsilon_{blanco}} \quad (1.5)$$

en donde:

ε_{est} y ε_{blanco} son el poder de frenamiento por átomo en el estándar y en el blanco o película delgada respectivamente de modo que los poderes de frenamiento pueden expresarse como:

$$\varepsilon_{est} = p\varepsilon_D + f\varepsilon_F \quad (1.6)$$

$$\varepsilon_{blanco} = m\varepsilon_A + x\varepsilon_F \quad (1.7)$$

también se pueden expresar de la siguiente manera:

$$\varepsilon_{blanco} = (1-x)\varepsilon_A + x\varepsilon_F = \varepsilon_A + x(\varepsilon_F - \varepsilon_A) \quad (1.8)$$

dividiendo las ecuaciones (2) y (3) tenemos:

$$\frac{Y_\gamma}{Y_\gamma^{est}} = \frac{x(Nt)_{blanco}}{f(Nt)_{est}} = \frac{x \frac{\Delta E}{\varepsilon_{blanco}}}{f \frac{\Delta E}{\varepsilon_{est}}} = \frac{x\varepsilon_{est}}{f(\varepsilon_A + x(\varepsilon_F - \varepsilon_A))} \quad (1.9)$$

despejando a x de la expresión anterior tenemos:

$$Y_\gamma f(\varepsilon_A + x(\varepsilon_F - \varepsilon_A)) = Y_\gamma^{est} x\varepsilon_{est}$$

$$x(Y_\gamma^{est} \varepsilon_{est} + fY_\gamma(\varepsilon_A - \varepsilon_F)) = Y_\gamma f\varepsilon_A$$

Llegando finalmente a que la fracción atómica de átomos de flúor en la película delgada constituida por un compuesto binario de la forma A_mF_x esta dada por:

$$x = \frac{Y_\gamma f \varepsilon_A}{Y_\gamma^{est} \varepsilon_{est} + f Y_\gamma (\varepsilon_A - \varepsilon_F)} \quad (1.10)$$

II. ANÁLISIS ELEMENTAL DE F EN UNA PELÍCULA DELGADA CONSTITUIDA POR UN COMPUESTO TERNARIO $A_mB_nF_x$

En este caso se considera una película delgada constituida por un compuesto de la forma $A_mB_nF_x$ en donde la estequiometria se representa a través de la siguiente condición:

$$m + n + x = 1 \quad (2.1)$$

y análogamente que en caso anterior se tiene que al bombardear el estándar y la película delgada con proyectiles de energía E (energía de resonancia) el numero de rayos γ emitidos y registrados por el detector están dados por las ecuaciones (1.2) y (1.3). Las cuales a su vez también dependen del ancho de resonancia ΔE como lo indican las ecuaciones (1.4) y (1.5) en el caso anterior.

De modo que ahora los frenamientos del estándar y del blanco se expresan respectivamente de la siguiente manera:

$$\varepsilon_{est} = p\varepsilon_D + f\varepsilon_F \quad (2.1)$$

$$\varepsilon_{blanco} = m\varepsilon_A + n\varepsilon_B + x\varepsilon_F \quad (2.3)$$

también se puede expresar lo anterior de la siguiente manera:

$$\varepsilon_{blanco} = m\varepsilon_A + n\varepsilon_B + x\varepsilon_F = m\varepsilon_{AB} + x\varepsilon_F$$

donde: ε_{AB} es el poder de frenamiento de la combinación de elementos A_mB_n (donde la suma $m+n=1$)

haciendo el álgebra correspondiente y utilizando cada una de las relaciones anteriores se tiene que:

$$\frac{Y_\gamma}{Y_\gamma^{est}} = \frac{x(Nt)_{blanco}}{f(Nt)_{est}} = \frac{x \frac{\Delta E}{\varepsilon_{blanco}}}{f \frac{\Delta E}{\varepsilon_{est}}} = \frac{x \varepsilon_{est}}{f(\varepsilon_{AB} + x \varepsilon_F)} \quad (2.4)$$

despejando x de la expresión anterior:

$$Y_\gamma f(\varepsilon_{AB} + x \varepsilon_F) = Y_\gamma^{est} x \varepsilon_{est}$$

$$x(Y_\gamma^{est} \varepsilon_{est} - f Y_\gamma \varepsilon_F) = Y_\gamma f \varepsilon_{AB}$$

llegando finalmente a que la fracción atómica de átomos de flúor en la película delgada constituida por un compuesto ternario de la forma $A_mB_nF_x$ esta dada por:

$$x = \frac{Y_\gamma f \varepsilon_{AB}}{(Y_\gamma^{est} \varepsilon_{est} - f Y_\gamma \varepsilon_F)} \quad (2.5)$$

III. ANÁLISIS ELEMENTAL DE F EN UNA PELÍCULA DELGADA CONSTITUIDA POR UN COMPUESTO TERNARIO DE LA FORMA $A_mB_{n-x}F_x$

En el caso de que F este sustituyendo al elemento B en el compuesto A_mB_n de tal manera que este se exprese como $A_mB_{n-x}F_x$ en donde:

$$m + n = 1 \quad (3.1)$$

Procediendo en forma análoga a la de las dos secciones anteriores se tiene que el poder de frenamiento del blanco queda como:

$$\varepsilon_{blanco} = m\varepsilon_A + (n - x)\varepsilon_B + x\varepsilon_F \quad (3.2)$$

que se reduce a:

$$\varepsilon_{blanco} = m\varepsilon_A + n\varepsilon_B + x(\varepsilon_F - \varepsilon_B)$$

ó también:

$$\varepsilon_{blanco} = \varepsilon_{A_m B_n} + x(\varepsilon_F - \varepsilon_B)$$

en donde:

$\varepsilon_{A_m B_n}$ es el poder de frenamiento del compuesto $A_m B_n$ (en donde $m+n=1$). Con esta simplificación y procediendo en forma semejante a como se hizo en la sección del caso de forma análoga se tiene:

$$\frac{Y_\gamma}{Y_\gamma^{est}} = \frac{x(Nt)_{blanco}}{f(Nt)_{est}} = \frac{x \frac{\Delta E}{\varepsilon_{blanco}}}{f \frac{\Delta E}{\varepsilon_{est}}} = \frac{x\varepsilon_{est}}{f(\varepsilon_{A_m B_n} + x(\varepsilon_F - \varepsilon_B))} \quad (3.3)$$

despejando x de la expresión anterior:

$$Y_\gamma f(\varepsilon_{A_m B_n} + x(\varepsilon_F - \varepsilon_B)) = Y_\gamma^{est} x\varepsilon_{est}$$

$$x(Y_\gamma^{est} \varepsilon_{est} - fY_\gamma(\varepsilon_B - \varepsilon_F)) = Y_\gamma f\varepsilon_{A_m B_n}$$

llegamos a que la fracción atómica de átomos de F en la película delgada constituida por un compuesto $A_m B_{n-x} F_x$ esta dada por:

$$x = \frac{Y_\gamma f\varepsilon_{A_m B_n}}{Y_\gamma^{est} \varepsilon_{est} + fY_\gamma(\varepsilon_B - \varepsilon_F)}$$