

**ESTUDIO DE LA NANOESTRUCUTRA DE PELICULAS
DELGADAS SEMICONDUCTORAS UTILIZANDO
MICROSCOPIA DE FUERZA ATOMICA**

Tesis que para obtener el grado de
Doctor en Ciencias
(Física)

Presenta:

Facundo Ruiz

Posgrado en Física
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Septiembre 1995

Para mi esposa, mis hijos y mi madre

AGRADECIMIENTOS.

Al Dr. Jesús González Hernández por la sugerencia del tema y su atinada dirección que me permitió llevar a feliz término este trabajo, por los conocimientos de él adquiridos así como la sincera amistad demostrada.

Al Dr., Carlos Vázquez López por su gran ayuda en el desarrollo de este trabajo, por su amistad y por sus valiosas enseñanzas en la técnica de microscopía de fuerza atómica.

Al los Doctores: Magdaleno Medina Noyola y Pedro Villaseñor González por su valioso apoyo.

A los Doctores: Faustino Aguilera Granja, Manuel Mirabal García y Jaime Ruiz García por haber aceptado participar como miembros del jurado examinador de este trabajo.

A mis compañeros y amigos del Programa Multidisciplinario en Materiales Avanzados del CINVESTAV-IPN.

A todos mis compañeros del Instituto de Física, UASLP.

A mis amigos Salvador Palomares Sánchez y José Refugio Martínez Mendoza.

Para la realización de este trabajo fue muy importante el apoyo otorgado por las siguientes instituciones: el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, la Universidad Autónoma de San Luis Potosí a través del Fondo de Apoyo a la Investigación, el CINVESTAV-IPN, y la Secretaría de Educación Pública a través del FOMES.

PREFACIO.

El desarrollo de este trabajo de tesis se llevó a cabo en los laboratorios del Programa Multidisciplinario en Materiales Avanzados, del Centro de Investigaciones y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, bajo la dirección del Dr. Jesús González Hernández. Este trabajo ha dado lugar a la publicación de los siguientes artículos de investigación:

1. *Phase conjugation and spatial grating formation in amorphous chalcogenide thin films*. E. Haro-Poniatowski, M. Fernández-Guasti, S. Camacho-López, and **F. Ruiz**, *Physica A* (207), p.329 (1994).
2. *Characterization of SiO₂ layers on Si wafers using atomic force microscopy*. A. Zúñiga-Segundo, **F. Ruiz**, C. Vázquez-López, J. González-Hernández, and G. Torres-Delgado, *J. Vac. Sci. Technol.* **A12**(4), p. 2572 (1994).
3. *Mesostructure of the photoluminescent porous silicon*. **F. Ruiz**, C. Vázquez-López, J. González-Hernández, David D. Allred, Romero-Paredes, R. Peña-Sierra, G. Torres-Delgado, *J. Vac. Sci. Technol.* **A12** (4) pp 2565-2571 (1994).
4. *Características Microestructurales del material compuesto Al/SiCp*. A. Manzano-Ramírez, A. Magallanes, E. Nava-Vázquez, C. Vázquez-López y **F. Ruiz**, Presentado en Composites '93, 22-24 septiembre 1993 Saltillo Coah. (Memorias en extenso con arbitraje).
5. *Characterization of carbon films microstructure by atomic force microscopy and Raman spectroscopy*. J.M. Yañez Limón, A. F. Ruiz, J. González-Hernández, C. Vázquez-López, E. López-Cruz, *J. Appl. Phys.* **76** (6), p. 3443 (1994).
6. *Topographic features of an Al/SiCp composite*, A. Manzano-Ramírez, A. Magallanes, E. Nava-Vázquez, C. Vázquez-López y **F. Ruiz**, *Scripta Metallurgica et Materialia*, **31** (10), p. 1371 (1994).
7. *Electrical conductivity percolation in the (CdTe)_{1-x}Te_x systems*. R. Ramírez-Bon, F.G. Espinoza-Beltrán, and M. Pedroza-Montero, **F. Ruiz** and J. González-Hernández, O. Zelaya-Angel and F. Sánchez-Sinencio. *Appl. Phys. Lett*, **65** (25), p. 3254 (1994).
8. *Low temperature cristallization of sputtered carbon films*, J.M. Yañez-Limón, **F. Ruiz** and J. González-Hernández, B.S. Chao and S.R. Ovshinsky. *J. Appl. Phys.* **78** (5), p. 875 (1995)
9. *Topographics characterization of barium-hexaferrite powders using AFM*, S. Palomares-Sánchez, S. Ponce-Castañeda, **F. Ruiz** and M. Mirabal-García, J.R. Martínez. Enviado a *Scripta Metallurgica et Materialia*.

CONTENIDO.

AGRADECIMIENTOS

PREFACIO

CONTENIDO

Capítulo I. INTRODUCCION.

1.1 Propósito de la investigación

1.2 Organización del trabajo

Referencias Capítulo I.

Capítulo II. SILICIO POROSO.

2.1 Introducción.

2.2 Procedimientos experimentales

2.2.1 *Formación de películas*

2.2.2 Mediciones de fuerza atómica

2.2.3 Espectroscopía Raman

2.2.4 Fotoluminiscencia

2,3 Resultados

2.4 Conclusiones

Figuras Capítulo II.

Referencias Capítulo II.

Capítulo III. Dióxido de silicio.

3.1 Introducción

3.2 Procedimientos experimentales

3.2.1 Preparación de películas

3.3 Resultados y discusiones

3.3.1 Mediciones de absorción infraroja

3.3.2 Mediciones de elipsometría

3.3.3 Mediciones de fuerza atómica

3.4 Conclusiones

Figuras Capítulo III.

Referencias Capítulo III.

Capítulo IV. PELÍCULAS DE CARBONO.

4.1 Introducción

4.2 Procedimientos experimentales

4.2.1 Preparación de muestras

4.2.2 Tratamientos térmicos y mediciones Auger.

4.3 Resultados Experimentales

4.3.1 Microscopía de fuerza atómica

4.3.2 Espectroscopía Raman

4.4 Discusión y resultados

Figuras Capítulo IV

Referencias Capítulo IV.

Capítulo IV. CONCLUSIONES.

5.1 Sumario.

5.2 Investigaciones a futuro.

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describe el propósito de esta investigación. Se hace una breve presentación de los antecedentes sobre el tema de estudio. La sección final describe la organización del trabajo.

1.1 Propósito de la investigación.

Las películas delgadas y recubrimientos de varios tipos han venido incrementado su aplicación y demanda en la tecnología moderna. Aunque hasta hace poco tiempo la aplicación más importante de las películas delgadas se había dado en el campo de la microelectrónica, a la fecha existen numerosas y crecientes aplicaciones dependiendo de sus propiedades. Estas pueden ser: películas superconductoras de alta T_c , películas de diamante, películas magnéticas para grabación de información, super-redes, grabación óptica, óptica-electrónica, recubrimientos decorativos, resistivos e inteligentes. Una de las principales características de las películas delgadas es que en principio, conservan la mayor parte de las propiedades del volumen [1]. Cabe hacer mención que en algunos casos las propiedades de las películas pueden ser diferentes a las del volumen.

Todas las propiedades de un material son determinadas por el número y tipo de átomos que lo forman, así como por su arreglo o disposición espacial (estructura). Se ha demostrado reiteradamente la relación que existe entre las propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas, y mecánicas y la nanoestructura del material que conforma a una película delgada. Algunas de las propiedades de dicho material, pueden ser relacionadas de manera directa, teórica y experimentalmente, con la composición química y la estructura cristalina. Por ejemplo, la clasificación de sólidos cristalinos en aislantes, semiconductores, y conductores, y la relación entre las propiedades térmicas y eléctricas, pueden ser explicadas satisfactoriamente en el marco de la teoría de bandas. Sin embargo algunas otras propiedades no pueden ser relacionadas de manera tan directa con algún modelo teórico y puede ser necesario adoptar un método o modelo empírico [2]. En general, es muy importante conocer la estructura de un material para poder entender sus propiedades físicas y químicas.

El orden estructural de las películas delgadas, varía en un rango muy amplio, casi tan amplio como el que se encuentra en los materiales en volumen. Este orden estructural puede ser de unos cuantos Angstroms como es el caso de las películas amorfas, o de centímetros para películas cristalinas de alta calidad. Para la caracterización estructural de una película se requiere saber el tamaño del cristal que constituye dicha película, su orientación, rugosidad superficial, y el estado de los esfuerzos internos. En el caso de películas cristalinas de alta calidad; ej. las películas semiconductoras es muy importante saber el grado de perfección del cristal en detalle [3].

Para la caracterización de los volúmenes tan pequeños de material, que constituyen a una película delgada, se requiere de técnicas de caracterización de alta resolución. Aunque el uso de estas técnicas, casi siempre es costoso, su aplicación es vital para el desarrollo del conocimiento de las propiedades del material. Existen un gran número de técnicas para la caracterización de películas delgadas, algunas de ellas son modificaciones de técnicas que se emplean en la caracterización de materiales en volumen y otras han surgido especialmente para el estudio de películas delgadas. La información que pueden proveer dichas técnicas, permite conocer: espesor, morfología, estructura, y composición de las películas delgadas.

En cuanto a la información estructural, son varios niveles los que son de interés en la investigación científica y tecnológica de las películas delgadas. De estos niveles de información estructural se pueden mencionar los siguientes: 1) topografía y morfología superficial, 2) forma y tamaño de grano, 3) existencia de compuestos, 4) presencia de defectos, y 5) regiones interfaciales.

Estos niveles de información, topografía y morfología superficial, son muy importante en la caracterización de algunas de las películas delgadas. Para muchas de las aplicaciones de las películas delgadas los procesos involucrados en dicha aplicación dependen fuertemente de la topografía de la superficie [3,4]. Ejemplo de esto, son las películas con aplicación en semiconductores donde la rugosidad superficial, que se relaciona con la topografía de la superficie, puede afectar la reflectividad y la adheribilidad de la superficie de las muestras. [4,7]

Una de las técnicas más novedosas que han demostrado ser de gran utilidad en la caracterización de la topografía y morfología superficial de películas delgadas es la Microscopía de Fuerza Atómica (MFA); dicha técnica, es una derivación de la Microscopía de Tunelamiento [8]. La microscopía de fuerza atómica, a diferencia de la de tunelamiento, permite caracterizar la topografía de la superficie, de muestras eléctricamente aislantes, semiconductoras, y

conductoras. La belleza de la MFA radica en su capacidad de producir imágenes tridimensionales (en algunos casos con resolución atómica) y mediciones superficiales de una gran variedad de películas. En el área de semiconductores, el MFA, ha surgido como una útil herramienta para caracterizar películas semiconductoras. La MFA se utiliza para caracterizar estructuras planares y para optimizar procesos de limpieza y decapado (etching). Otras aplicaciones en esta área incluyen determinación y análisis de tamaño de grano en metales, determinación de medidas críticas en las direcciones X, Y, y Z [9].

En este trabajo se presenta un estudio sistemático de la nanoestructura de algunos tipos de películas delgadas. Las películas analizadas en este trabajo se seleccionaron entre aquellas que tienen aplicaciones en el área de la industria de los semiconductores; dichas películas fueron :

- Películas de silicio poroso, formadas electroquímicamente.
- Películas de dióxido de silicio formadas por técnicas de deposición química, oxidación térmica, descomposición por plasma, y evaporación por haz de electrones.
- Películas de carbono crecidas por descarga incandescente y pulverización catódica.

De las películas estudiadas en este trabajo, las de silicio poroso, tiene, por el momento, un interés puramente científico (aún que, por sus potenciales aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, son de un interés tecnológico muy grande); las películas de dióxido de silicio y carbono tiene, a la fecha, aplicaciones tecnológicas muy importantes.

La caracterización de la nanoestructura de las muestras que se seleccionaron en este estudio, se realizó principalmente por MFA, y los resultados que se obtuvieron se complementaron y correlacionaron con los obtenidos con otras técnicas de medición conocidas. Estas técnicas se utilizan de manera rutinaria en la caracterización de películas delgadas. Dentro de las técnicas que se utilizaron se pueden mencionar: Espectroscopía Raman, Absorción Infrarroja, Fotoluminiscencia, y Elipsometría.

1.2 Organización de este trabajo.

Este capítulo se presentó una introducción a esta investigación. Los capítulos 2, 3, y 4 describen de manera individual los estudios que se realizaron

sobre, silicio poroso, dióxido de silicio, y películas de carbón, respectivamente. Cada uno de estos capítulos incluye una introducción específica para cada uno de los temas a tratar y conclusiones particulares de es tema. El capítulo 5 concluye esta disertación con un sumario y discusión general sobre los resultados obtenidos, así como futuras direcciones de investigación.

CAPITULO II

SILICIO POROSO.

2.1 Introducción

El silicio es uno de los materiales dominantes en la industria microelectrónica y por esto es uno de los más estudiado. Sin embargo su ineficiencia para emitir luz ha sido bien documentada. Para que un semiconductor emita luz es necesario *i)* producir una alta concentración de pares electrón-hueco; existen varias maneras para producir esto, por ejemplo excitación óptica (fotoluminiscencia) o excitación eléctrica (electrolumiscencia) y *ii)* que la pérdida de energía de los portadores se realice mediante un proceso radiativo. En un semiconductor intrínseco y libre de defectos la eficiencia de los procesos radiativos es determinada por su estructura de bandas, en particular si el máximo de la banda de valencia coincide con el mínimo de la banda de conducción, se dice que es una estructura de bandas directa y como consecuencia de esto dominan los procesos de recombinación radiativos. (ej. GaAs banda directa). Por otro lado si el máximo de la banda de valencia no coincide con el mínimo de la banda de conducción se dice que es una estructura de bandas indirecta, en este tipo de estructuras dominan los procesos de recombinación no radiativos; para mayores detalles ver Ref. [1]. El silicio cuenta con una estructura de bandas indirecta y por lo tanto dominan en él, los procesos de recombinación no-radiativos, y su emisión es muy poco eficiente. A pesar de esto, por décadas se ha buscado un dispositivo semiconductor basado en silicio capaz de emitir luz en forma eficiente. Tal dispositivo permitiría diseñar circuitos optoelectrónicos basados completamente en silicio y lo cual vendría a revolucionar la tecnología de alta integración.

En 1990 Canham [2] reportó luminiscencia en el rango visible proveniente de silicio poroso, esta observación dio como origen una cantidad considerable de trabajo, desde esa fecha a la actualidad, y un gran interés en el silicio poroso (SP) por su posible aplicación como un material para dispositivos optoelectrónicos [3-4].

El silicio poroso (SP) no es un material nuevo, fue reportado por primera vez en 1956 por Uhlir [5] durante el electropulido de silicio en una solución acuosa de ácido fluorhídrico. La manera de preparar SP es bastante sencilla, se utiliza una pequeña celda electrolítica, donde una oblea de silicio se coloca como

ánodo y como contraelectrodo o cátodo puede utilizarse un material poco reactivo como carbón o platino; como electrolito se utiliza una solución de agua, ácido fluorhídrico, y etanol. Al aplicar una densidad de corriente entre los electrodos, se forma un arreglo de poros en la superficie del silicio que se propagan hacia el interior del volumen del cristal de una manera notoriamente auto-organizada. El principal interés del SP en aquellas fechas fue como una técnica de aislamiento para circuitos integrados basados en silicio; debido a su rápida oxidación, que permite la formación de capas dieléctricas aislantes

Como ya se mencionó, la formación de SP no es nada nuevo; sin embargo, aún no se entiende bien el porqué la disolución del silicio ocurre de manera preferencial en las puntas de los poros y no de manera uniforme sobre toda la superficie del silicio. A la fecha, a pesar de ser un material ampliamente estudiado, todavía no son claros los mecanismos básicos de formación y específicamente la relación que existe entre los parámetros de formación y los aspectos morfológicos creados en el silicio bajo variaciones de las condiciones experimentales como potencial, iluminación y concentración de HF. Existen por lo menos cinco teorías que tratan de explicar los mecanismos de formación del silicio poroso, de los aspectos más importantes a citar en estas teorías se pueden mencionar los siguientes:

- La pasivación de paredes por silicatos no-solubles facilitan la disolución preferencial del silicio y permiten la formación de los poros [6].
- De manera similar a la formación de aluminio poroso, se forma una pequeña capa de óxido en el extremo del poro que da como resultado el reforzamiento de el campo eléctrico en la punta del poro facilitando el flujo de especies electroactivas [7].
- Formación de una zona de ausencia de carga que permite controlar la densidad del campo eléctrico [8,9].
- Difusión limitada de las especies electroactivas [10].
- Modelo cuántico que explica la formación de poros en base a un incremento en el ancho de banda debido al confinamiento cuántico de las cargas involucradas [2,11].

Aún cuando no hay nada claro en cuanto a la química de disolución del silicio; para la formación del SP, es claro que el silicio es virtualmente inerte a los ataques de ácido fluorhídrico en condiciones de valores bajos de pH ($-\log_{10}(H^+)$) y que se requiere de un potencial u otro mecanismo, para proveer cargas positivas

para iniciar una disolución, ya sea para electropulido o formación de poros. Esto significa, que, para materiales tipo-n ocurre una disolución significativa si existe un mecanismo de generación de hoyos (ej. iluminación). Ya sea electropulido o formación de poros el producto final para el silicio disuelto es H_2SiF_6 , que aparece en forma ionizada en el electrolito.

Los modelos de formación de silicio poroso más aceptados son los propuestos por Beale y colaboradores [9] y por Lehmann y Gosele [11]. En ambos se proponen el siguiente esquema: para la formación de silicio poroso, es esencial que los enlaces sueltos de la superficie del silicio estén saturados por hidrógenos (H), bajo estas condiciones el silicio es inerte a los átomos de flúor, que son los principales agentes de disolución. Estos átomos de flúor se encuentran ionizados negativamente (F^-) y requieren de la captura de un hueco, para substituir al H y proporcionar un enlace Si-F neutro. La polarización del enlace Si-F, favorece la sustitución de otro enlace Si-H, con la consecuente inyección de un electrón, que proviene del F^- . Finalmente, mediante dos moléculas de HF se realiza la separación de un átomo de Si, quedando como producto final de la disolución H_2SiF_6 ; por lo tanto, para la disolución de un átomo de silicio es necesario la presencia de un hueco. La "terminación" de la superficie del silicio oscila entre hidrógeno y flúor, por cada par electrón-hueco. Lo más importante de este esquema es el hecho de que la disolución del silicio queda limitada por la concentración de portadores positivos (huecos).

Los dos modelos explican la formación de poros, producto de la disolución, en términos de la presencia de zonas de agotamiento (decremento de la concentración de huecos) en las paredes de los poros. Beale y colaboradores, explican esta zona con base a las propiedades semiconductoras del silicio. En tanto que, Lehmann y colaboradores, explican la zona de agotamiento de la siguiente manera: el confinamiento espacial a que se ven sometidos los portadores da como consecuencia un ensanchamiento de la banda prohibida, este incremento en la banda, reduce la movilidad de los portadores (huecos) y por lo tanto su concentración.

En cuanto a los modelos que permitan explicar la emisión en el visible del SP podemos mencionar que existen diferentes interpretaciones que pueden agruparse en tres grandes grupos:

- Confinamiento cuántico en nanoestructuras: se ha propuesto que el confinamiento podría llevarse mediante hilos y/o nanocristales de silicio [2]. Estudios estructurales de silicio poroso han mostrado la existencia de estructuras de escala nanométrica [12 y 13].

- **Agentes moleculares:** este modelo asocia la fotoluminiscencia a transiciones internas de compuestos químicos formados en las paredes de los poros. Estos compuestos pueden ser cadenas de poli-silanos, moléculas de SiH_x , o siloxanos [14, 15].
- **Estados superficiales:** existen considerables evidencias de que el incremento en la densidad de enlaces libres en el silicio poroso debido, por ejemplo, a la desabsorción de hidrógeno u oxidación a bajas temperaturas, induce un decremento en la intensidad de la fotoluminiscencia [16].

Es claro observar que independientemente del modelo que permita explicar la emisión en el SP, la estructura de la capa del silicio atacado es la responsable directa de la luminiscencia. De lo publicado sobre este tema se encuentra que los detalles morfológicos de la estructura y las características luminiscentes del SP pueden variar en un rango de valores sorprendentemente amplio.

Por lo mencionado en el párrafo anterior, es muy importante entender la correlación que existe entre la luminiscencia, la micro, la meso, y la nanoestructura de la capa de silicio poroso. Esta discusión ha sido enfocada principalmente sobre la responsabilidad del confinamiento cuántico en la emisión del SP. Varios autores habían reportado con anterioridad fotoluminiscencia en micropartículas y electroluminiscencia de películas de dióxido de silicio conteniendo "islas" nanométricas de silicio[17]. Estos autores proponen que la emisión, que observan en sus muestras, provienen de las micropartículas y asumen que dicha emisión es consecuencia del confinamiento cuántico a que se ven sometidos los portadores.

La teoría cuántica nos permite obtener el esquema de energía de la materia, resolviendo para esto la ecuación de Schrödinger. Como primer paso, se emplea la aproximación de un solo cuerpo, en la cual se toma en cuenta una sola partícula. Cuando esta partícula se ve sometida a un potencial constante, el estado de la partícula es especificado por el vector de onda \mathbf{k} , y la partícula puede tener cualquier energía cinética positiva (valores continuos). Cuando la región espacial en la que se puede mover la partícula, es limitada (confinamiento), la energía de la partícula llega a ser discreta y su valor es inversamente proporcional al cuadrado de las tamaño del espacio en el que se mueve la partícula (espacio de confinamiento). Esto se conoce como efecto de confinamiento cuántico.

Canham propuso por primera vez el modelo cuántico, que a la fecha es el más aceptado, para explicar la luminiscencia en el SP. El propone que la formación de poros en el silicio, cuando el grado de porosidad es muy grande, da

origen a nanoestructuras (nanoalambres) con diámetros característicos del orden de 1-5 nm. Y es en estas regiones donde se lleva a cabo la luminiscencia. Este modelo esgrime que el confinamiento espacial a que se ven sometidos los portadores, da como resultado un ensanchamiento de la separación entre las bandas de energía y presumiblemente, un nuevo restructuramiento de las mismas, de manera tal que, se faciliten las transiciones directas (radiativas).

Se han reportado diferentes resultados, basados en cálculos teóricos, sobre el incremento de el ancho de banda prohibida, utilizando para ello distintos modelos o aproximaciones para calcular la estructura electrónica del SP [17-19]. La figura 2.1, muestra los valores de la energía de la banda prohibida en función del tamaño del cristal, estos valores fueron reportados por Proot y colaboradores. Ellos suponen pequeños cristales de forma esférica, 2048 átomos y utilizan el método de combinación lineal de orbitales atómicos [19]. Otros autores reportan resultados similares utilizando diferentes formas (ej. alambres) de los pequeños cristales y diferentes métodos para evaluar la estructura electrónica del SP.

De acuerdo a resultados publicados de microscopía de transmisión de electrones (MTE) [12] y dispersión Raman [13] se presenta evidencia sobre aspectos estructurales de dimensiones del orden de nanómetros, en muestras de SP con luminiscencia; sin embargo, cabe aclarar que ninguno de los resultados ha permitido establecer una correlación directa entre el tamaño de partícula estimado por microscopía y el espectro de luminiscencia.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de la mesoestructura de SP, mediante microscopía de barrido por electrones (MBE), microscopía de fuerza atómica (MFA), y dispersión Raman en muestras luminiscentes. Estas observaciones pueden proveer de una prueba sólida a algunos de los modelos que pretenden explicar el origen de la emisión de luz en todas las muestras donde ésta ha sido observada.

2.2 Procedimientos experimentales.

2.2.1 Formación de películas.

Como se ha mencionado, el silicio poroso se forma a partir de obleas de silicio monocristalino colocado en una celda electrolítica como la mostrada en la figura 2.2. El silicio es uno de los electrodos (ánodo) y el cátodo es una laminilla de platino, el electrolito es una solución de ácido fluohídrico (HF), agua y alcohol etílico en proporciones que pueden variar (ej., 1:1:0, 1:1:2, 1:1:3 etc.). La disolución se inicia al aplicar un densidad de corriente constante. Para la formación de las películas de silicio poroso que se usaron en este trabajo, se

utilizaron soluciones electrolíticas de ácido fluorhídrico, agua y alcohol etílico en diferentes proporciones volumétricas. Se anodizaron obleas de silicio de diferente tipo (p y n), orientación cristalográfica y resistividad. Los resultados que aquí se reportan corresponden a muestras tipo p, orientadas en la dirección (001) y con una resistividad de 1-2 ohms/cm y fueron preparadas de acuerdo a los siguientes densidades de corriente: 1) 1 mA cm², 2) 5 mA cm², 3) 25 mA cm², y 4) 40 mA cm². Para estas cuatro muestras el tiempo de anodización se mantuvo constante durante 15 minutos; la solución electrolítica fue HF:H₂O:etanol en proporción volumétrica 1:1:3 respectivamente, el ataque se llevó a cabo a temperatura ambiente.

2.2.2 Mediciones de Fuerza Atómica:

La microscopía de fuerza atómica ha demostrado ser una herramienta muy poderosa para la caracterización de aspectos morfológicos de superficies de semiconductores y otros materiales. La belleza del MFA radica en la habilidad de producir imágenes tridimensionales, con resolución atómica de una variedad de películas. El MFA puede operar en ambiente -aire- y no requiere preparación especial de las muestras a observar.

2.2.3 Espectroscopía Raman:

La espectroscopía Raman es una técnica muy útil para la caracterización estructural de materiales en combinación con técnicas tales como el microscopio de transmisión de electrones, o como en este trabajo, MFA. Para materiales cristalinos ideales, en la dispersión Raman de primer orden sólo participan los fonones del centro de la zona de Brillouin, obedeciendo la conservación del momento, ej. $q=0$. En la dispersión Raman para un material con estructura cristalina como el diamante o la zincblenda, la línea Raman tiene la forma de una Lorenciana con un ancho de línea intrínseco de $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$, a temperatura ambiente. Varios autores han reportado [20-22] que alteraciones en la simetría translacional debido a efectos de tamaño como son: policristalinidad, defectos y vacancias ocasionan una disminución en la longitud de difusión del fonón. Esta disminución en la longitud de difusión del fonón, conlleva una modificación en la forma de la línea de Raman. Esta línea, que para un cristal ideal es una Lorenciana simétrica, sufre un ensanchamiento asimétrico (cargado hacia bajas frecuencias) y un corrimiento del máximo de la banda también hacia bajas frecuencia; por lo tanto, de las modificaciones en la forma de la línea Raman (asimetría y variaciones en la posición del máximo) se puede determinar la longitud L , que representa la trayectoria libre media del fonón y que esta directamente relacionada con la distancia entre defectos o los límites de grano (tamaño de partícula). De la figura 2.3 tomada de la Ref. 21 podemos observar como determinar el tamaño de

partícula dado el anchura media $\Gamma(\Gamma_a + \Gamma_b)$ y la simetría (Γ_a/Γ_b), donde Γ_a y Γ_b son los anchos medios correspondientes a baja y alta frecuencia. Principios de esta técnica y mayores detalles se pueden encontrar en la Ref. 23.

2.2.4 Fotoluminiscencia.

Los espectros de fotoluminiscencia (FL) del silicio poroso se tomaron a temperatura ambiente. Las muestras se irradiaron con una línea de excitación de 488 nm proveniente de un láser de Argón de 10 mW (marca UNIPHASE). La frecuencia de chopper fue 150 Hz, la emisión de las muestras se dispersó con un monocromador Sciencetech mod. 9040, que tiene un camino óptico de 50 cm.

2.3 Resultados

La figura 2.4 muestra los espectros de FL de las muestras 1, 2, 3, y 4. Los espectros fueron tomados en condiciones similares. Se puede apreciar que la muestra con corriente de anodización de 1 mA/cm^2 , muestra no. 1, no tiene emisión significativa de FL. En las muestras 2, 3, y 4; se observó una fuerte emisión en el visible en la parte roja del espectro con máximos en: 1.88, 2.0, y 1.99 eV, respectivamente y con un ancho medio de 0.8 eV para todos los espectros. Puede observarse claramente en esta figura, un corrimiento hacia altas energías en la posición de la banda de emisión conforme se incrementa la corriente de anodización. Utilizando muestras preparadas por otros grupos, se corroboró que la intensidad de la emisión en nuestras muestras es comparable a lo observada en muestras de emisión eficiente.

La figura 2.5 a) y 2.5 b) muestran imágenes obtenidas, mediante microscopía de barrido por electrones de la sección transversal de las muestras 1, 2, 3, y 4 después de clivarlas. La muestra 1 se caracteriza por la formación de macroporos que se desarrollan perpendiculares a la superficie. Estos poros poseen dimensiones laterales del orden de la tercera parte de una micra. Para corrientes de anodización pequeñas 1 mA/cm^2 , no es posible definir la capa de silicio poroso. Una característica de las muestras 2, 3, y 4 por otro lado, es la presencia de la interface silicio poroso/silicio bien definida que delinea el frente de anodización. De estas microfotografías uno puede estimar el espesor de la capa de silicio poroso que es de 0.5, 0.8, 1.3, y 1.8 respectivamente para las muestras 1, 2, 3, y 4 respectivamente. Se pudo observar que existen diferencias cualitativas muy notables en la microestructura del silicio poroso preparado por otros grupos bajo condiciones similares. Imágenes obtenidas con microscopía de transmisión de electrones [29], reportadas en la literatura, muestran en algunos casos una estructura columnar donde el diámetro de las columnas es del orden de una micra. Las microfotografías obtenidas de nuestras muestras proveen

evidencia de una mesoestructura similar a la previamente reportada; esto es, una estructura altamente porosa.

La figura 2.6 muestra los datos de las mediciones Raman para la capa porosa en las muestras 1, 2, 3, y 4. Para efecto de comparación, se muestra el espectro de una muestra de silicio sin ataque (espectro inferior). Estos datos indican un corrimiento gradual hacia menores energías en la posición del máximo, así como un incremento asimétrico en el ancho medio, conforme se incrementa la corriente de anodización. Como se mencionó en párrafos anteriores, modificaciones en la forma y la posición de la línea Raman nos permiten obtener información sobre la microestructura en diversos materiales. En particular para el silicio existe un modelo teórico basado en el confinamiento fonónico que permite la estimación del tamaño promedio de partícula [21], de acuerdo a la posición del máximo, el ancho medio, y la asimetría de la línea Raman. En el espectro de la muestra 1, se observa que el espectro Raman es básicamente indistinguible del de la muestra no atacada (silicio cristalino). Las posiciones de los máximos de los espectros de las muestras 2, 3, y 4 están en 512.3 , 520.7 y 520.4 cm^{-1} , con asimetrías de 1, 1, y 1.2 respectivamente. La muestra de referencia presenta una línea Raman simétrica, cuya posición y ancho medio son 522 y 3.4 cm^{-1} , respectivamente. De acuerdo al modelo de la Ref. 21, en nuestras muestras, el tamaño promedio tamaño de partícula, inferido de los mediciones Raman, fueron >10 , ~ 11 , y $\sim 9 \text{ nm}$ para las muestras 2, 3, y 4 respectivamente. Ha sido mostrado anteriormente que la espectroscopía Raman es sensible a la forma de la partícula, ej. puede diferenciar partículas esféricas de cilíndricas, esto se debe básicamente a que el confinamiento fonónico tiene diferente dimensionalidad; nuestros resultados indican que la forma de las partículas en nuestras muestras son esféricas y no cilíndricas. Resultados similares a los encontrados en este trabajo han sido publicados con anterioridad [24-26]. En cuanto a los resultados de FL, los picos en los espectros de FL de nuestras muestras, son mucho más estrechos y con menos corrimientos respecto al pico del espectro correspondiente al silicio monocristalino. Los resultados que hemos obtenido, indican nanocristales de mayor tamaño que los reportados por otros autores. Otros grupos, utilizando espectroscopía Raman para determinar el tamaño promedio de las nanoestructuras en muestras de silicio poroso, en general, han encontrado valores que generalmente están en el rango de $2\text{-}4 \text{ nm}$, que son considerablemente menores de lo que nosotros observamos. Además, en algunos casos han observado contribuciones en la línea Raman correspondientes a un componente amorfo de lo cual no existe evidencia en nuestro caso. Es claro que no tenemos manera de interpretar los resultados Raman obtenidos para hacerlos compatibles con los que han obtenido otros grupos. De los espectros Raman, obtenidos para nuestras muestras, podemos mencionar lo siguiente: la longitud L , que como se mencionó anteriormente representa la trayectoria libre media del

fonón, se puede asociar al tamaño de partícula, y por lo tanto los valores inferidos de la forma de la línea Raman corresponden directamente al tamaño de partícula; por otro lado, la longitud L se puede asociar a la distancia media entre defectos. Esto último tiene como consecuencia que el tamaño de grano tiene que ser mayor a los valores que se mencionan; en este caso, mayor que 10 nm.

Hay otros estudios que muestran que las estructuras de aproximadamente 100 nm pueden ser dominantes, o al menos, juegan un papel importante en la nanoestructura de algunas muestras de SP. Resultados obtenidos con microscopía de tunelamiento [27] muestran que el tamaño promedio de las columnas en muestras luminiscentes clivadas es del orden de 10 nm, en concordancia con nuestros resultados. Para los resultados reportados en la Ref. 28 Fig. 4, cabe hacer notar que el diámetro promedio de la armazón que contiene a la estructura dominante de tipo coral es 10 nm. El hecho de que el tamaño de partícula observado en éste y otros estudios sea considerablemente mayor que el que predice el modelo de confinamiento cuántico, aunado al hecho de que para las muestras de este trabajo no existe evidencia alguna de una componente amorfa, permitiría una prueba muy significativa para los modelos que tratan de explicar la alta eficiencia de FL en SP en todos los tipos de muestras donde se ha observado.

La figuras 2.7 y 2.8 muestran las imágenes obtenidas mediante MFA de las muestras estudiadas (a dos diferentes escalas). Estas imágenes corresponden a una área de barrido de 2.0 micras para la figura 2.7 y 0.5 micras para la figura 2.8. De estas figuras es posible inferir un comportamiento fractal en la morfología de la superficie, de acuerdo con observaciones similares reportadas en la Ref. 2. La máxima escala vertical requerida para mostrar la altura cresta-a-valle decrece conforme decrece el área de barrido, llegando a ser 20 y 40 nm en las figuras 2.7 y 2.8, respectivamente. Es posible observar, en cada imagen como la superficie parece estar formada por partículas esféricas de varios diámetros. Es necesario aclarar que en las figuras mostradas hay una razón de aspecto (relación alto/ancho) bastante notoria entre las escalas horizontales y la vertical.

La figura 2.9 muestra imágenes de MFA de la sección transversal de las muestras 2, 3 y 4 después de que fueron clivadas. En la parte baja de cada una de las imágenes la superficie es bastante lisa. Esta superficie corresponde a la parte no atacada del silicio. En la parte de arriba, es posible observar la porción atacada -silicio poroso-. La frontera entre el silicio atacado y el no atacado tiene un comportamiento de zigzag. La estructura de la parte atacada del silicio presenta una vista parecida a montañas y colinas separadas por valles. Es muy notorio que esta morfología difiere en muy poco a la estructura que uno observa en la superficie superior. Es posible apreciar que las dimensiones cresta-a-valle

se incrementa conforme nos alejamos de la interface silicio/silicio poroso como se muestra en la figura 2.9. Esta observación se cuantificó como lo muestra la figura 2.10 la cual representa perfiles topográficos en la zona de silicio poroso paralelos a la interface silicio/silicio poroso. El espaciamiento entre perfiles se tomó a intervalos iguales de aproximadamente 300 nm. Se encontró que para los primeros 300 nm, arriba de la interface, el valor de la rugosidad se eleva considerablemente para después permanecer esencialmente constante a través de toda la capa de silicio poroso; el espectro de potencia -no mostrado aquí- es esencialmente el mismo para todos los perfiles.

Las imágenes de los barridos tomados en la superficie normal del SP con áreas de $100 \times 100 \text{ nm}^2$ evidencian detalles de menos de 100 nm, en algunos casos tan pequeños como 20 nm; sin embargo, estos detalles se encontraron solo en ciertas áreas del SP y se estimó que no podrían ser representativos de la superficie del SP. Se esperaba encontrar en la estructura de la superficie, de acuerdo con el comportamiento fractal observado a escalas mayores y de los resultados de las mediciones Raman, detalles de escala menor a los que se observan en las figuras 2.7 y 2.8. Es posible también que las partículas cuyo tamaño se infiere por dispersión Raman formen aglomerados y presenten una estructura superficial tal que no puedan ser fácilmente detectadas por MFA. El MFA en ambiente, como el que se utilizó para este trabajo, permite obtener resolución atómica en superficies bajo ciertas condiciones, por ejemplo: valores de rugosidad bajos o sea superficies muy lisas, inertes o aquellas en las que sea posible producir superficies "frescas" y que permanezcan inertes al menos durante el tiempo de medición. Si la superficie es muy rugosa y tiene una microtopografía muy accidentada detalles menores a 20 nm son difíciles de resolver debido al tamaño finito de la punta de medición.

Es claro que la disolución del silicio es preferencial y que la dirección de crecimiento de los poros debe llevar la dirección de las líneas del campo eléctrico; sin embargo, de la figura 2.9 no es inmediatamente evidente que la dirección de los poros sea necesariamente perpendicular a la superficie pues una observación detallada muestra evidencias de cierta anisotropía. Muchos de las cordilleras y los valles parecen estar encadenados y corren de manera vertical de la parte alta de la interface silicio/silicio poroso. Es claro que no son poros o columnas que corren en línea recta, de la superficie del SP hacia silicio no atacado, como frecuentemente han propuesto ciertos modelos. La ruta que siguen los poros observados en estas imágenes, es más bien sinuosa y/o retorcida y el ancho del poro no se mantiene uniforme, sino que disminuye conforme se acerca al silicio no atacado. Otra observación interesante, es que los valles son más anchos en la parte superior (cerca a la superficie normal) mientras que las colinas mantienen su tamaño más o menos constante, lo cual puede indicar que los poros son más

grande en el extremo de la superficie normal y se estrechan conforme se adentran la interface silicio poroso/silicio.

Las deducciones basadas en la observación de la estructura de las imágenes de las secciones transversales requieren, en general, una interpretación muy cuidadosa. Se tienen buenas razones para concluir que las muestras deberán clivar a lo largo de los puntos más débiles que se forman entre poro y poro Ref. 33. Sin embargo no hay manera de conocer de manera exacta como podría aparecer la otra cara de la muestra clivada. En algunos casos los que aparentan ser valles podrían haberse formado por el clivado de la muestra. Argumentos como el de suponer un mayor diámetro de poro puede ayudar a comprender este último hecho. Para aclarar esto observe que en la parte superior izquierda de la figura 2.9, muestra 4, hay un gran valle limitado por una "cordillera". Este valle podría haberse formado por el clivado o por la penetración de los poros en el material. Es casi imposible asegurar cual de los dos procesos es el responsable de la formación de este valle. Si se observa más detenidamente la figura, podemos concluir, como lo habíamos mencionado, que los valles son más anchos cerca de la superficie normal y se estrechan conforme avanzan en la muestra mientras la altura de las montañas o cordilleras permanecen más o menos constantes.

Podemos decir que la observación más notable sobre la figura 2.9 es que la estructura de la región porosa en su vista transversal es muy similar a la estructura de la superficie normal de las muestras. Esto sugiere que la estructura a escala mesoscópica, que es la escala que corresponde a los detalles que poseen dimensiones de varias décimas de nanómetros o mayores, es marcadamente isotópica y está compuesta principalmente de regiones esféricas que conforman agregados.

En la figura 2.11 se muestra una representación tridimensional de la mesoestructura de silicio poroso de la muestra 3 que se formó al combinar las imágenes obtenidas mediante microscopía de fuerza atómica de la estructura de la sección transversal y de la superficie normal. La parte inferior, que es la que se aprecia más suave en el cubo, corresponde a el silicio no atacado. La escala correspondiente a la sección transversal y a la superficie normal es la misma. Las escalas indicando las dimensiones de los detalles en la superficie normal y la sección transversal están dadas en nanómetros, pero solo se muestra, por claridad la de la superficie normal. Una imagen 3D como la que se muestra, no se había reportado hasta ahora y puede ser de extrema utilidad para corroborar o discriminar algunos de los actuales modelos de silicio poroso.

Debe notarse, por ejemplo, que en nuestras muestras no existe evidencia de una estructura fibrosa o hilos aislados corriendo perpendiculares a la superficie normal. Las muestras que se analizaron tienen una estructura con una apariencia más al azar, aunque, como se mencionó arriba los, agregados y los poros corren más o menos de arriba hacia abajo. Los cúmulos son del orden de 100 nm de diámetro y, por lo tanto, varias veces mayores que las columnas que han sido propuestas por el modelo de los alambres o hilos cuánticos. La formación de estos cúmulos parece estar asociada con la penetración de grandes mesoporos, los cuales percolan a través de la película, no siempre perpendiculares a la superficie normal. La presencia de estos cúmulos tiene importantes ramificaciones para nuestro entendimiento de las nanoestructuras del silicio poroso y para nuestro entendimiento del origen de la luminiscencia en el SP. Esto implica que los hilos cuánticos en estas muestras, si existen, pueden ser efectivamente más largos que anchos o sea con una razón de aspecto muy pronunciada, pero no siguen trayectorias perpendiculares a la superficie; más bien, la longitud promedio de las trayectorias puede ser no más que unos cientos de nanómetros, interrumpidos por poros. Si la estructura dominante de cúmulos esféricos, que se observó a escala mesoscópica, prevalece a escala nanoscópica, entonces se espera que la nanoestructura del SP que se estudió en este trabajo tenga una apariencia de tipo coral, una red abierta tridimensional o que podría ser terminada por una red de alambres al azar, como ha sido observado en algunos casos por MTE Ref. 28. Un comportamiento fractal ha sido propuesto tanto en los mecanismos de formación del SP como en la estructura del SP. Creemos que en base a los resultados obtenidos en este trabajo estos modelos deben ser tomados muy en cuenta.

2.4 Conclusiones.

Basados en los resultados de MFA y las imágenes compuestas que se presentan, este trabajo aporta pruebas suficientes para demostrar que en el silicio poroso fotoluminiscente de nuestro estudio, la mesoestructura tridimensional del material es dominada por regiones de agregados esféricos con dimensiones de ~100 nm y con un comportamiento fractal más que una estructura de fibras orientadas (alambres cuánticos). Esto se complementa con las mediciones de espectroscopia Raman que nos permite asegurar que no existen regiones con estructura amorfa y permiten estimar el tamaño promedio y forma de los nanocristalitos de Si. Se encontró que es posible tener muestras con FL eficiente, donde no existe evidencia de silicio amorfo o estructuras moleculares del tipo SiH_x y donde la forma dominante del Si son nanocristalitos de aproximadamente 10 nm de forma esférica en lugar de los extremadamente delgados alambres nanocuanticos requeridos por los modelos de confinamiento cuántico espacial. El tamaño de cristal que encontramos, no corresponde de acuerdo a los modelos de

confinamiento cuántico, (ver figura 2.1) a los incrementos de la banda prohibida que se encontraron en nuestras muestras; nosotros encontramos un tamaño de partícula mayor que el que predicen estos modelos. Se espera que las observaciones que arroja este trabajo, puedan ser útiles en la evaluación y/o la propuesta de nuevos modelos de los mecanismos de formación y la luminiscencia del silicio poroso. En particular se sugiere que: 1) los modelos fractales (alambres a azar) de la nanoestructura de algunos tipos de SP serían los más apropiados y que podría ser más útil considerar mecanismos de confinamiento de los portadores en los nanocristales como una combinación de localización espacial, potenciales eléctricos y/o químicos.

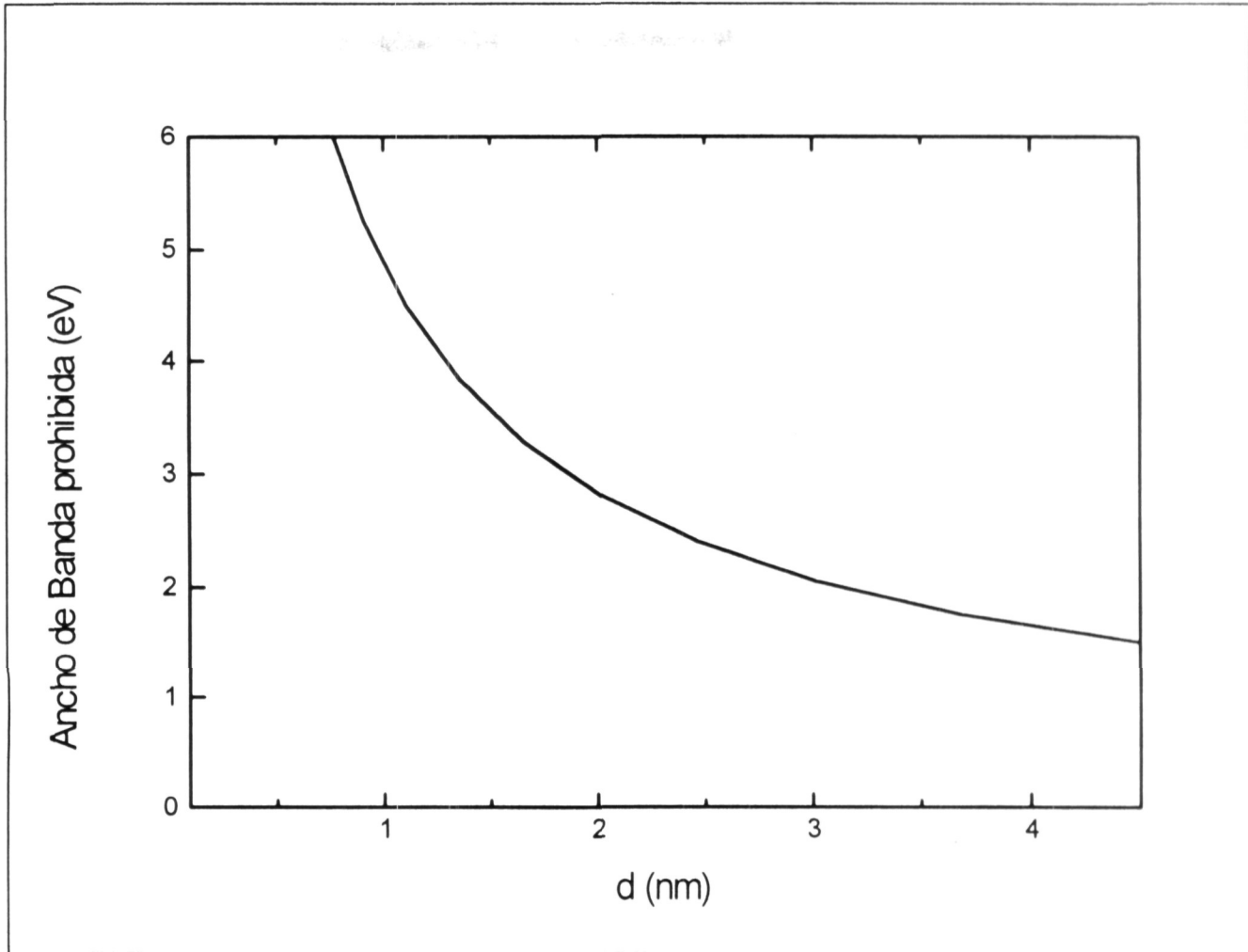


Figura 2.1 Energía del ancho de banda respecto al diámetro de la partícula. Tomada de la ref. 19.

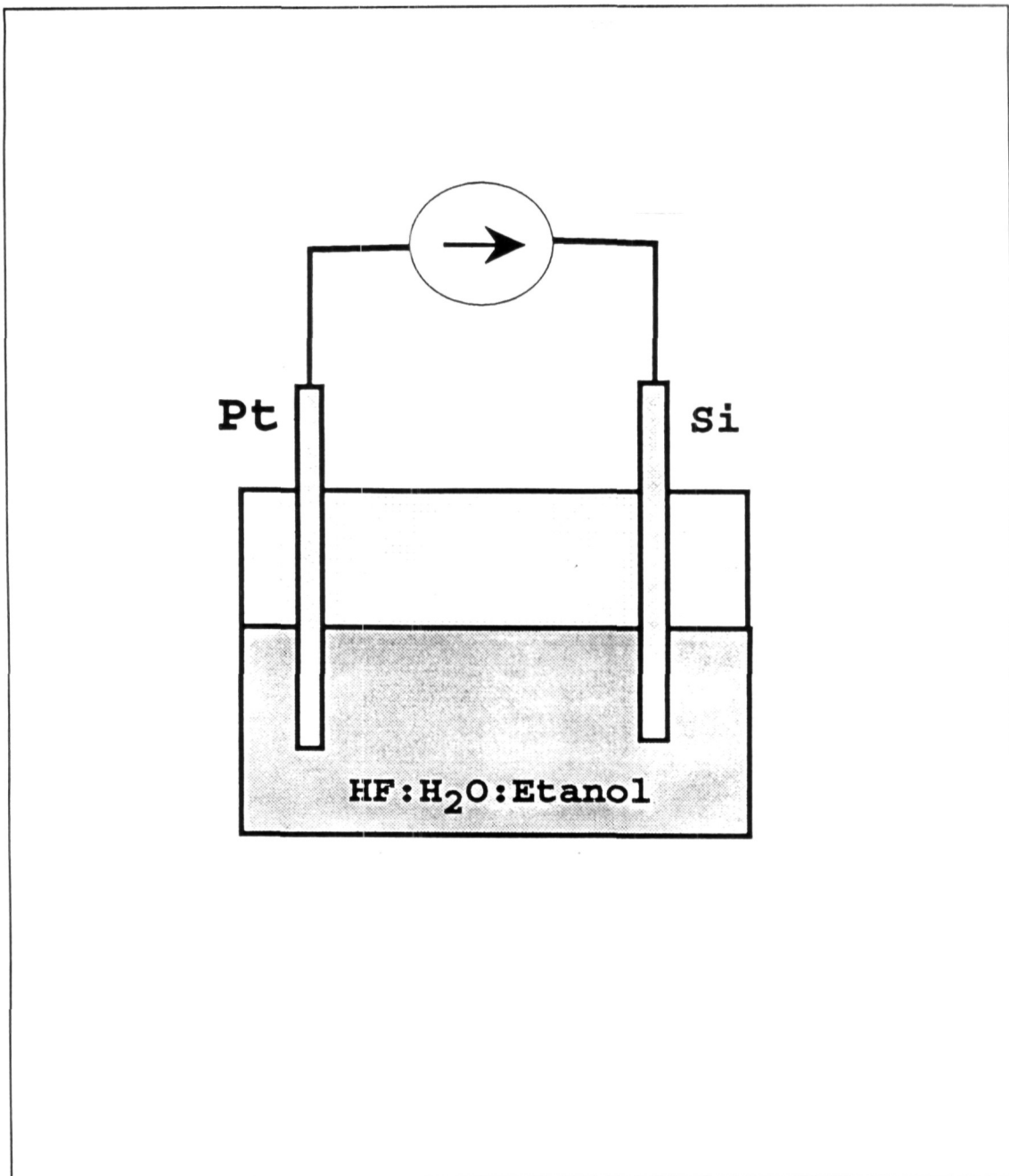


Figura 2.2 Celda Electroquímica para formar silicio poroso anódicamente.

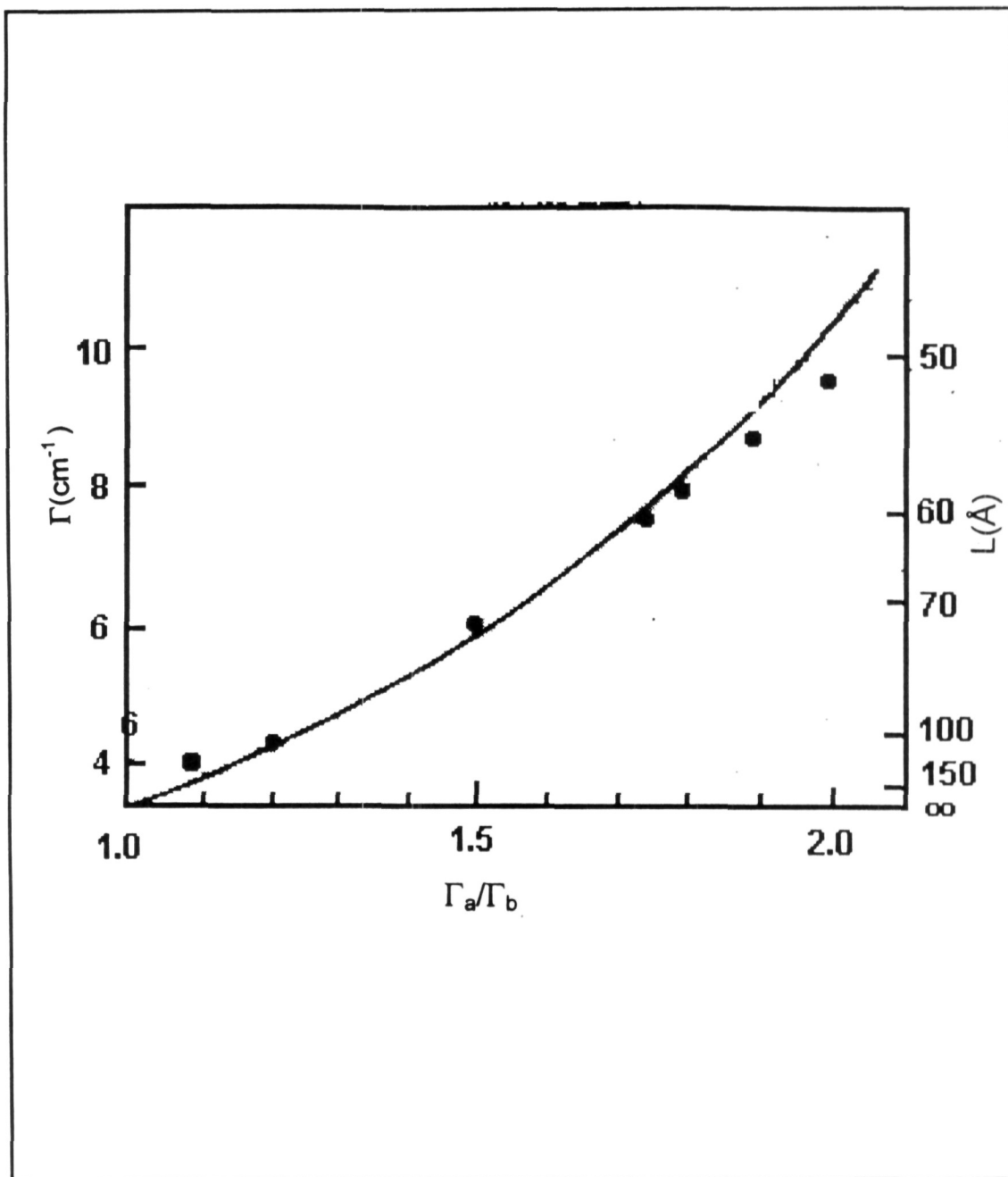


Figura 2.3 Relación entre el ancho de banda Γ , la asimetría de la línea Γ_a/Γ_b y el tamaño de la partícula para silicio monocristalino. Tomada de la Ref. 21.

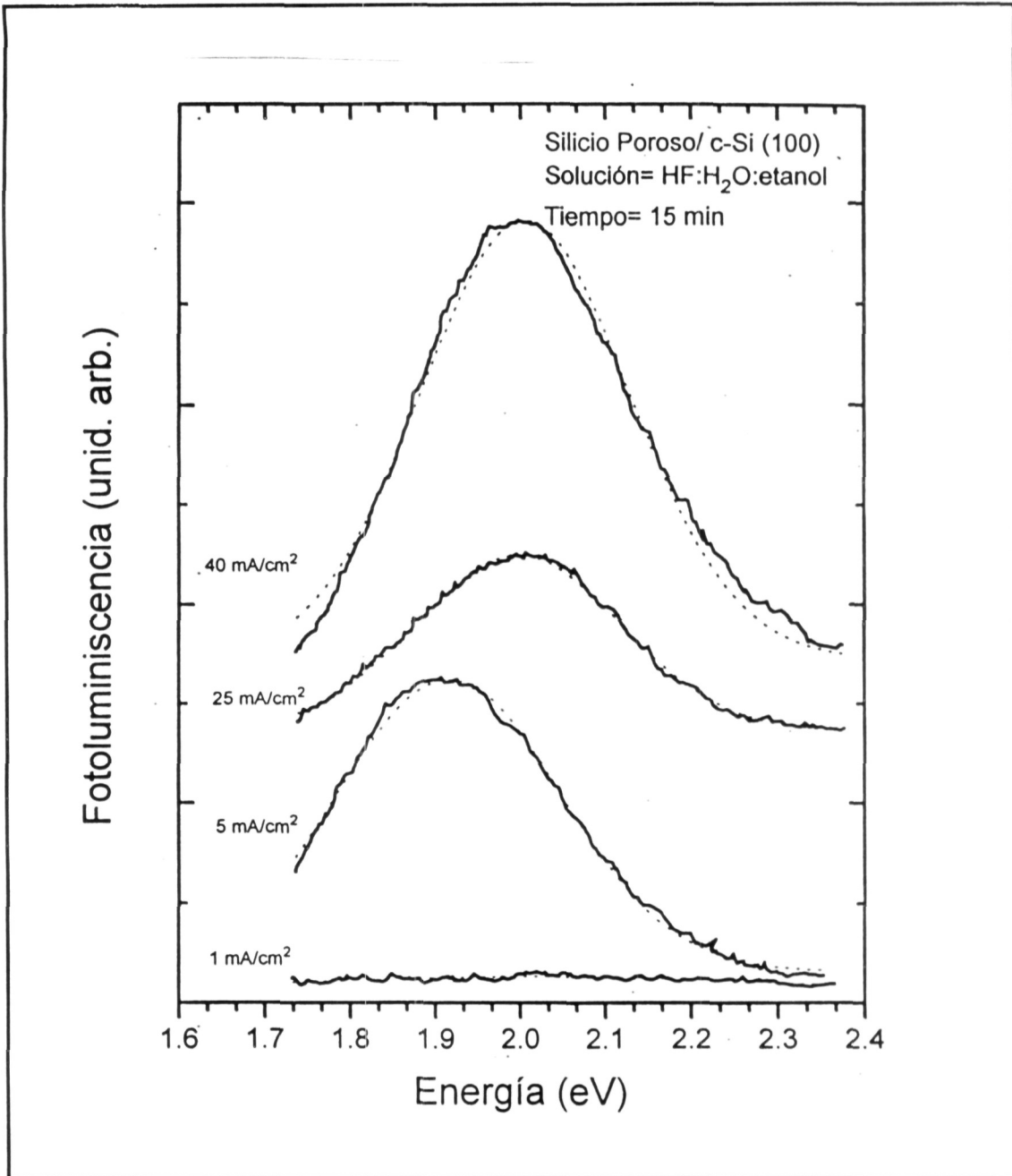


Figura 2.4 Espectros de fotoluminiscencia, a temperatura ambiente, de las muestras 1,2,3, y 4. La emisión que se observa está en la parte roja del espectro y se observa un corrimiento hacia altas energías conforme se incrementa la corriente de anodización.

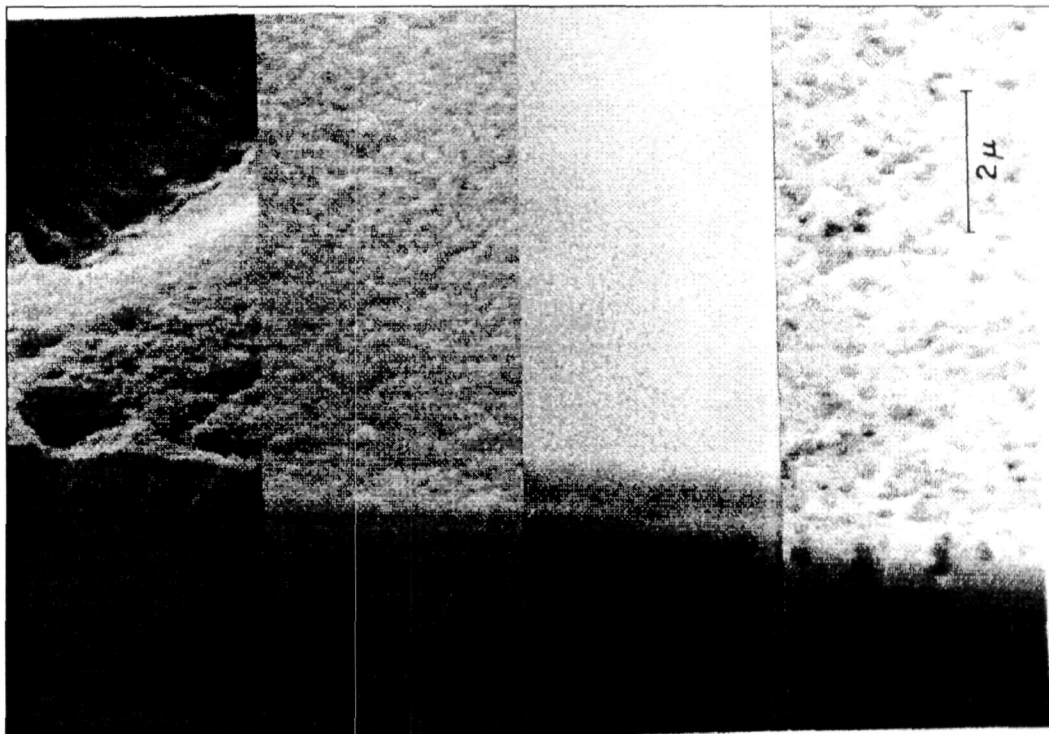
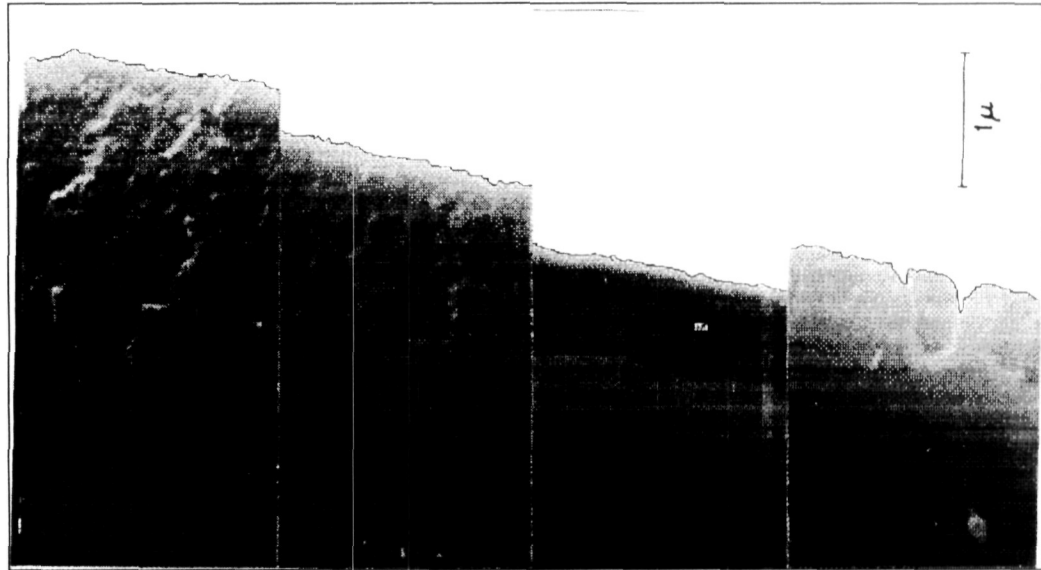
4) 40 mA/cm²3) 25 mA/cm²2) 5 mA/cm²1) 1 mA/cm²

Figura 2.5 Microfotografía mediante barrido de electrones de las muestras 1, 2, 3 y 4, después de clivarla. Superior: sección transversal, inferior: vista oblicua.

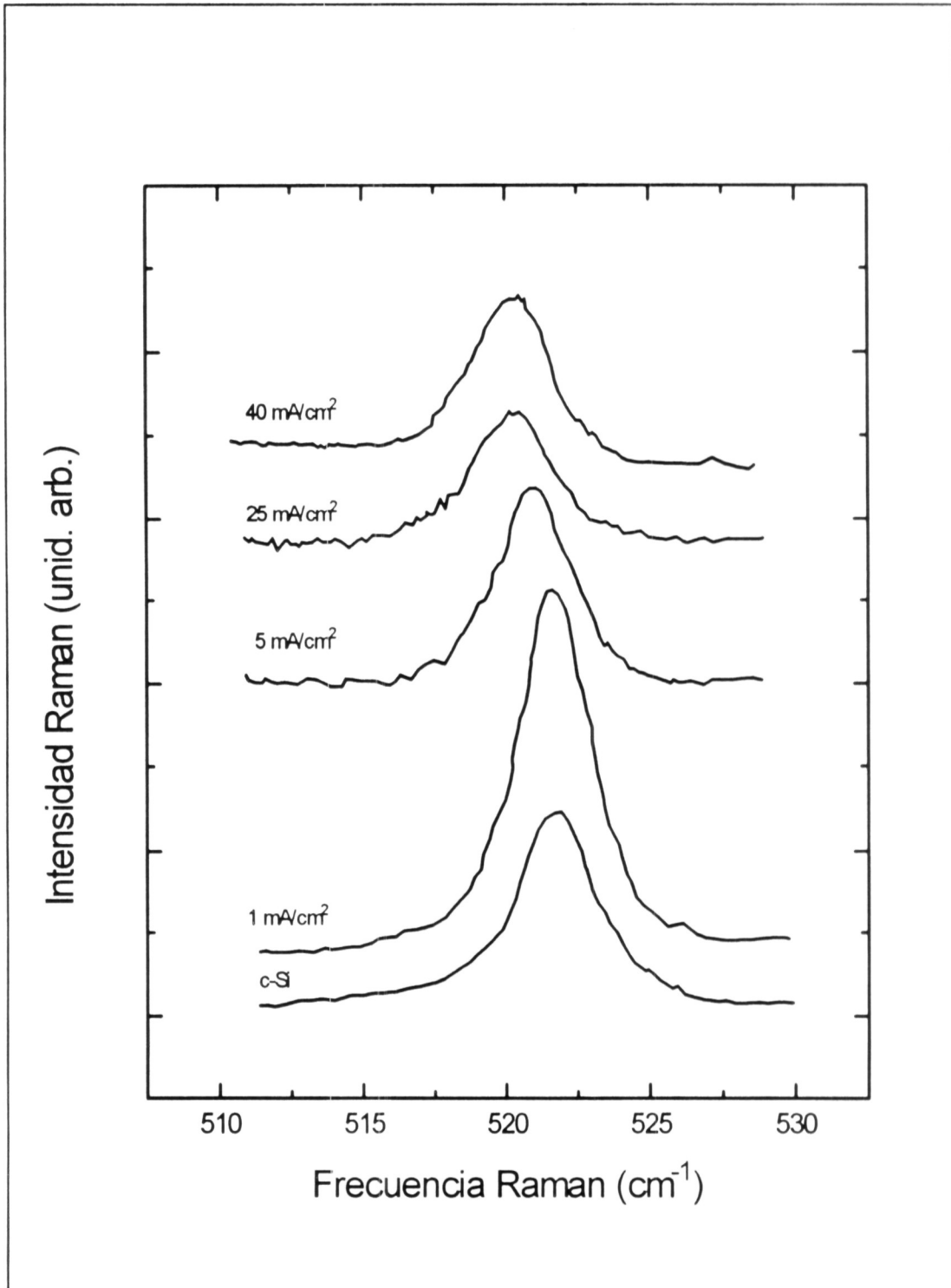


Figura 2.6. Espectros Raman de las muestras 1, 2, 3, 4 y de una muestra de Si monocristalino sin ataque.

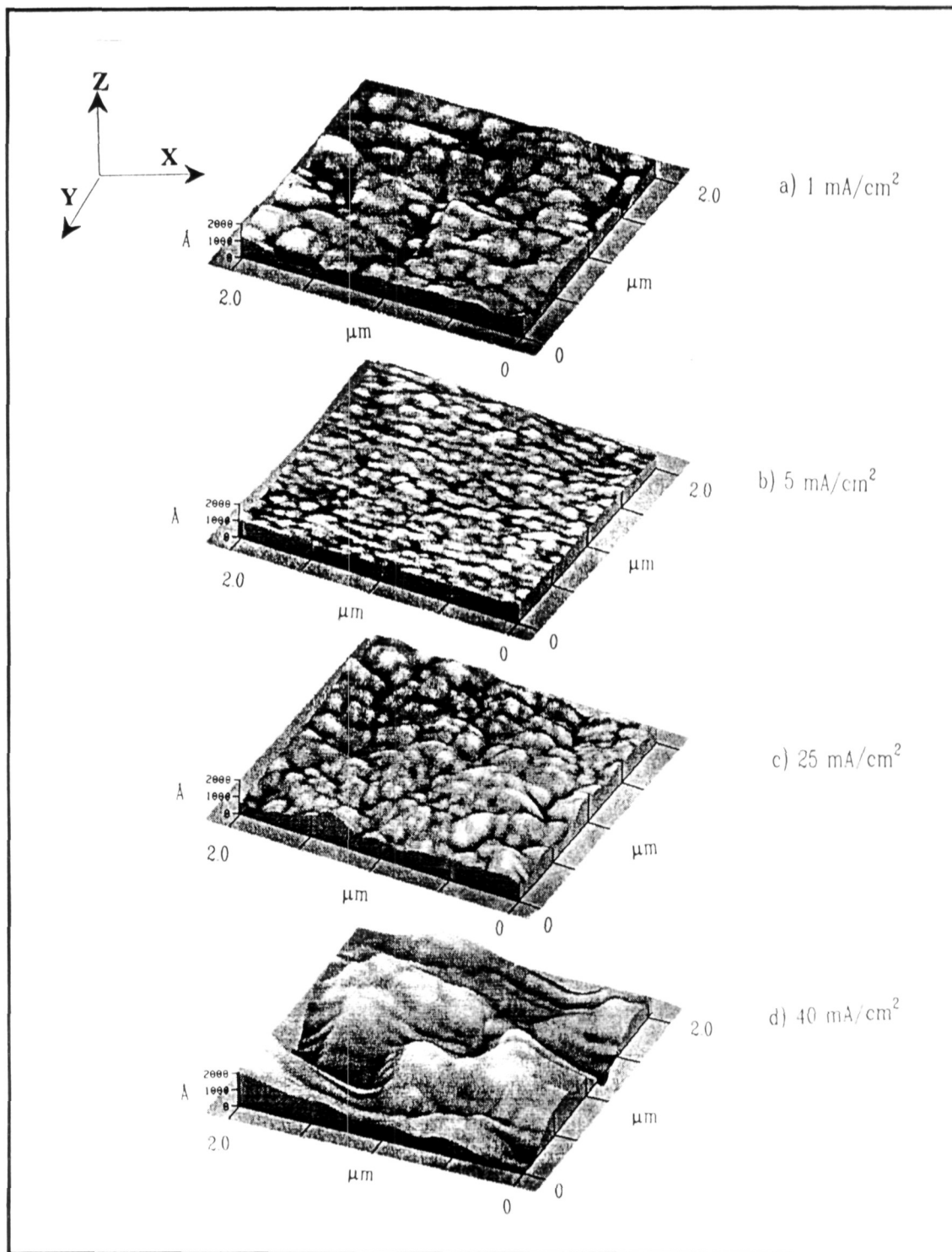


Figura 2.7 Imágenes tridimensionales de la topografía de la superficie de las muestras 1-4. Área de barrido 2 x 2 micras. Escala vertical 100 nm por división.

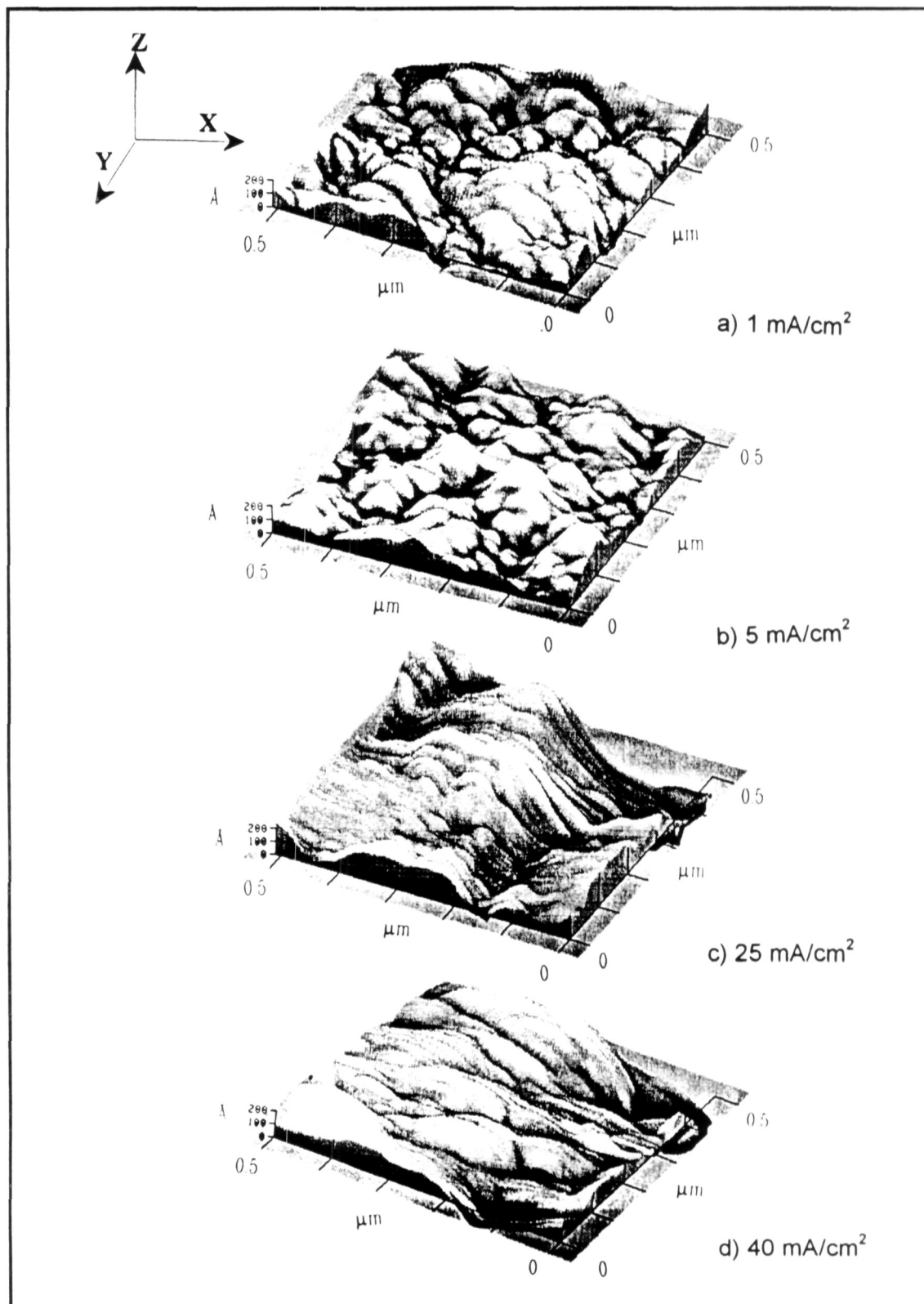


Figura 2.8 Imágenes tridimensionales de la topografía de la superficie de las muestras 1-4. Área de barrido 0.5 x 0.5 micras. Escala vertical 20 nm por división.

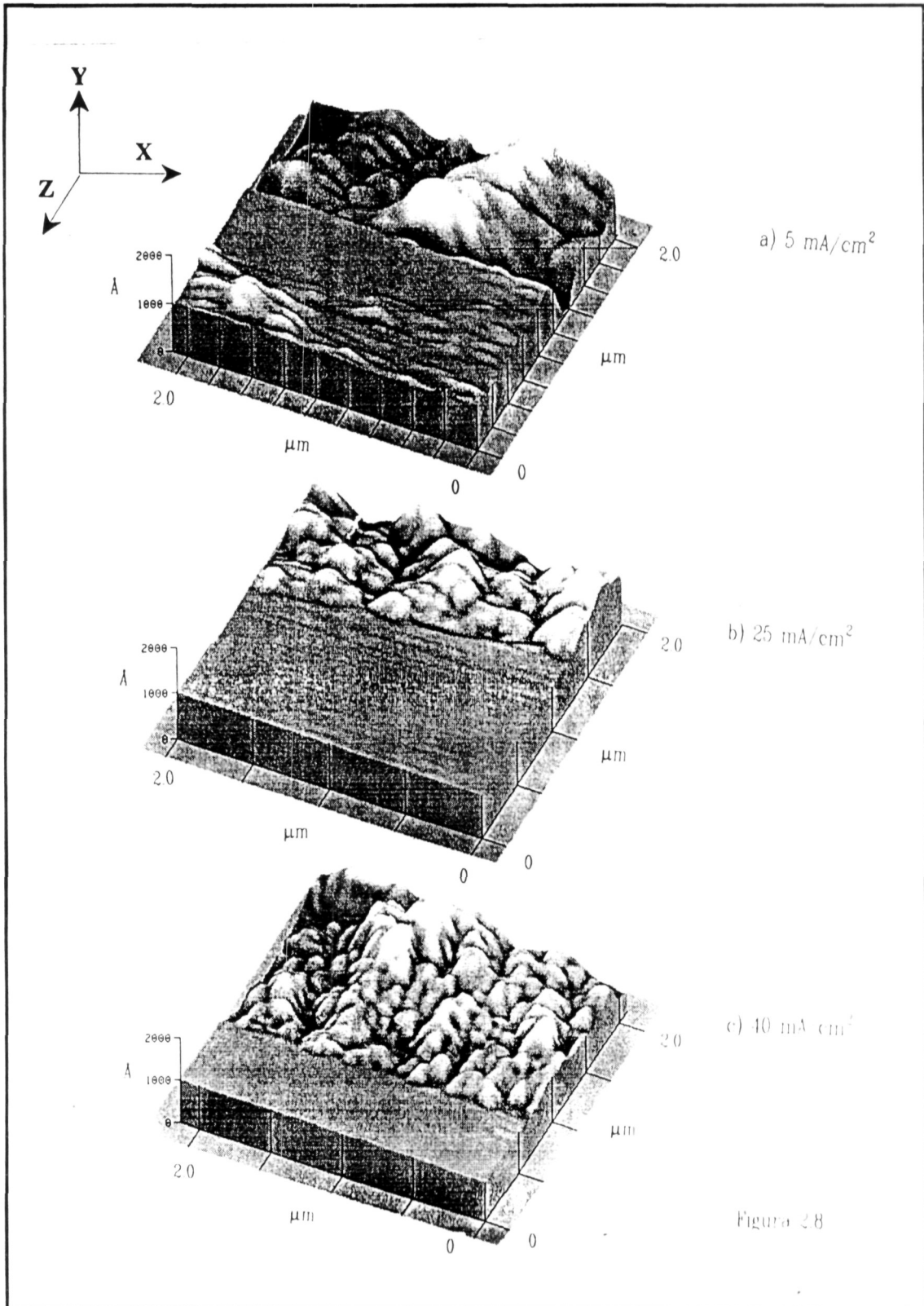


Figura 2.9 Imágenes MFA de la sección transversal e de las muestras 2,3, y 4; después de clivarlas.

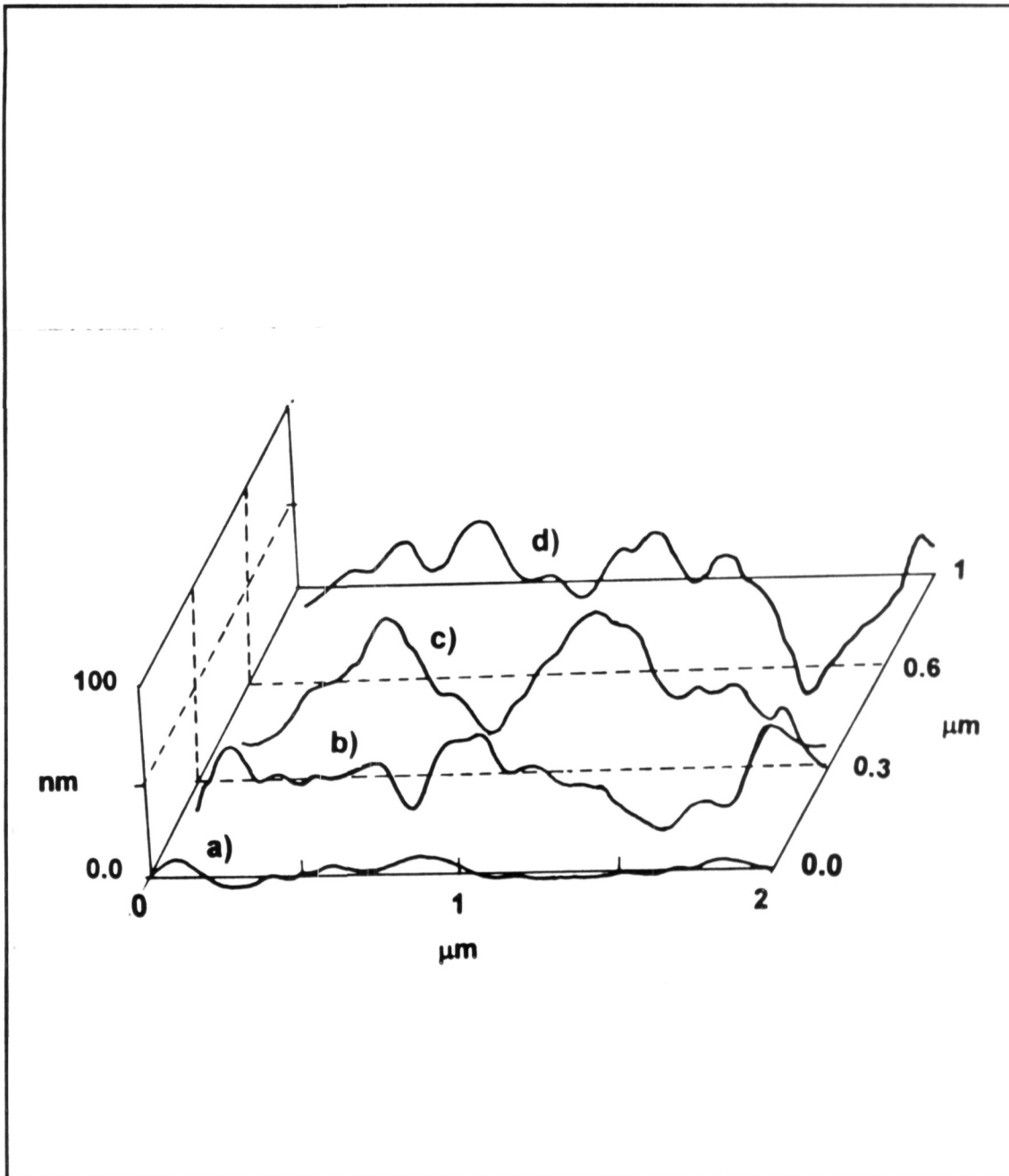


Figura 2.10 Perfiles topográficos bi-dimensionales (x-z), tomados en direcciones paralelas a la interface entre el silicio poroso y el silicio no atacado.

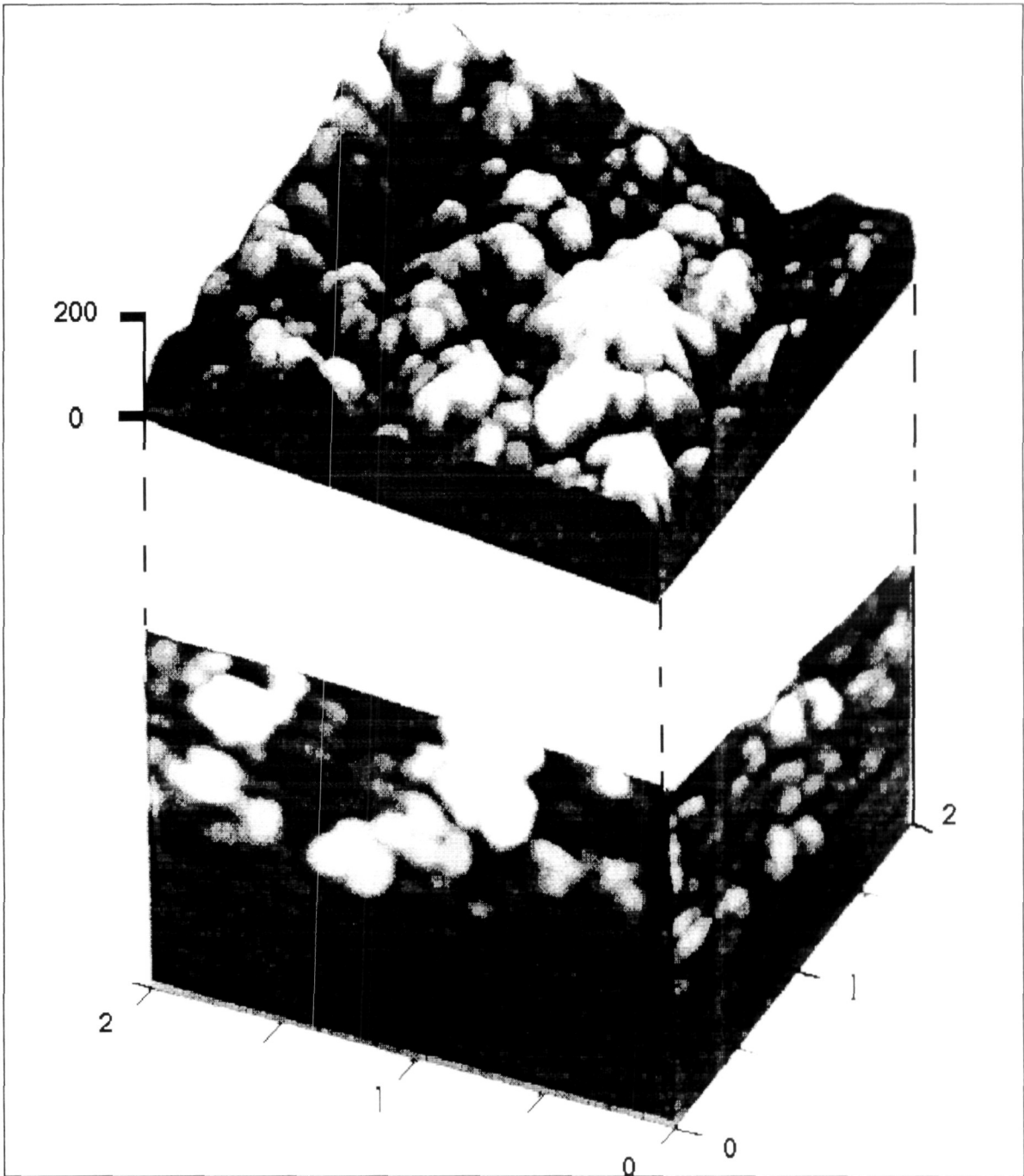


Figura 2.11 Imagen tridimensional, compuesta (superficie normal más superficie transversal) de la mesoestructura del silicio poroso de la muestra 3. Las imágenes de la superficie normal y transversal se tomaron por separado.

REFERENCIAS CAPÍTULO II

1. J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, 2nd edition, Dover Publ., Inc. New York, (1974)
2. L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, p. 1046 (1990).
3. *Light Emission from Silicon*, edited by S. S. Tlyer, R. T.- Collins, and L. T. Canham, *Mater Res. Soc. Symp. Proc.* **256**, (1992)
4. *Silicon-Based Optoelectronic Materials* edited by M.A. Tischler, R.T. Collins, M.L.W. Thewalt and G. Abstreiter, *Mater Res. Soc. Symp. Proc.* **289**, (1993)
5. A. Ulhir, *Bell System Tech. J.* **35**, p. 333 (1956)
6. T. Ungami, *J. Electrochem. Soc.* **127**, p. 476 (1980).
7. V.P. Parkhutik, L.K. Glinnenko, and V.A. Labunov, *Surf. Technol.* **20**, p. 265 (1983).
8. M.J.J. Theunissen, *J. Electrochem Soc.* **119**, p. 351 (1972)
9. M.I.J. Beale, J.D. Benajamin, M.J. Uren, N.G. Chew, and a.G. Cullis, *App. Pyhs. Lett.* **46**, p. 86 (1985)
10. R. L. Smith S.F. Chuang, and S. D. Collins, *J. Electron Mater.* **17**, p. 533 (1988).
11. V. Lehmann and U. Gosele *Appl. Phys. Lett.* **58**, p. 856 (1991)
12. En la ref 3, página 7
13. R. Tsu, H. Shen, and M. Dutta, *Appl. Phys. Lett.* **60**, p. 112 (1992).
14. M. B. Robinson, A. C. Dillon, D. R. Haynes, and G. M. George, *Appl. Phys. Lett.* **61**, p. 1414 (1992).
15. C. Tsai, K.-H. Li, B. Sarathy. Shih, J. C. Campbell, B. K. Hance, and M.White, *Appl. Phys. Lett.* **58**, p. 2814 (1991).

16. V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Kux, B. K. Meyer, E Koch, and V. Lehmann, *Appl. Phys. Lett.* **61**, p. 943 (1992).
17. D.J. DiMaria J,R, Kirtley, E.J. Pakulis, D. W. Dong, T.S. Kuan, F.L. Pesavento, T. N. Theis, and J.A. Cutro, S.D. Boroson, *J. Appl. Phys.* **56**, p. 401 (1984)
18. A.J. Read, R.J. , K.J. Nash, L.T. Canham, P.D. Calcoat, and A. Qteish, *Phys. Rev. Lett.* **69** (8), p. 1232 (1992)
19. J.P. Proot, C. Delaure, and G. Allan, *Appl. Phys. Lett.* **61** (16), p. 1948 (1992).
20. H. Richter, Z. P. Wang, and L. Ley, *Solid State Commun.* **39**, p. 625 (1981).
21. J. González-Hernández, G.H. Azarbajejani, R. Tsu, and F.H. Pollak, *Appl. Phys. Lett.* **47**, p. 350 (1985).
22. R. Tsu, S.S. Chao, M. Izu, S.R. Ovshinsky , G.J. Jan, and F.H. Pollak, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **42 C4**, p. 269 (1981).
23. N.B. Colthup, L.H. Daly, and S.E. Wiberly, *Infrared and Raman Spectroscopy*, , Third edition, Academic Press Inc. (1993)
24. R.W. Fathaner, T. George, A. Ksendzov, T.L. Lin, W.T. Pike, y Vásquez, *Appl. Phys. Lett.* **60**, p. 995 (1992).
25. R.P. Vásquez, R. W. Fathaner, T. George, A. Ksendzov, and T. L. Appl. Phys. Lett. **60**, p. 1004 (1992).
26. M.A. Tischler, R.T. Collins, B. H. Stathis, and J.C. Tsang, *Appl. Phys. Lett.* **60**, p. 639 (1992).
27. J. L. Coffey, Sean C. Lilley, R. A. Martin, and L.A. Files-Sesler, *J. Appl. Phys.* **74**, p. 2094 (1993).
28. A. G. Cullis, L.T. Canham, and D. Dosser, en ref. 2, página 7.

CAPITULO III

DIÓXIDO DE SILICIO.

3.1 Introducción

El factor más importante, en el dominio de la tecnología del silicio, como base fundamental en la fabricación de dispositivos para la industria de semiconductores se debe, más que nada, a las propiedades únicas del dióxido de silicio (SiO_2) el que se comporta como un aislante casi perfecto (10^{16} ohms/cm). El dióxido de silicio tiene un rango muy diverso de aplicaciones las cuales han sido reconocidas desde hace ya varias décadas, siendo las principales a mencionar:

- Barrera para evitar difusión de impurezas.
- Etapa o capa aislante entre dispositivos electrónicos
- Recubrimiento protector para evitar rayaduras.
- Compuertas dieléctricas.

Muchas de las aplicaciones, del SiO_2 incluyen a los dispositivos metal-óxido-semiconductor (MOS), dispositivos que dependen fuertemente de la preparación de la calidad electrónica de las películas de SiO_2 . Las actuales tendencias en el procesamiento de los circuitos integrados son hacia películas aislantes cada vez más delgadas, por lo que es muy importante reducir las dimensiones laterales y verticales de los detalles superficiales. Como han mostrado muchos autores[1], la estructura de la interface Si/SiO_2 tiene una influencia muy decisiva en las propiedades eléctricas de las estructuras de los dispositivos MOS. Se ha demostrado, que para películas de óxido ultradelgadas (menores de 10 nm) la movilidad esta limitada por la rugosidad de la interface metal-óxido [2]. La habilidad para crecer compuertas de óxido perfectas requiere un entorno de alta pureza y un substrato cristalino perfecto con ausencia de microdefectos.

El crecimiento de películas delgadas de SiO_2 sobre silicio es la base de la microelectrónica planar. Es obvia la gran importancia que tiene para la fabricación de dispositivos electrónicos el control preciso del espesor de la película de silicio, así como el conocimiento de la cinética del proceso de oxidación. Además, los

fenómenos involucrados en el proceso de la oxidación juegan un papel muy importante para determinar las características eléctricas de los dispositivos. Hasta ahora las técnicas de fabricación de este material utilizan procesos de alta temperatura, ya que las técnicas de bajas temperaturas ofrecen aislantes basados en silicio de relativa baja calidad; sin embargo, el advenimiento de estructuras semiconductoras sofisticadas ha forzado a la industria electrónica a diseñar procesos alternativos a bajas temperaturas para producir SiO_2 . Las películas de óxido de silicio han sido preparadas utilizando diferentes y variadas técnicas tales como: oxidación térmica, deposición química en fase vapor, evaporación, y descomposición de moléculas gaseosas. Ha sido reportado en la literatura que las propiedades de las películas de óxido formadas, por una técnica en particular, depende no sólo, del método de formación sino de los parámetros de crecimiento específicos de dicho método.

En este trabajo se presenta un estudio comparativo de las propiedades microestructurales (básicamente caracterización de la rugosidad), de películas de dióxido de silicio fabricado con diferentes técnicas como son: 1) crecimiento térmico en atmósfera húmeda y seca, 2) deposición química en fase de vapor, DQV (conocido por sus siglas en inglés como CVD), 3) evaporación por haz de electrones, y 4) descomposición de mezclas de silanos mediante un plasma modulado por microondas.

Otros autores han estudiado, la rugosidad de las películas de SiO_2 formadas térmicamente utilizando: difracción de electrones de baja energía [12,13], microscopía de tunelamiento [14], perfilometría [15], elipsometría [15] y microscopía de electrones de transmisión de sección transversal [16]. En general los resultados apuntan que el origen común de la rugosidad en las películas de SiO_2 , formados con esta técnica, podría ser la preparación de la superficie del silicio. Un estudio reciente [17], donde se utilizó microscopía de fuerza atómica, en películas ultradelgadas de SiO_x formadas por pulverización catódica (sputtering) sobre substratos de alúmina, indican que la topografía superficial consiste de una estructura de islas cuasi bidimensionales relativamente uniformes en forma y de tamaño. Sin embargo, ya que el espesor de las películas de este estudio es de menor a 4 nm, las conclusiones a que se llegan, en este estudio, sólo pueden ser válidas para las primeras etapas del crecimiento.

En el presente trabajo se prepararon películas delgadas de SiO_2 , usando, como ya se mencionó, cuatro de las técnicas más comunes, variando los parámetros de formación considerados más importantes en cada técnica. Se realizaron mediciones de absorción de radiación infrarroja e índice de refracción para evaluar algunos aspectos relacionados a la estructura atómica local; finalmente, se caracterizó la morfología superficial de todas las películas,

mediante MFA. Se encontró que la morfología de la superficie depende fuertemente de la técnica de preparación y de los parámetros específicos. De todas las películas que se analizaron, las preparadas térmicamente, muestran las superficies con menos defectos superficiales. En las películas formadas por evaporación mediante haz de electrones y las preparadas por microondas se pueden apreciar de las imágenes de MFA, la formación de micro y macro defectos. Estos permiten la incorporación de moléculas de agua lo cual afecta notoriamente las propiedades eléctricas y ópticas de las películas. La presencia de moléculas de agua fue detectada de las medidas de absorción infrarroja.

3.2 Procedimientos experimentales.

3.2.1 Preparación de películas

Se crecieron películas de SiO_2 sobre substratos cristalinos de Si, de orientación cristalográfica (100), que previamente fueron tratadas mediante un procedimiento de limpieza conocido como RCA [18]. Los óxidos se formaron mediante las siguientes técnicas: 1) oxidación térmica usando atmósferas secas y húmedas, 2) evaporación mediante haz de electrones, 3) deposición química en fase vapor (térmicamente); y 4) descomposición de mezclas de silanos mediante plasma. La oxidación térmica de las obleas de silicio se realizó a diferentes temperaturas y tiempos de oxidación en el rango de 800 a 1000 °C en temperatura y de 2 a 6 horas en tiempo. Mediciones de elipsometría realizadas en estas muestras arrojaron que el espesor varía de un par de décimas hasta 200 nm. Las películas evaporadas mediante haz de electrones se crecieron a razón de 3 Å/seg. El substrato no fue previamente calentado y la presión base durante la deposición fue de 1×10^{-6} Torr.; se prepararon muestras con diferentes espesores (50, 100 y 1500 nm). Las muestras preparadas por DQV, se crecieron con varios espesores (50 a 150 nm), mediante la descomposición pirolítica de una mezcla de SiH_4/O_2 . El substrato fue similar a los anteriores, la temperatura del substrato mantuvo a 550 °C y, la razón de crecimiento fue de 5 Å/s. Estas condiciones de crecimiento, para esta técnica, han demostrado producir óxidos de buena calidad para aplicaciones microelectrónica [11]. En las muestras formadas por descomposición mediante plasma también se partió de una mezcla de SiH_4 y O_2 , la razón de deposición fue de 200 Å/s. Las mediciones de absorción infrarroja (AI) se llevaron a cabo en el rango de los modos vibracionales de primer orden (aproximadamente $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$), para lo que se utilizó un espectrofotómetro de doble haz marca Perkin-Elmer modelo 580. El índice de refracción, se determinó mediante elipsometría utilizando para ello una longitud de onda de 6328 Å.

3.3 Resultados y discusiones

3.3.1 Mediciones de absorción infrarroja.

Las mediciones de absorción infrarroja (AI) y las de elipsometría se llevaron a cabo con el objetivo principal de establecer; por un lado, la estructura atómica local y obtener las características ópticas de nuestras películas de SiO_2 , y por otro lado, establecer una correlación con la microtopografía de la superficie de dichas películas. Las técnicas mencionadas se utilizan de manera rutinaria para la evaluación de las propiedades de películas de SiO_2 . La figura 3.1 muestra el espectro de absorción infrarroja que se obtuvo para las distintas muestras de SiO_2 analizadas. El espectro de absorción infrarroja permite obtener información del tipo de los enlaces químicos involucrados en la estructura de SiO_2 . De la figura 3.1, es posible apreciar bandas de absorción bien definidas (al menos para algunas de las muestras). Tres de estas bandas localizadas en aproximadamente en 450 , 900 , y 1080 cm^{-1} corresponden a enlaces de silicio-oxígeno (ej. grupo de Si-O-Si) y pueden ser clasificados por el tipo de movimiento del átomo de oxígeno; la banda de 450 cm^{-1} corresponde al movimiento de tipo balancín (rocking) fuera del plano de la molécula de Si-O-Si; la de 900 cm^{-1} corresponde al movimiento de flexión (bend) en el plano de la molécula; estas dos bandas están asociadas con deformaciones angulares de la estructura básica del SiO_2 . Finalmente en la banda de 1080 cm^{-1} que corresponde al elongación o estiramiento de enlace Si-O. Se observan dos bandas adicionales, alrededor de 3500 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} . Los modos de 3500 cm^{-1} están asociados con vibraciones que resultan en el estiramiento del enlace O-H en grupos silanoles; en este caso particular, se sabe que los O-H a su vez esta ligado químicamente a un silicio formando unidades de tipo Si-[O-H]. Estas unidades obviamente estarán en la parte interna del material. La banda en al frecuencia de 1400 cm^{-1} resulta de las deformaciones angulares de O-H en H_2O (H-O-H). Los espectros de absorción infrarroja de todas las muestras, fueron tomados nuevamente, después de aplicar un tratamiento térmico a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo condiciones atmosféricas controladas. No se muestran estos resultados; sin embargo, es importante hacer notar que para las películas formadas por DQV y por oxidación térmica, no hubo un cambio apreciable en los espectros, después de aplicar el tratamiento térmico. No fue así para los óxidos crecidos por haz de electrones y microondas, donde las bandas absorción correspondientes a los grupos H-O-H (moléculas de agua) y silanoles desaparecieron. Estas últimas observaciones, permiten inferir que, en el caso de estos óxidos hay moléculas de vapor de agua en el volumen de la película. Algunas de estas moléculas reaccionan con la red de SiO_2 para formar grupos silanoles. Como se discutirá posteriormente, esta última aseveración es congruente con las imágenes que se obtuvieron con MFA y donde, para estas dos

películas, se aprecian micro-defectos y pequeños orificios (pinhole), que permiten la difusión de vapor de agua.

Consideremos ahora el comportamiento de la banda que corresponde al modo de vibracional sobre la dirección del enlace Si-O (stretching bond). De la figura 3.1 es fácil notar que la posición y la anchura media (FWHM) dependen del método de preparación para cada óxido. De acuerdo con lo reportado anteriormente, estos dos parámetros son indicadores de la razón atómica de [O]/[Si] y han sido ampliamente utilizados para determinar la composición de la aleación de SiO₂ [20,21]. También se ha hecho notar que la posición de la banda de absorción es fuertemente dependiente a la tensión de compresión en la película de óxido originada por los diferentes coeficientes de expansión térmica del SiO₂ y el silicio cristalino [1,18]. En la figura 3.1, la posición de la banda de elongación cambia desde 1085 cm⁻¹ para el óxido crecido térmicamente en atmósfera húmeda, hasta 1062 cm⁻¹ para el formado por vapor químico (DQV); así también, la anchura media muestra un aumento de 68 a 95 cm⁻¹, respectivamente. Estos cambios probablemente están asociados con ligeras diferencias en la composición y/o con tensiones internas en la película de óxido [1,18]. Es importante hacer notar que los espectros de absorción muestran bandas adicionales alrededor de 3500, 1400, y 950 cm⁻¹. De acuerdo a estudios anteriores, estas bandas de absorción se asocian a vibraciones de O-H embebidos en grupos Si-[O-H]. La banda alrededor de los 3500 cm⁻¹ está asociada con el alargamiento del enlace O-H; y las bandas de 900 y 1400 cm⁻¹, se asocian con modos flexión o deformación de los enlaces O-H en moléculas de agua que se encuentran libres dentro del material.

3.3.2 Mediciones de elipsometría.

El índice de refracción de todos los óxidos se obtuvo utilizando técnicas de elipsometría. De este análisis, es posible determinar que la mayoría de las películas tienen un espesor en el rango de 100-200 nm. La figura 3.2 muestra los valores del índice de refracción graficados en función de la posición del pico de la banda de absorción infrarroja correspondiente al modo de estiramiento del enlace Si-O. El índice de refracción de nuestras muestras crecidas térmicamente (círculos y triángulos blancos) y los crecidos químicamente (cuadros blancos) caen muy cerca a los valores predichos por el modelo propuesto por Luckovsky y colaboradores [24], que en esta gráfica se representan por la línea sólida. El modelo que presentan estos autores propone una relación lineal entre el ancho y posición de la banda del modo de estiramiento del enlace Si-O, y el índice de refracción de películas de SiO₂; con base a lo siguiente: *i)* se ha encontrado que la posición y el ancho de la banda de absorción infrarroja dependen del ángulo promedio del enlace de la unidad molecular O-Si-O, *ii)* la densidad del SiO₂

depende de la distancia entre átomos Si-Si; y esta distancia depende del ángulo formado por la unidad molecular O-Si-O, y *iii*) el índice de refracción depende de la densidad del óxido. Por lo que, una variación en el ángulo promedio del enlace de la molécula O-Si-O, conlleva, por un lado, a una variación en la posición del modo vibracional de estiramiento, y por otro lado, un cambio en la densidad de la película; y por lo tanto un cambio en el índice de refracción. Los valores correspondientes a, los óxidos crecidos por haz de electrones y por microondas se indican por las letras e y m respectivamente.

3.3.3 Mediciones Fuerza atómica

La figura 3.3 muestra las imágenes representativas, obtenidas mediante MFA, de la microtopografía de los óxidos crecidos térmicamente: atmósfera húmeda (3.3 b) preparados con temperatura de 800 °C, atmósfera seca (3.3 c) con temperatura de 1000 °C ; ambos con un tiempo de crecimiento de 2 horas. Para efecto de comparación, se muestra (3.3 a) la topografía de una oblea de silicio con óxido nativo; esto es, el óxido que de manera inherente se forma en el silicio cuando este entra en contacto con el aire. Las imágenes que se muestran corresponden a barridos en una área de $1 \times 1 \text{ } \mu\text{m}^2$ en la dirección x-y, en la dirección z (altura) la escala se indica en Å, diez por división. Es importante hacer notar la desproporción entre las escalas laterales (x-y) y la vertical, las escalas laterales, que corresponden a el área de barrido, son 3 ordenes de magnitud mayor a la escala vertical. De esta figura (3.3), es posible observar en los óxidos térmicos, un incremento en la amplitud de las irregularidades de la superficie, respecto a las observadas en el óxido nativo. En particular, se observa que para los óxidos térmicos crecidos en atmósfera húmeda, aparecen una especie de islas o montículos de material, con alturas de $\sim 20 \text{ Å}$ por 1500 Å de base. Otras imágenes tomadas al azar sobre la superficie del óxido, corroboran esta observación, por lo que se puede asegurar, que estas islas o montículos se distribuyen sobre toda la superficie. Como se mencionó anteriormente, debido a la desproporción de la escala lateral respecto a la vertical, estos montículos aparecen con altura amplificada, ya que estos cuentan con alturas de solo unas cuantas monocapas. En la imagen correspondiente al SiO_2 formado en atmósfera seca, se observa una superficie mas suave y uniforme (menos rugosa) que la de atmósfera húmeda, este cambio topográfico puede deberse en parte, a la diferencia entre las razones de crecimiento, el húmedo tiene una razón de crecimiento mayor al seco. Los valores de rugosidad rms de la superficie para los óxidos de la figura 3.3 son: 1.5, 4.1 y 5.2 Å para los óxidos nativo, seco y húmedo, respectivamente. Estos resultados no concuerdan con previas investigaciones, que muestran que, en general, los óxidos húmedos tiene menos rugosidad que los secos [12]. El análisis de la superficie de estos óxidos, se llevó a cabo sobre una serie de muestras con diferentes espesores, a las cuales se les varió, el tiempo y

la temperatura de oxidación. Las imágenes de la topografía de las diferentes muestras, exhiben características similares a las de la figura 3, aunque, se observó un ligero incremento en la rugosidad conforme aumentaba el espesor de la película. Hann y colaboradores [12] demostraron, mediante el uso de dispersión de luz y difracción de electrones de baja energía, que la oxidación térmica de silicio puede conducir a un pronunciamiento de la rugosidad en la interface SiO_2/Si . Estos autores afirman, que esta rugosidad depende de la superficie del silicio virgen, del estado químico en que se encuentre después de los diferentes tratamientos de limpieza aplicados, de las propiedades de del volumen de silicio, el tiempo de almacenamiento anterior a su oxidación, y de los parámetros oxidación.

La figura 3.4 compara las imágenes de MFA de los óxidos preparados por tres diferentes técnicas: DQV [Fig. 3.4.a], haz de electrones [Fig. 3.4b], y microondas [Fig. 3.4c]. En las tres muestras se midió un espesor de aproximadamente 100 nm. Las imágenes que se muestran representan un barrido en el plano x-y de $1 \times 1 \text{ } \mu\text{m}$ y cada división en la escala z representa 100 Å en las tres imágenes. Este última escala es 10 veces mayor que en la figura 3.3. Para los tres casos, se podría creer que durante la deposición, pequeños agregados de SiO_2 forman núcleos que crecen y eventualmente coalescen para formar la estructura que se observa en la imagen. En general, se observó que la magnitud vertical de los detalles superficiales se incrementa con el espesor.

La tabla 3.1 muestra los valores de rugosidad de las distintas muestras de este estudio. Aunque las dimensiones verticales de los detalles topográficos en los tres casos tiene las mismas dimensiones, es claro apreciar que hay una diferencia muy notable en las dimensiones laterales.

Nativo	Térmico húmedo	Térmico seco	CVD	Haz de electrones	Microondas
1.5	5.2	4.1	22.3	22.4	41.5

Tabla 3.1 Valores de rugosidad rms de las diferentes películas de dióxido de silicio (en Angstroms)

Para las muestras DQV los detalles superficiales son uniformes en forma y tamaño y tiene dimensiones laterales sobre los 150 nm. En el caso de la muestra de haz de electrones, estos detalles tiene la forma de terrazas con dimensiones laterales de alrededor de los 500 nm. En el caso de la muestra de microondas, se aprecia una topografía superficial más irregular donde ambos la forma y el tamaño de las "islas" de material no son uniformes. Esta imagen también revela la presencia de microdefectos de profundidad considerable.

La figura 3.5 muestra las imágenes de dos muestras crecidas por haz de electrones, con 50 nm [Fig. 3.5 (a)] y 100 nm [Fig. 3.5 (b)] de espesor. El área de barrido de estas figuras es de $4 \times 4 \text{ } \mu\text{m}^2$ y cada división vertical corresponde a 100 Å. En las películas con espesor de 50 nm, es claro observar pequeños agujeros (pinholes) con diámetros de aproximadamente 400 nm y con una profundidad que probablemente penetre completamente el espesor de la película. Mediante barridos realizados sobre diferentes áreas de la muestra, se constató que este tipo de defectos se encuentran en una gran parte la superficie de la muestra; aunque su distribución no es uniforme. Cabe hacer notar que la imagen de la figura 3.4 (b), que corresponde a la película preparada por evaporación mediante haz de electrones, se tomó de una parte de la superficie de la muestra libre de defectos (pinholes) de la figura 3.5 (b) se puede concluir que conforme se incrementa el espesor de este tipo de películas (preparadas por evaporación mediante haz de electrones) los defectos que se observan tienden a desaparecer.

3.4 Conclusiones

Las películas de dióxido de silicio utilizadas en el presente estudio, prepararon con diferentes técnicas y espesores sobre sustratos de silicio (001), exhiben notables diferencias en su topografía superficial. Este estudio confirma que las películas con una topografía superficial más alisada y menos rugosa fueron las formadas térmicamente. Las películas crecidas con técnicas como DQV, evaporadas por haz de electrones y microondas tienen una topografía más accidentada y por tanto mayor rugosidad. En particular las muestras crecidas con haz de electrones y microondas muestran macro y micro defectos. Se puede concluir que los óxidos de mayor calidad, más densos, estequiométricos, y libres de defectos; características que fueron inferidas de la correlación de las mediciones de Al y elipsometría, corresponden a los que muestran una superficie más uniforme y suave; en este caso los óxidos crecidos térmicamente.

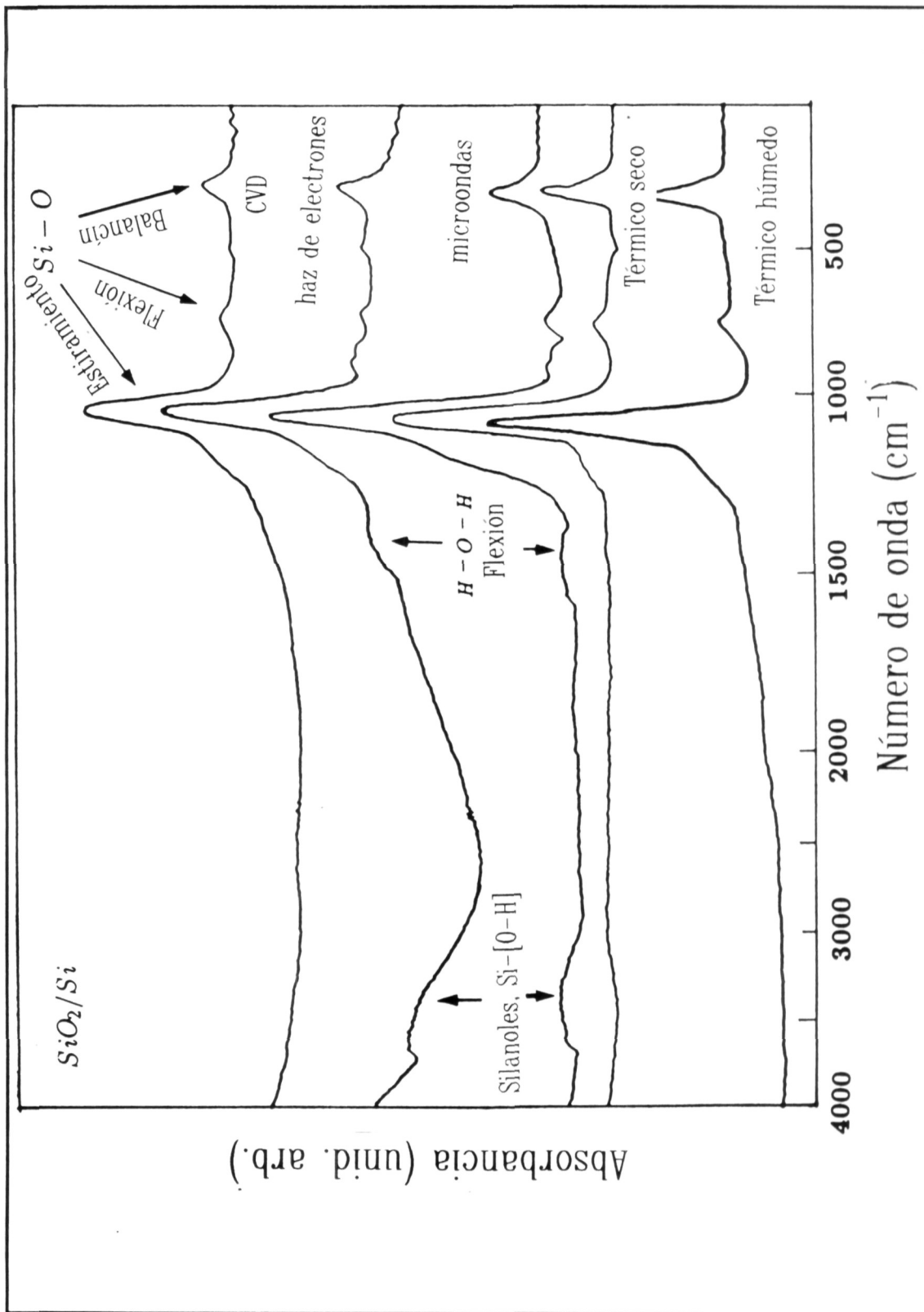


Figura 3.1 Espectro de absorción infrarroja de las películas de dióxido de silicio, formadas por las diferentes técnicas que se mencionan en el texto.

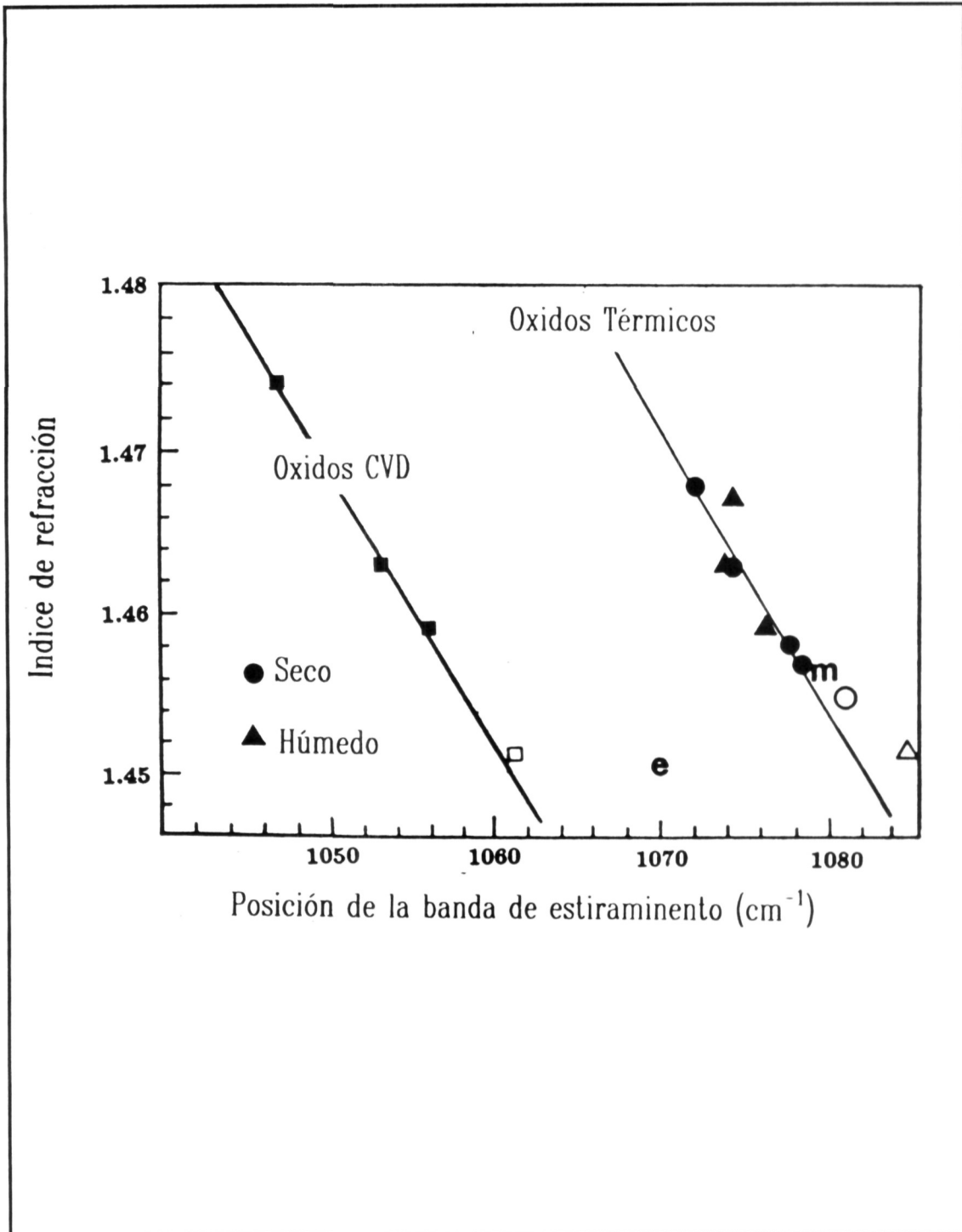


Figura 3.2 Índice de refracción versus posición de la línea absorción infrarroja correspondiente al modo de estiramiento; reportado por otros autores (símbolos llenos), reportados en este trabajo (símbolos vacíos). Los valores correspondientes a las muestras formadas por haz de electrones y por microondas se indican con las letras e y m, respectivamente.

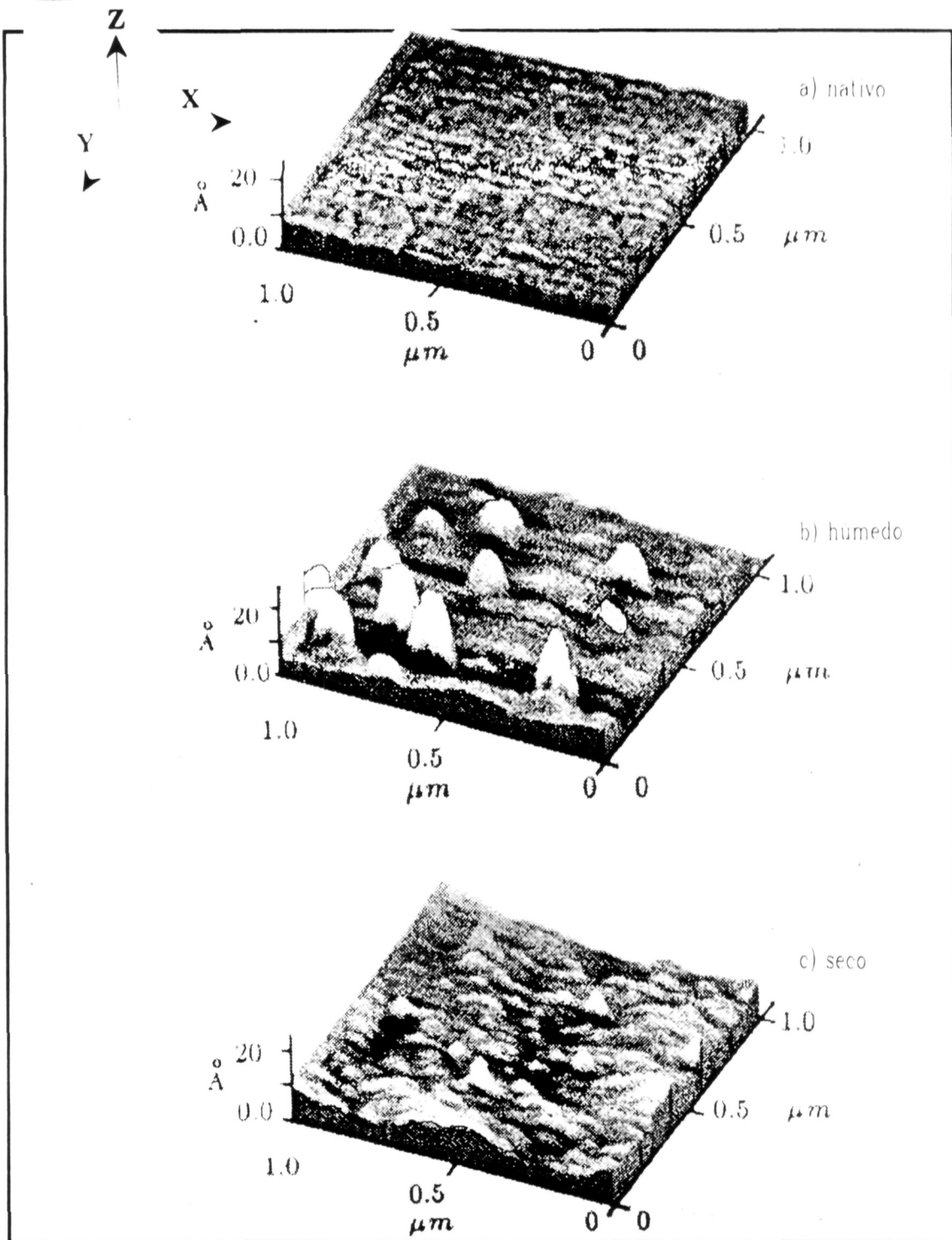


Figura 3.3 Imágenes tridimensionales de la topografía superficial de las películas de SiO_2 crecidas por oxidación térmica b) atmósfera de O_2 (seca), c) atmósfera de H_2O (húmeda) y la figura a) representa la topografía superficial del óxido nativo en una oblea de silicio, similar a las que se utilizaron como sustrato para las películas de este trabajo.

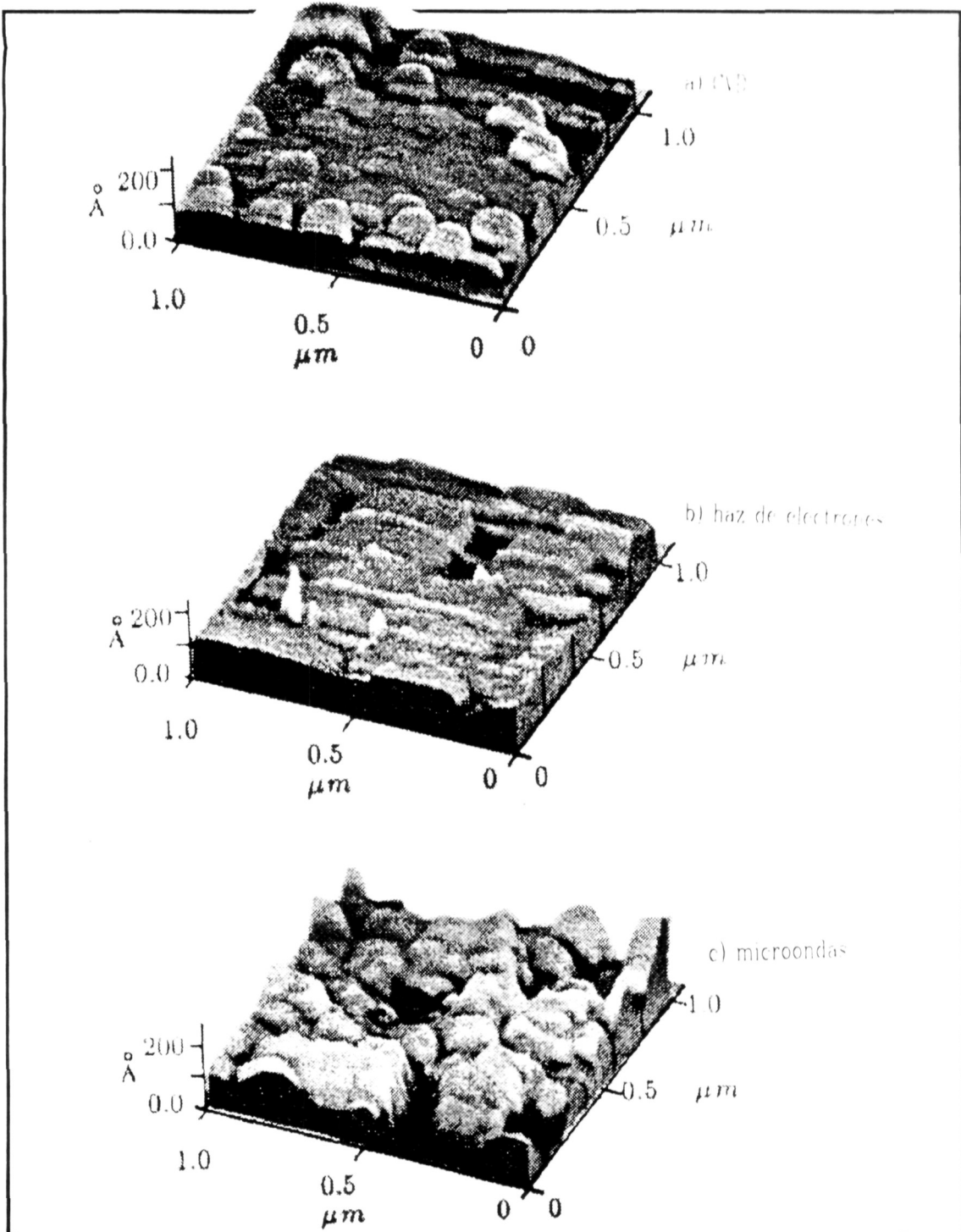


Figura 3.4 Imágenes 3D de la superficie de las muestras de SiO₂ formadas por: a) CVD, b) haz de electrones, y d) método de microondas. La escala de las tres imágenes es de 1x1 micra en el plano (x-y) y 200 Å en la dirección z.

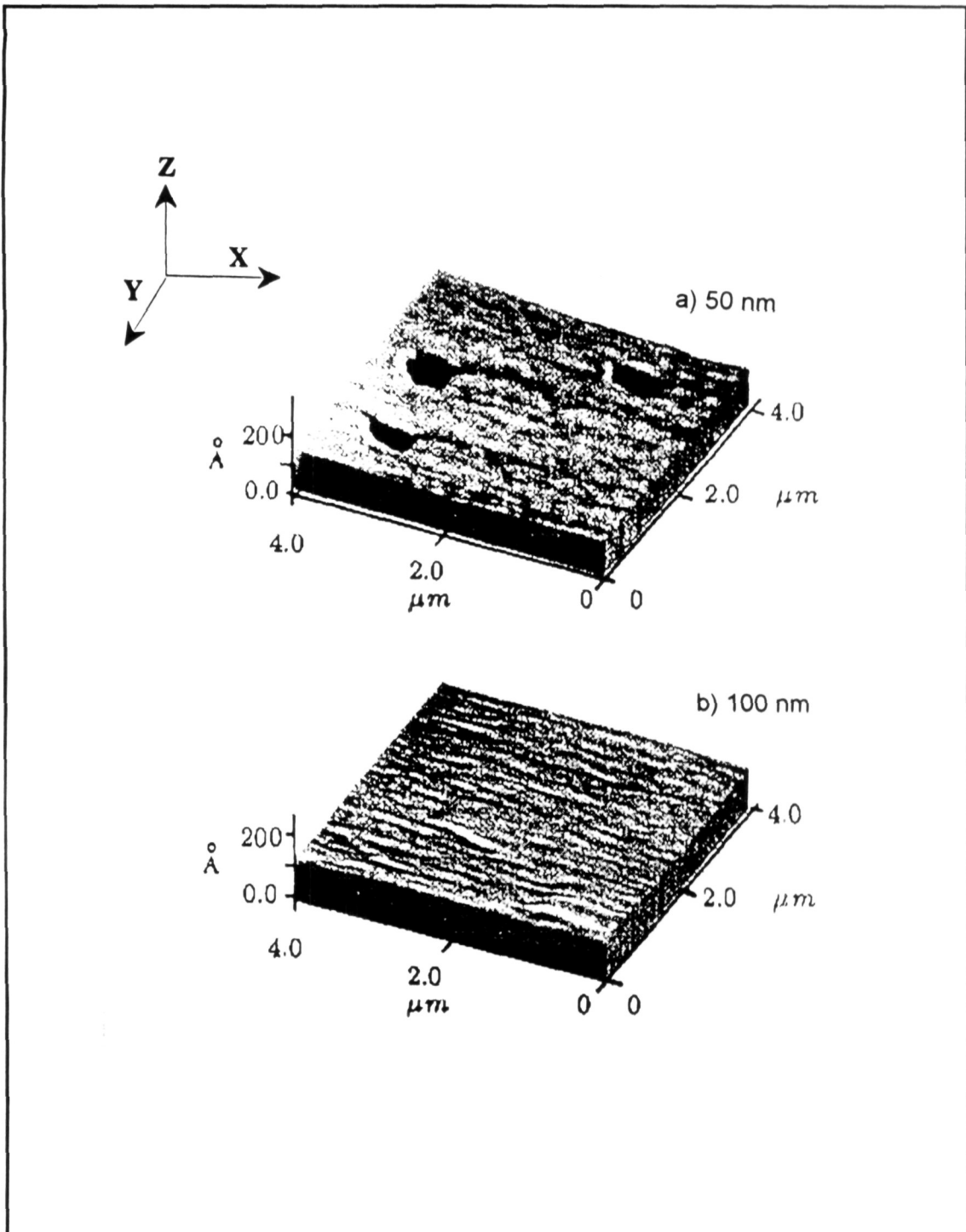


Figura 3.5 Imágenes 3D de muestras formadas por haz de electrones con un espesor de a) 50nm y b) 100 nm, escala en (x-y) 4x4 micras y escala vertical de 100 \AA por división.

REFERENCIAS CAPÍTULO III

1. Ver por ejemplo: *The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ interface*, edited by Robert Helms and B. E. Deal, Plenum, New York (1988).
2. D.J DiMaria, en *The Physics of SiO₂ and its interfaces*, edited by S. T. Pantelides, Pergamon, New York, p. 160 (1978).
3. F. Feigl, *Phys. Today* **30**, p. 47 (1988).
4. M. Goodnick, D. K. Ferry, C.W. Wilsem, Z. Liliental, D. Fathy, and O. L. Krivanek, *Phys. Rev.* **B32**, p. 8171 (1985).
5. J.R. Schriffer, *Phys. Rev.* **97**, p. 641(1955).
6. F. Stern and W.E. Howard, *Phys. Rev.* **163**, p. 816 (1967).
7. T. Ando, A.B. Fowler and P. Stern, *Rev. Mod. Phys.* **54**, p. 473 (1982).
8. S.M. Goodnick, R. Gann, I.R. Sites, D.K. Ferry, C. W. Wilmson, D. Fathy, and O.L. Krivanek, *J. Vac. Sci. Technol.* **B1**, p. 803 (1983).
9. N.M. Ravindra I. Narayan, D. Fathy, J.K. Sirvastava and E.A. Irene, *J. Mater. Res.* **2**, p. 216 (1987).
10. J. Li and T.P. Ma, *J. Appl. Phys.* **62**, p. 4212 (1987).
11. INFOS 89, *Proceedings of the 6th International Conference on Insulating Films on Semiconductors*, edited by P. Koch and A. Spitzer, North-Holland Amsterdam, (1989).
12. P.O. Hahn, M. Gunder, A. Schnegg, and H. Jacob, en ref. 11, p. 436.
13. J. M. van Howe, C.S. Lent, P.R. Pukite, and P.I. Cohen, *J. Vac. Sci. Technol.* **13** (3), p. 563 (1985).
14. G. Binnig and H. Rohrer, *Surf. Sci.* **152/153**, p. 17 (1985).
15. I.A. Aizenberg, I.R. Moskvina, and S.N. Nosenko, en ref. 11, p. 473.
16. O.L. Krivanek, and J. H. Mazur, *Appl. Phys. Lett* **37**, p. 392 (1980).

17. R. R. Malik P. N. Henriksen, T. Butler, Jr., W.J. Kulnis Jr., and T. Confer, J. Vac. Sci. Technol. **A10**, p. 2412 (1992).
18. J.T. Fitch and G. Lucovsky, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **92**, p. 89 (1987).
19. D. Rugar and P. K. Hansma, Phys. Today **43**, p. 23 (1990).
20. J.T. Fitch, S.S. Kim, and G. Lucovsky, J. Vac. Sci. Technol. **A8**, p. 1871 (1990).
21. G. Lucovsky and D. V. Tsu, J. Vac. Sci. Technol. **A5**, p. 2231(1987).
22. D. V. Tsu, G. Lucovsky, and B. N. Davidson, Phys. Rev. B **40**, p. 1795 (1989).
23. W. A. Pliskin, and H. S. Lehman, J. Electrochem. Soc. **112**, p. 1013 (1965).
24. G. Lucovsky and M. J. Manitini, J. Vac. Sci. Technol. B **5**, p. 530 (1987).
25. G. Lucovsky, J.T. Fitch, E. Kobeda, and E. A. Irene, *The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ interface*, edited by R Helms and B. Deal, Plenum, New York, p. 139 (1989).

CAPITULO IV.

PELÍCULAS DE CARBONO.

4.1 Introducción

El carbono se encuentra de manera natural en su forma elemental, como sólido cristalino o amorfo. El diamante y el grafito son las dos formas alotrópicas cristalinas del carbono. La estructura cristalina del diamante es cúbica centrada en la cara con distancias interatómicas de 0.154 nm. Para el diamante, cada átomo se mantiene ligado a otros cuatro átomos de carbono mediante enlaces covalentes (enlaces tetragonales tipo sp^3). La estructura de grafito está constituida por capas de átomos de carbono ligados con enlaces trigonales sp^2 , cada capa esta unida una con otra, mediante el enlace del cuarto electrón de la capa exterior. Este tipo de enlace, capa-capa, es del tipo Van der Waals; con distancia interatómica de 0.1415 nm en el plano y 0.354 nm entre planos consecutivos. Este último enlace le da al grafito las propiedades eléctricas, lubricantes, de baja densidad, coloración gris oscuro, y suavidad que contrastan con las propiedades del diamante [1]. El carbono también existe en diversas formas amorfas, las cuales pueden ser caracterizadas como estructuras gráficas degeneradas o imperfectas, ej. los planos laminares (capas) difieren en la orientación respecto a un eje común, el desplazamiento angular entre capas es al azar, y las capas se traslapan en otra irregularidad

Las películas de carbono se conocen desde hace más de 20 años. Durante los ochenta, el interés en estos materiales se incrementó como resultado de la llegada de las películas de carbono amorfo tipo diamante. El interés en este material está basado en sus excepcionales propiedades físicas y químicas. Las películas de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) son de particular interés por sus sobresalientes propiedades, tales como extrema dureza, baja reactividad química (altamente inerte), alta resistividad eléctrica, y transparencia al infrarrojo. Quizá el mayor interés de dichas películas sea su demanda en la moderna tecnología electrónica, donde tienen aplicaciones tales como: multicapas para elementos de rayos X, recubrimientos para medios magnéticos y ópticos de sistemas de grabación de información, recubrimientos de protección en microelectrónica, etc.. Para este tipo de aplicaciones es muy importante producir películas con un mínimo de rugosidad superficial. En el caso de los espejos multicapa para rayos X, las películas de carbono consisten de capas ultradelgadas (1-10 nm), apiladas de manera alternada, de carbono y tungsteno, que se han distinguido por su alto

grado de eficiencia en la difracción de rayos X. Dos de los factores más importantes, que afectan la eficiencia de estos elementos son: 1) la rugosidad superficial e interfacial de las capas constituyentes y 2) la uniformidad y el espesor individual de las películas constituyentes.

Ha sido mencionada con anterioridad la estrecha relación que existe entre la microestructura de las películas de carbono y algunas de las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas que muestran dichas películas [2-5]. A la fecha, cuando las aplicaciones comerciales de los recubrimientos de carbono han ido más lejos que el entendimiento científico de este material (como película delgada), es probable que desarrollos futuros en esta tecnología podrían depender totalmente de los resultados de la investigación de la relación estructura-propiedades en las películas de carbono. Un gran número de autores han reportado con anterioridad la fuerte dependencia de la microestructura de dichas películas: 1) con el método de preparación y 2) la modificación, para un método dado, de ciertos de los parámetros involucrados en la formación [6,7]. Adicionalmente podemos mencionar que, bajo ciertas condiciones es posible inducir cambios estructurales y por lo tanto cambios en las propiedades, de las películas de carbono ya formadas. En particular, se ha reportado cristalización, mediante tratamientos térmicos de películas a-C ya formadas. Podríamos mencionar que el estudio del fenómeno de cristalización en películas de a-C es importante ya que en algunas de las aplicaciones de las películas de carbono amorfo o microcristalino, dichas películas son utilizadas en dispositivos cuya temperatura de operación aumenta significativamente respecto a la temperatura ambiente; ejemplo de esto, son las películas de carbono que son usadas como elementos de espejos para rayos X, que se ven sometidas a una incidencia de radiación intensa que eleva considerablemente su temperatura. La transición de fase amorfa a fase cristalina de las películas de carbono, inducida por tratamiento térmico, ha sido ampliamente estudiado, utilizando diversas técnicas, tales como conductividad DC [8,9], Resonancia de spin [8,10] y espectroscopia Raman [8,13]. Dillon y colaboradores [14] utilizando espectroscopia Raman, encontraron evidencia de nucleación y crecimiento de partículas gráficas en películas de carbono, originalmente amorfas, tratadas térmicamente con temperaturas de 600°C bajo atmósferas inertes.

En el presente trabajo, se estudió la microestructura de películas de carbono amorfo preparadas por descarga incandescente, películas que por las características del método presentan incorporación de hidrógeno (a-C:H) y películas preparadas por pulverización catódica; películas no hidrogenadas (a-C). Las técnicas principales de caracterización que se utilizaron en este estudio fueron: 1) MFA para investigar las irregularidades superficiales de películas y 2) Espectroscopia Raman (ER) para obtener un análisis estructural completo. La

descripción detallada sobre las técnicas medición y las técnicas utilizadas para la preparación de estas muestras se presenta por separado. Por otro lado, para algunas de las películas no hidrogenadas, las preparadas por PC, se realizó un estudio sobre su cristalización inducida térmicamente. Como se mencionó anteriormente, la cristalización de películas de a-C se puede lograr con tratamientos térmicos en atmósferas inertes a temperaturas superiores a los 800°C. En este estudio se encontró que, cuando el tratamiento térmico se lleva a cabo en condiciones atmosféricas normales, la cristalización ocurre a temperaturas mucho menores, en este caso 200 °C.

4.2 Procedimientos experimentales

4.2.1 Preparación de muestras.

Como se mencionó en el párrafo anterior, en el presente trabajo se prepararon películas de a-C utilizando dos técnicas: descarga incandescente y pulverización catódica; estas son dos de las técnicas más empleadas para la preparación de este tipo de películas. Es importante mencionar que las películas preparadas por DI, a diferencia de las preparadas por PC, contienen hidrógeno debido a que los átomos de carbono para la formación de la película se obtienen a partir de la descomposición de moléculas de metano, mediante un plasma. La cantidad de hidrógeno incorporado depende de los parámetros de deposición. Las muestras formadas por descarga incandescente fueron preparadas en sustratos de silicio y vidrio sin calentamiento, mediante descomposición de metano. Estas muestras se crecieron usando distintas densidades de potencias en base a lo que se le etiquetó como A, B, C, y D. La tabla 4.1 indica las densidades de potencia, concentración de hidrógeno y dureza Vickers para las cuatro muestras. La concentración de hidrógeno se infirió de mediciones de absorción infrarroja. Las películas que se crecieron cuentan con propiedades que varían, de manera casi continua, de suaves y transparentes a duras y oscuras. La resistividad de estas películas fue mayor a 10^9 ohms/cm y su espesor nominal de 300 nm. Las películas preparadas por la técnica de PC se crecieron en sustratos de silicio y vidrio (similares en cada caso) a partir de un blanco de grafito grado nuclear como fuente de carbono. El sistema utilizado fue de magnetrón plano con una presión de argón de 3 mTorr durante la deposición; fueron utilizadas dos diferentes densidades de potencia, 10 y 40 W/cm². La razón de deposición fue de 18 nm por minuto. Para cada densidad de potencia, la temperatura de sustrato fue variada de temperatura ambiente hasta los 500 °C; el espesor nominal de todas las películas crecidas por este método fue de 500 nm.

muestra	densidad de potencia (W/cm ²)	Concentración de hidrógeno (%)	dureza Vickers (kg/mm ²)
A	0.8	35	1x10 ³
B	2.4	28	8x10 ³
C	3.2	25	1.2x10 ⁴
D	4.8	22	6x10 ³

Tabla 4.1 Películas producidas por descarga incandescente.

4.2.2 Tratamientos térmicos y mediciones Auger.

Las muestras seleccionadas para tratamiento térmico fueron las depositadas a $T_s = T_A$ y 350 °C y con una densidad de potencia de 10 mW/cm², estas fueron recocidas en una mufla (horno tubular) abierta en ambos extremos. Esto es, las muestras fueron expuestas en oxígeno durante el tratamiento térmico. Las temperaturas y tiempo de recocido se variaron desde los 200 hasta los 400°C y desde 0 a 2076 horas, respectivamente. Las mediciones Auger se llevaron a cabo en un sistema de análisis de superficies PHI-550 equipado con un analizador de energía conformado por un espejo cilíndrico de doble paso. Se aplicó a la superficie de la muestra un haz de electrones con energía de 3 KeV; la corriente de haz fue de 1.0 mA. Se utilizó una película de pentóxido de tantalio (espesor de 100 nm) para calibrar la razón de decaído durante su análisis. En este estudio los perfiles Auger se hicieron en las películas de carbono, sin y con tratamiento térmico. De esta manera, la reducción del espesor de la película, y por lo tanto, la razón de evaporación de las películas de carbono, se obtuvo para cada temperatura de recocido; la reducción en el espesor en dichas películas se debe a la vaporización de carbono en forma de CO/CO₂.

4.3 Resultados Experimentales.

4.3.1 Microscopía de fuerza atómica.

La figura 4.1 muestra las imágenes de las películas de carbono hidrogenado producido por descarga incandescente (DI) preparadas con las siguientes densidades de potencia: a) 0.8, b) 3.2, y c) 4.8 W/cm². El área que representan dichas imágenes es 1x1 μm² y la escala vertical en los tres casos es

de 10 Å por división. En estas imágenes es claro observar que la amplitud de las irregularidades de la superficie de las películas, decrece a medida que se incrementa la potencia de RF. Los valores promedio que se estimaron para la diferencia de altura cresta-a-valle (máximo) fueron de 20, 8 y 5 Å para a), b) y c), respectivamente. El valor típico para cresta-a-valle en un sustrato de silicio sin a-C es alrededor de 4 Å.

Las figuras 4.2 y 4.3 muestran las imágenes de los dos conjuntos de muestras formadas por PC y preparadas con densidades de potencia de 10 y 40 W/cm². (la de 350 °C se muestra por separado más adelante). En ambos casos se analiza la dependencia de la topografía superficial en función de la temperatura de sustrato. La figura 4.3 muestra la imagen de la superficie, representando una área de 1 x 1 μm, de las muestras preparadas a 10 W/cm² y con valores de T_s de (a) TA, (b) 200 °C, y c) 400 °C. En todos los casos, la escala vertical es representada con 100 Å por división. En la figura 4.2 se puede apreciar cambios en la microestructura. Conforme se incrementa T_s, las dimensiones de los detalles verticales y horizontales de la superficie se incrementan de manera notable. El promedio del valor de la altura cresta-a-valle, medido para cada muestra fue de 45, 105 y 150 Å para las imágenes a), b) y c), respectivamente. La figura 4.3 muestra, de manera similar a la figura 4.2, las topografías superficiales de las muestras preparadas con 40 W/cm² con los siguientes valores de T_s: a) TA, b) 200 °C, c) 400 °C, y d) 500 °C. También en estas imágenes el área de barrido fue de 1x1 μm con 100 Å por división en la escala vertical. En este caso, también se encuentra una tendencia en la topografía de las muestras, aunque no tan fuerte, similar a la de las imágenes de la Fig. 4.2; esto es, hay un cambio en la topografía de la superficie en función del incremento de los valores de T_s. Es importante hacer notar la diferencia en los detalles superficiales entre las muestras preparadas con T_s=TA, a 10 W/cm² y 40 W/cm²; son de mayores dimensiones los de 40 W/cm². En cuanto a la resto de las muestras equivalentes en T_s, para 10 y 40 W/cm², mantienen detalles superficiales de similares dimensiones. Los valores promedio de la altura cresta-a-valle fueron 95, 130, 140 y 135 Å para las imágenes a), b), y c) de la figura 4.3 respectivamente.

Se realizaron barridos de mayor resolución (menor área de barrido, 0.1x0.1 μm), donde es posible distinguir que los "cúmulos" que se observan en las superficies de las figuras 4.2 y 4.3 aparentan estar formados por agregados de partículas con dimensiones entre 300-400 Å. Este tamaño es mayor que el tamaño promedio (menor a 100 Å) estimado de los datos Raman para estas muestras y que se presentan más en la siguiente sección.

Las figuras 4.4 y 4.5 muestran las imágenes, con área de barrido de $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}$, que se obtuvieron con MFA de las películas sin y con tratamiento recocidas al aire, las muestras que fueron depositadas sobre sustratos de silicio con T_s de TA y $350 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. En ambas figuras las imágenes de MFA corresponden a las mismas muestras cuyos espectros Raman se presentan en las Fig. 4.4 y 4.5, respectivamente. De estas imágenes se observa que, la superficie se torna con más defectos y que las dimensiones laterales de los detalles superficiales disminuyen notablemente, conforme se incrementa la temperatura de recocido. La figura 4.6 muestra el promedio de la altura cresta-a-valle, determinado de los datos de MFA para las imágenes de las figuras 4.4 y 4.5, en función de la temperatura de recocido; la gráfica incluye puntos de muestras para las cuales no se presentan datos de Raman y MFA. De esta gráfica se puede observar, que la altura de los detalles de la superficie de las muestras, que fueron preparadas sobre sustratos a TA, permanece básicamente constante; aunque las dimensiones de los detalles laterales se reducen de manera muy notoria. Para las muestras depositadas con una T_s de $350 \text{ }^\circ\text{C}$, las películas sin recocido exhiben detalles de mayores dimensiones, mismos que reducen su dimensión con el incremento de la temperatura de recocido.

4.3.2 Espectroscopía Raman.

Como se ha mencionado, diversas técnicas analíticas se han empleadas para la caracterización de la microestructura de materiales de carbono. Hasta la fecha, la espectroscopía Raman se ha distinguido por ser una herramienta fundamental en la caracterización de este tipo de materiales. En este estudio se ha hecho uso intensivo de esta técnica, para caracterizar la estructura de todas las películas estudiadas en este trabajo, por lo que consideramos que es necesario hacer una breve descripción (adicional a lo que se mencionará posteriormente en un apéndice de trabajo), de las principales características del espectro Raman en los diferentes estados estructurales de materiales carbonosos.

El espectro Raman de las dos estructuras cristalinas del carbono, diamante y grafito, es bien conocido. El espectro Raman de primer orden (monocristalino) del diamante consiste de una sola línea en 1332 cm^{-1} . El espectro correspondiente para el grafito monocristalino cuenta con una sola línea en 1575 cm^{-1} a esta línea se le conoce como línea G. El grafito policristalino exhibe otra línea en 1355 cm^{-1} ; a esta línea algunas veces se le llama línea D. De acuerdo a lo reportado en la Ref. 11 la intensidad de esta banda es inversamente proporcional al tamaño efectivo de los pequeños cristales en el plano basal del grafito. Como ilustración en la figura 4.7 se muestran los espectros Raman de un cristal de diamante y de un grafito policristalino. Para el diamante se observa una

sola línea en 1332 cm^{-1} . Para el grafito se observan dos líneas, en 1580 (línea G) y en 1358 (línea D) cm^{-1} ; la razón de intensidades de las líneas G y D (I_D/I_G) se ha determinado en 0.69 . Tunistar y Koeing [11] han demostrado que el espectro Raman del grafito policristalino cambia suavemente conforme disminuye el tamaño de grano (cristalitos); esto es, este modo de vibración, línea D, se origina por el confinamiento cuántico de los fonones en los pequeños cristales que integran el policristal. Este confinamiento rompe la simetría traslacional y por lo tanto la conservación del momento ($k=0$) durante el proceso Raman. Finalmente podemos decir que esta línea D nos permite cuantificar la cantidad de desorden en materiales de carbono policristalinos y/o amorfo. En el caso límite del carbono amorfo, todos los modos de vibración son permitidos y el espectro Raman es una integración de la densidad de modos de vibración; la estructura de estos materiales amorfos, generalmente se analizan en términos de la posición, la razón de intensidades (I_D/I_G) y el ancho de banda de las líneas G y D. El espectro Raman del películas de carbono amorfo esta compuesto de una banda asimétrica y amplia sobre los 1500 cm^{-1} , una banda de menor intensidad con forma de silla de montar, esta ultima banda se localiza entre los 200 y 900 cm^{-1} [15,16] Se ha observado que el perfil del espectro Raman del carbono amorfo varía con el método y las condiciones de formación o deposición. Por ejemplo, los perfiles de los espectros Raman de películas de a-C:H son diferentes a los perfiles de los espectros de películas de a-C sin hidrógeno. Frecuentemente estas diferencias se han atribuido a la existencia de enlaces tetragonales (sp^3), los cuales son introducidos por el hidrógeno, sin embargo, la relación entre las propiedades de las películas y el perfil del espectro Raman correspondiente, permanece aún ambigua. [17,18].

La figura 4.8 muestra los datos obtenidos, por dispersión Raman de primer orden para las muestras DI crecidas con las siguientes densidades de potencia, a) 2.4 , b) 3.2 , y c) 4.8 W/cm^2 . En la muestra de 0.8 W/cm^2 no se observó señal Raman. Para esta muestra se observó una banda de emisión fotoluminiscente que aparece en la misma región espectral. Esta banda de emisión, centrada alrededor de los 2.0 eV , ha sido reportada con anterioridad [19] en muestras a-C:H altamente hidrogenadas. El origen de esta banda ha sido asociado con la recombinación de pares electrón-hueco en la red de carbono amorfo, red que contiene una mezcla de átomos con enlaces tipo sp^2 y sp^3 [20,21]. La señal Raman en el espectro de la figura 4.2 es dominada por una línea ancha centrada alrededor de los 1530 cm^{-1} con un hombro que se evidencia de manera muy tenue del lado de las bajas energías, este hombro se desvanece conforme se decrementa la densidad de potencia. Este tipo de detalles han sido reportados en muchos estudios anteriores, y se han asociado con la estructura de carbono amorfo que contiene, como enlace dominante, el del tipo trigonal [14,22-23]. Los

cambios observados en el espectro de la Fig. 4.7 de acuerdo con estudios anteriores, pueden ser interpretados en términos de un incremento en el ordenamiento de la estructura amorfa sin una formación aparente de cristales de grafito [11].

Las figuras 4.9 y 4.10 muestran los espectros Raman de primer orden obtenidos de los dos conjuntos de películas preparadas por PC a 10 W/cm^2 y 40 W/cm^2 . La figura 4.9 muestra la dispersión Raman para las muestras con densidad de potencia de 10 W/cm^2 y valores de T_s : a) TA, b) 200°C , y c) 400°C , respectivamente, así mismo la figura 4.10 corresponden a los espectros de las películas con 40 W/cm^2 y valores de T_s = a) TA, b) 200°C , c) 400°C y d) 500°C . Como se mencionó anteriormente, la dispersión Raman de primer orden de los materiales de carbono es bien conocida y las diferencias que puedan presentar dichos espectros, se explican en base a diferencias estructurales. Par el caso del grafito cristalino, se cuenta con una sola línea Raman, línea G,. Sin embargo las películas de este trabajo fueron preparadas con una estructura amorfa o con una distribución de tamaño de grano bastante amplia [23-25].

Como se mencionó en párrafos anteriores, el espectro de las películas de carbono, que contienen principalmente enlaces tipo grafito (trigonales), evidencian un ensanchamiento asimétrico sobre 1500 cm^{-1} y muestran además, en la región de bajas frecuencias ($200\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$), una banda poco intensa con forma de silla de montar. Cabe resaltar la diferencia que existe entre los espectros Raman de la figura 4.8 y 4.9, que corresponden ambos a películas con estructuras amorfas, pero el perfil Raman es evidentemente diferente. Como ya ha sido señalado en párrafos anteriores, el hidrógeno induce enlaces sp^3 y que la intensidad relativa de la banda principal (la de 1500 cm^{-1} y su hombro) es una medida de la razón entre los enlaces sp^3/sp^2 . Además, se ha mencionado que variaciones en el espectro Raman se pueden atribuir a efectos de resonancia [26]. Como se mencionó, en el espectro Raman de grafito policristalino son características dos líneas, línea G y D. La última (D) está asociada a una pérdida de orden en la estructura gráfica [11,19]. Como ha sido reportado previamente, conforme se incrementa la temperatura de sustrato (Fig. 4.9) o utilizando tratamientos térmicos posteriores a la deposición, se observa que la banda ancha, que corresponde a una estructura completamente amorfa, se divide en dos líneas, que corresponden de acuerdo a la posición de sus máximos, a la línea G y D, y que indican el nacimiento de una estructura gráfica cristalina. El efecto que ocasiona el incremento en la densidad de potencia sobre las películas de carbono, se puede apreciar notablemente en el espectro de la figura 4.10(a), donde la división de la banda principal (definición de las bandas D y D) se aprecia desde la muestra depositada con $T_s = \text{TA}$, indicando cierto grado de cristalización.

Conforme se incrementa la temperatura de sustrato la división de la banda principal es más notoria y por lo tanto se tiene mayor grado de cristalización. Sin embargo, es claro que aún a $T_s = 500\text{ }^\circ\text{C}$ siguen apareciendo las bandas a bajas frecuencias; indicador de la estructura amorfa de las películas de carbono.

La figura 4.11 muestra el espectro Raman de las películas de carbono formadas por PC a $T_s=TA$ y que fueron seleccionadas para tratamiento térmico. La figura muestra los espectros Raman antes y después del tratamiento térmico. El tratamiento térmico se realizó en condiciones atmosféricas, por períodos de tiempo sucesivos; esto es, cada una de las muestras fue puesta en el horno durante un cierto período de tiempo, luego removida del horno, caracterizada y nuevamente puesta en el horno por un período de tiempo adicional. El tratamiento térmico finalizó para las muestras b) y c) cuando el proceso de cristalización se completó; en la muestra a), cuando se detectaron las primeras etapas de cristalización. Con base a lo que se ha mencionado anteriormente, en lo que respecta al espectro Raman de materiales de carbono, podemos concluir que el espectro de la figura 4.11 a) corresponde a una estructura completamente amorfa. En los espectros b), c), y d) de la misma figura, la banda principal, que corresponde a una estructura amorfa, se divide en dos bandas; una es la línea D, que se asocia al desorden dentro de una estructura gráfica cristalina y la banda G que es característica del grafito cristalino. El espectro e) de la figura 4.11 corresponde a una película recocida en atmósfera de argón a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante tres horas. A esta muestra, antes del tratamiento térmico, se le depositó una capa de 30 nm de $\text{SiN}_x\text{:H}$ (amorfo), para prevenir una contaminación adicional de oxígeno. En los espectros de la figura 4.11, la forma de "silla de montar", que se observa en la región de bajas frecuencias, casi se desvanece en los espectros c) y d) pero en e) y b) aún es posible observarla, aunque muy disminuida. Esta componente a bajas frecuencias del espectro Raman de películas de carbono está relacionada con la participación de modos acústicos en la dispersión Raman; por lo tanto esta no es observada en el espectro Raman de primer orden de muestras completamente cristalizadas. Se puede concluir que en las muestra que corresponden a los espectros b) y e) hay una componente amorfa. El método propuesto por Tunistra y Koeing [11], permite calcular el tamaño de los cristalitas de las muestras. Para la recocidas a temperaturas de $250\text{ }^\circ\text{C}$, $400\text{ }^\circ\text{C}$ y $800\text{ }^\circ\text{C}$ se encontró que es de $5\text{-}10\text{ nm}$. Para la muestra cubierta con SiN_x y temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$ el tamaño de partícula fue menor de 5 nm .

La figura 4.12 muestra los espectros de las películas depositadas manteniendo la temperatura del sustrato a $350\text{ }^\circ\text{C}$ y con diferentes temperaturas de tratamiento. Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo en aire y a temperaturas y tiempos en los rangos de $200\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$ y $0\text{-}504$ horas, respectivamente. Para la película sin tratamiento, espectro a), se puede apreciar

un doble cresta en la banda principal, que corresponde a las líneas G y D. Este espectro sugiere que esta película podría estar constituida por trazas de pequeños cristales de grafito embebidas en una matriz carbono amorfo. En los espectros Raman de las muestras tratadas a 200 °C por 504 hrs, 300 °C por 47 hrs, y 400 °C por 3 hrs, es más notoria la separación de los dos crestas y un ligero, pero apreciable, incremento entre la razón de intensidades I_D/I_G conforme se incrementa la temperatura de tratamiento. Es notable además, el desvanecimiento de la componente de bajas frecuencias para todas las muestras con tratamiento térmico, indicando que para las condiciones de tratamiento, arriba indicadas, se encuentra una cristalización completa. El tamaño de partícula determinado en los espectros b), c) y d) fueron de 6.3, 5.8, y 5.2 nm, respectivamente.

Se sabe que, los mecanismos de cristalización, inducidos por tratamientos térmicos, dependen de la estructura del material. El material puede consistir de un estructura puramente amorfa o un mezcla de estructura amorfa y cristalina [31]. Bajo tratamiento térmico, en general, el incremento de la fracción de volumen de las componentes cristalinas es más rápido porque el proceso involucra básicamente el crecimiento de los cristalitos ya presentes en la estructura. Si la estructura inicial es totalmente amorfa, la cristalización inicia con la nucleación de pequeños granos y por consiguiente, el incremento en la fracción de volumen en la componente cristalina es asociada con la nucleación o nucleación más el proceso de crecimiento de grano. Por ejemplo, se ha encontrado que películas de silicio, tratadas térmicamente, que están constituidas por una mezcla de fase amorfa y fase cristalina dan como resultado cristalitos de mayor tamaño que los que se obtienen por recocido de muestras con estructura completamente amorfas (antes del tratamiento) [32, 33]. Para nuestras muestras de carbono se encontró un comportamiento muy similar al mencionado en el párrafo anterior. Se observó una razón de cristalización más rápida en muestras preparada a T_s de 350 °C, para una temperatura de recocido dada, esto indica que la razón de crecimiento de partículas ya existentes dominan sobre la nucleación.

Si se tiene oxígeno presente durante un recocido en aire se espera tener cierta oxidación de las películas de carbono con la evolución de CO y/o CO₂ como productos de reacción. De acuerdo a lo reportado por otros autores, se encontró que la razón de vaporización depende de la temperatura de recocido, pero no de el tiempo de recocido a una temperatura fija [34,35]. Para determinar la razón de vaporización, el espesor de la película fue medido después cada paso de recocido, utilizando el perfil de la señal de Aguer, se determinó el espesor del carbono remanente. La razón de vaporización se obtuvo dividiendo el espesor de la película vaporizada por el total del tiempo del tratamiento. Este procedimiento se repitió después de cada temperatura de recocido. La figura 4.13 muestra en un

gráfico semilogarítmico de la razón de vaporización en Angstroms por minuto en función del inverso de la temperatura de recocido para las muestras preparadas a las dos T_s . Como se puede observar, con excepción de un punto, obedecen un comportamiento lineal, lo cual indica que la oxidación es térmicamente activada. El hecho que uno de los puntos siga un comportamiento diferente indica que la cinética de la reacción C-O depende de la estructura original del material. Las películas de carbono preparadas a TA no muestran ninguna reducción del espesor durante el tratamiento a los 200 °C hasta arriba de los 1600 hrs, cuando la señal de grafito microcristalino comienza a aparecer en el espectro Raman. Una vez que la cristalización inicia, la vaporización ocurre con una rapidez que depende solamente de la temperatura. Para temperaturas de recocido altas, la razón de vaporización es básicamente independiente de la T_s (Fig. 4.13). A estas temperaturas de recocido las películas crecidas a TA cristalizan en períodos de tiempo cortos y por lo tanto la razón de vaporización es muy similar a la que se obtiene en muestras cristalinas. La dependencia de la razón de oxidación con la estructura del carbono ha sido estudiada por varios autores. Du y colaboradores [34] sugieren una razón de oxidación mayor para el carbono con estructura amorfa que para el carbono que cuenta con estructura policristalina, lo cual es contrario a nuestros resultados.

La reacción del oxígeno con carbono ha sido ampliamente estudiada desde hace varias décadas. De estudios anteriores, varios mecanismos de reacción han sido propuestos. Es sabido que la razón CO/CO₂ depende de la temperatura de recocido y de la presión parcial del oxígeno. A temperaturas abajo de los 600 °C, la reacción produce principalmente CO (gas) y el valor de la energía de activación para este proceso fue determinada en 0.76 eV. La energía de activación correspondiente para formar CO₂ es menor (0.23 eV) [35], esta reacción es más eficiente a temperaturas altas [36]. En nuestro caso, considerando el rango de temperaturas de recocido y una pendiente de 0.93 eV, en la gráfica de Arrhenius de la figura 4.13, La reacción CO probablemente domina el proceso de vaporización.

4.4 Discusión y resultados.

Aunque existen algunos estudios del proceso que se lleva a cabo, en las etapas iniciales de crecimiento de películas depositadas por plasma, el consenso general; indica que, este proceso consiste de algunos pasos generales: 1) se inicia con la aparición de islas de material tridimensionales, el número de islas que se forman en la superficie, decrece conforme se incrementa la movilidad superficial; 2) el crecimiento de las, islas, posterior a su formación, se debe a la migración superficial de los átomos que arriban a la superficie; y 3) el continuo crecimiento de las islas conduce a la coalescencia de las mismas, de manera de

formar una red interconectada de islas. La movilidad superficial de las especies que arriban al sustrato, puede ser afectada por: la temperatura del sustrato (T_s), las partículas bombardeantes, la densidad de potencia de la descarga, la presión de gas, y por impurezas [27]. EL bombardeo de partículas invariablemente conduce a una incorporación del gas inerte, utilizado en el decapado del blanco, y a un inevitable incremento en la temperatura del sustrato. Para mayores T_s se incrementa la movilidad superficial y por lo tanto decrece la densidad de los centros de nucleación. [28]. Por otra parte, los átomos de las impurezas adsorbidas tales como átomos de Ar, limitan la movilidad superficial y contribuyen a un crecimiento más uniforme. Es un hecho también que el incremento en T_s permite la desadsorción de las moléculas de gases inerte, que como habíamos mencionado limitan la movilidad superficial. Con base a estos argumentos, se puede decir que, mayores temperaturas de sustrato promueven el crecimiento de películas con una microestructura más pronunciada (accidentada). Para menores temperaturas de sustrato la movilidad de las especies que arriban a la superficie se ve limitada por las moléculas del gas inerte que permanecen atrapadas en la superficie y que favorecen la formación de películas con una superficie más suave y uniforme.

Para las películas formadas por DI, para las cuales el sustrato no se calentó de manera intencional (TA), La movilidad superficial probablemente es controlada por el grado de descomposición o desintegración de las moléculas de metano en el plasma; en otras palabras, la movilidad superficial queda determinada por la estructura química que acompaña al carbono cuando se incorpora a la superficie del sustrato. A bajas densidades de potencia, las moléculas de metano se encuentran prácticamente inalteradas con sólo una ligera modificación en su estructura; por lo que, el carbono se incorpora a la superficie fundamentalmente en forma de metileno [20]. Conforme se incrementa la densidad de potencia es mayor el grado de desintegración de las moléculas de metano. A potencias elevadas, las especies en el plasma tiene tal grado de desintegración que básicamente las especies arribantes al sustrato son carbono e hidrógeno.

Ahora, ¿cómo se puede encontrar una correlación entre el tipo especies que llegan al sustrato y la morfología de la superficie? Primero, es importante recordar que todas las películas de este estudio, exhiben una estructura amorfa independientemente de la densidad de potencia a que fueron depositadas. Probablemente este es uno de los factores mas importantes, ya que sin la formación de centros de nucleación cristalinos los depósitos tiendan a seguir un crecimiento bidimensional con una tendencia a formar una estructura más uniforme. Podría pensarse que esta es la razón de que las películas crecidas por DI presenten una superficie menos accidentada que las crecidas por PC.

Para las películas crecidas por PC se ha observado que a un incremento en la densidad de potencia, corresponde un incremento en la temperatura del sustrato y por lo tanto un decremento en la adsorción de moléculas de gas inerte. Como se mencionó anteriormente, la presencia de especies del gas inerte en la superficie restringen la movilidad de las moléculas que llegan a la superficie; por lo que, la disminución de dichas especies en la superficie, facilita la movilidad de las moléculas a depositar y la formación de islas de material, esto conlleva a la formación de una superficie más rugosa. La diferencia que se observó, en cuanto a la rugosidad, entre los dos conjuntos de películas crecidas por PC probablemente se deba a la temperatura adicional que se le proporciona al sustrato por el bombardeo de partículas y por el calor radiado por el blanco que llega a calentarse, particularmente para las densidades de potencia más altas. Esta temperatura adicional en el sustrato incrementa aún más la movilidad de las moléculas en la superficie y como consecuencia la superficies de las películas depositadas es más rugosas.

Por lo que respecta al comportamiento de la cristalización de las películas de carbono preparadas a dos diferentes temperaturas de sustratos. Con base a los resultados Raman, se observó que para las muestras formadas sobre sustratos a TA exhiben una estructura amorfa y para las muestras formadas con $T_s = 350\text{ }^\circ\text{C}$ se observa una mezcla de las fases amorfa y cristalina. Cuando el recocido se hace en presencia de aire, la cristalización se lleva a cabo a temperaturas tan bajas como $200\text{ }^\circ\text{C}$. Si el recocido se realiza en ausencia de oxígeno la cristalización dentro de la fase gráfica, ocurre a mayores temperaturas de recocido. Durante el recocido, el espesor de las películas decrece a una razón que depende de la temperatura de recocido y la estructura del material, De acuerdo con estudios previos la reacción con oxígeno produce principalmente gas CO. De las imágenes de MFA se observa que debido al recocido las dimensiones laterales de los detalles superficiales disminuyen apreciablemente.

En publicaciones recientes se ha observado que la estructura de germanio amorfo depende fuertemente de la temperatura del sustrato así como del material del sustrato [29, 30]. La estructura de películas depositadas sobre laminas delgadas de aluminio, a bajas temperaturas de sustrato, consiste de islas de material conectadas entre sí, el material que interconecta a las islas es de menor densidad y con una estructura con mayor desorden, que el que constituye a las islas, por otro lado para películas, depositada con T_s más altas, solo aparece la fase del material de mayor densidad. Para películas de germanio amorfo depositado a bajas temperaturas de sustrato la cristalización ocurre en dos diferentes etapas. Aparentemente en la primera etapa, la que ocurre a bajas temperaturas, cristaliza una fase de la red que no puede propagarse

universalmente y la segunda etapa corresponde a una cristalización completa (que se propaga sobre todo el material). Aunque es necesaria una mayor evidencia experimental, de manera de tener un mayor comprensión de estos resultados, uno podría imaginar que condiciones como mayor desorden, menor densidad, o mayor número de defectos podrían favorecer la cristalización mediante recocido.

Como ya se ha mencionado, en las películas de carbono recocidas en aire, el oxígeno remueve algunos de los átomos de carbono, esto ocasionará la formación de un material cuya estructura es altamente porosa y con un mayor número de defectos que facilitarían la cristalización. De manera similar a lo que se ha encontrado en películas de germanio que presentan dos fases [29, 30], uno podría esperar que la cristalización se ve más favorecida en películas recocidas que en aquellas sin recocido y por lo tanto de mayor densidad.

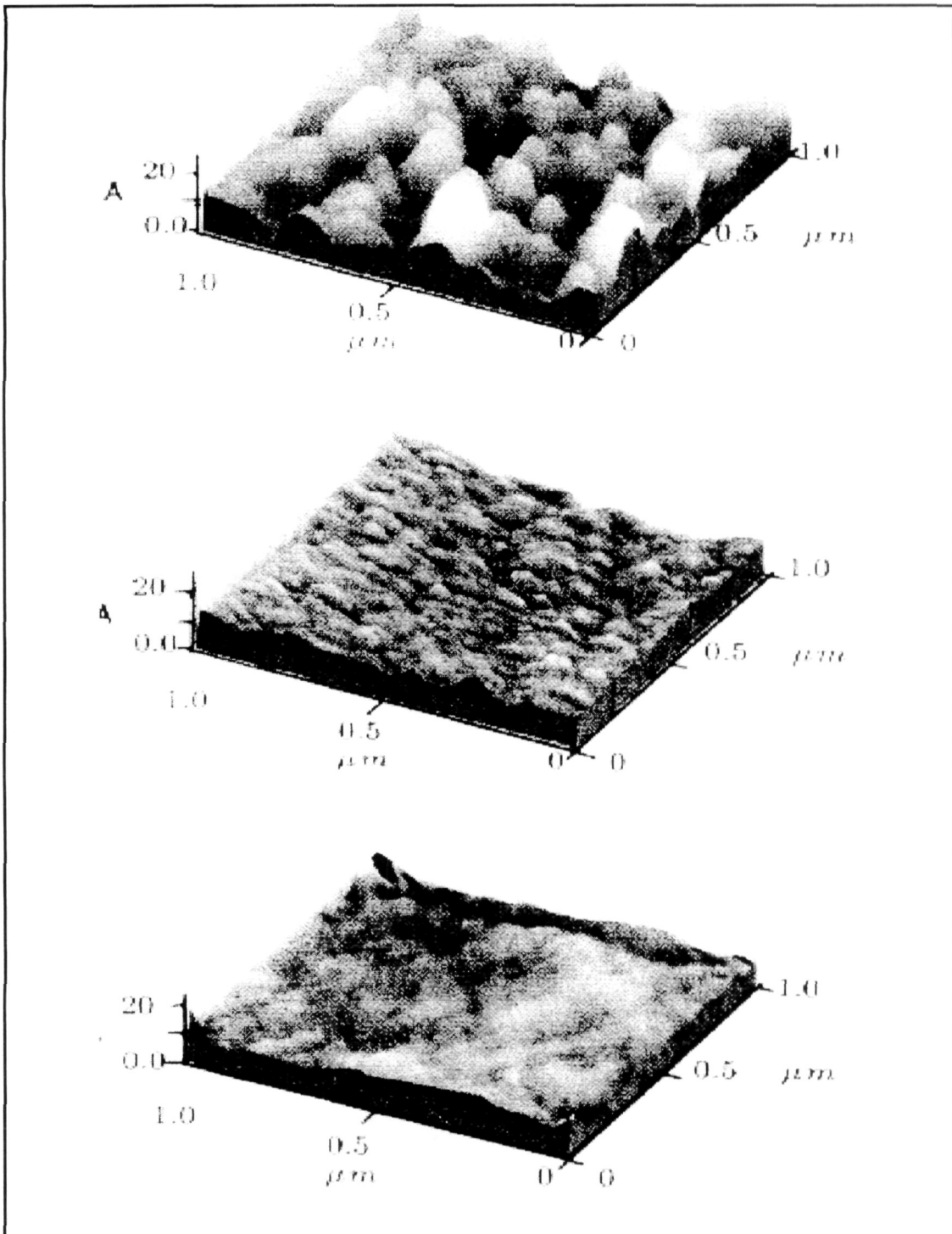


Figura 4.1 Imágenes 3D de la topografía superficial de las películas a-C:H producidas por descarga incandescente con una densidad de potencia de RF de a) 0,8, b) 3.2, y c) 4.8 W/cm²; área de barrido de 1 x 1 micra y una escala vertical de 10 Å por división.

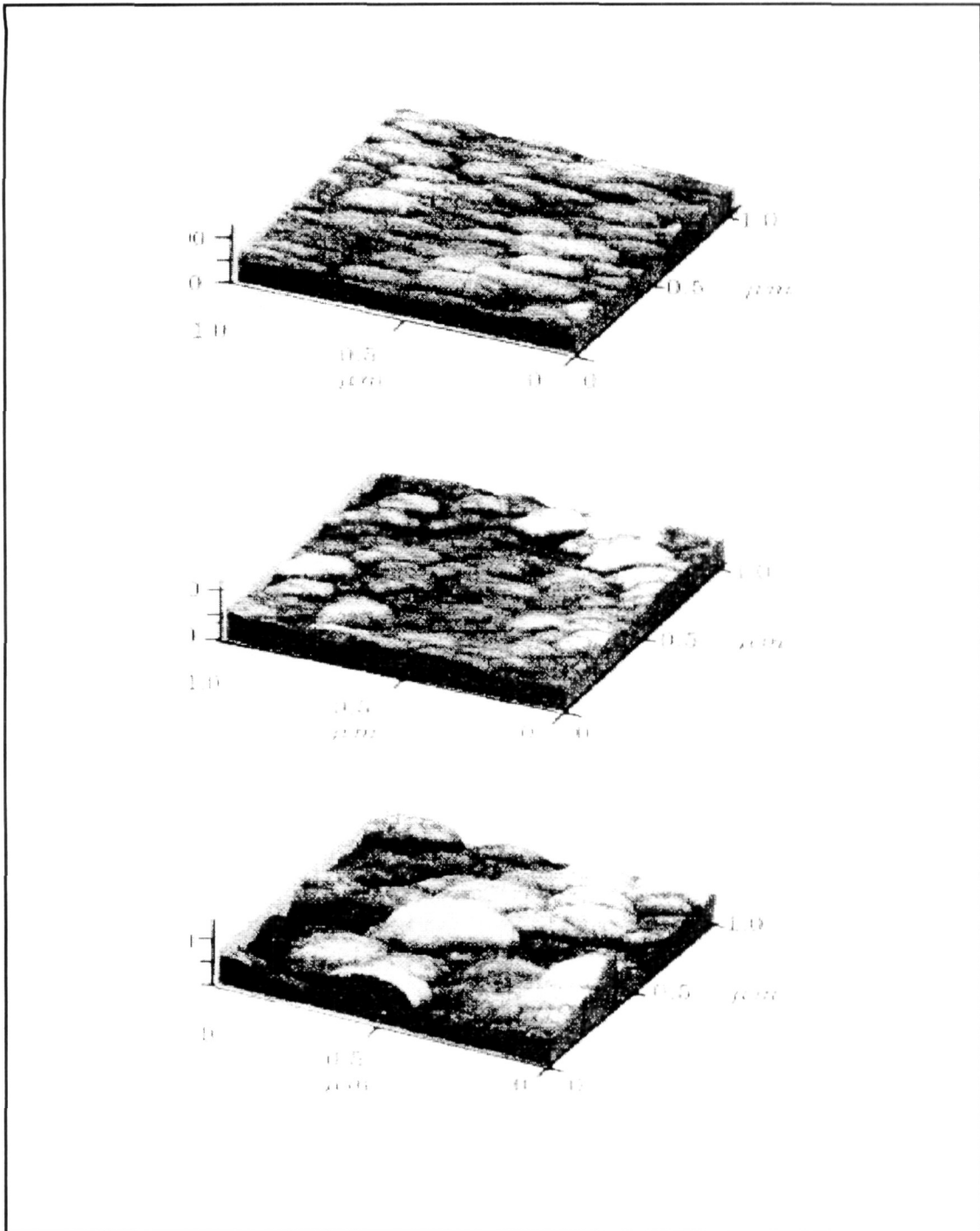


Figura 4.2 Imágenes 3D de la topografía superficial de las películas a-C producidas por pulverización catódica con una densidad de potencia 10 W/cm^2 y depositadas con T_s = a) TA, b) 200 C, y c) 400 C; área de barrido de 1×1 micra y una escala vertical de 100 \AA por división.

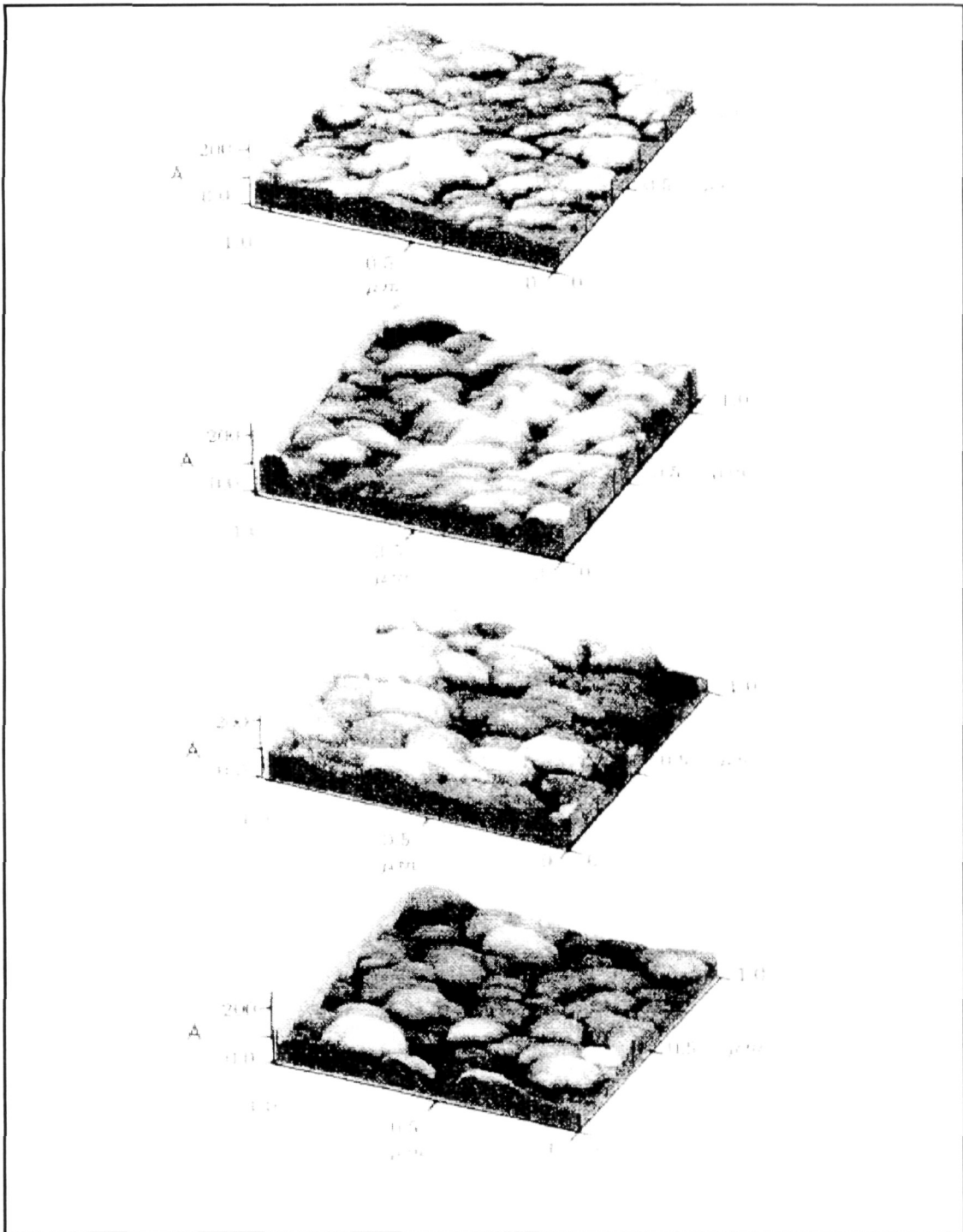


Figura 4.3 Imágenes 3D de la topografía superficial de las películas a-C producidas por pulverización catódica con una densidad de potencia 40 W /cm^2 y depositadas con T_s = a) TA, b) 200 C, c) 400 C, y d) 500 C; área de barrido de 1×1 micra y una escala vertical de 100 Å por división.

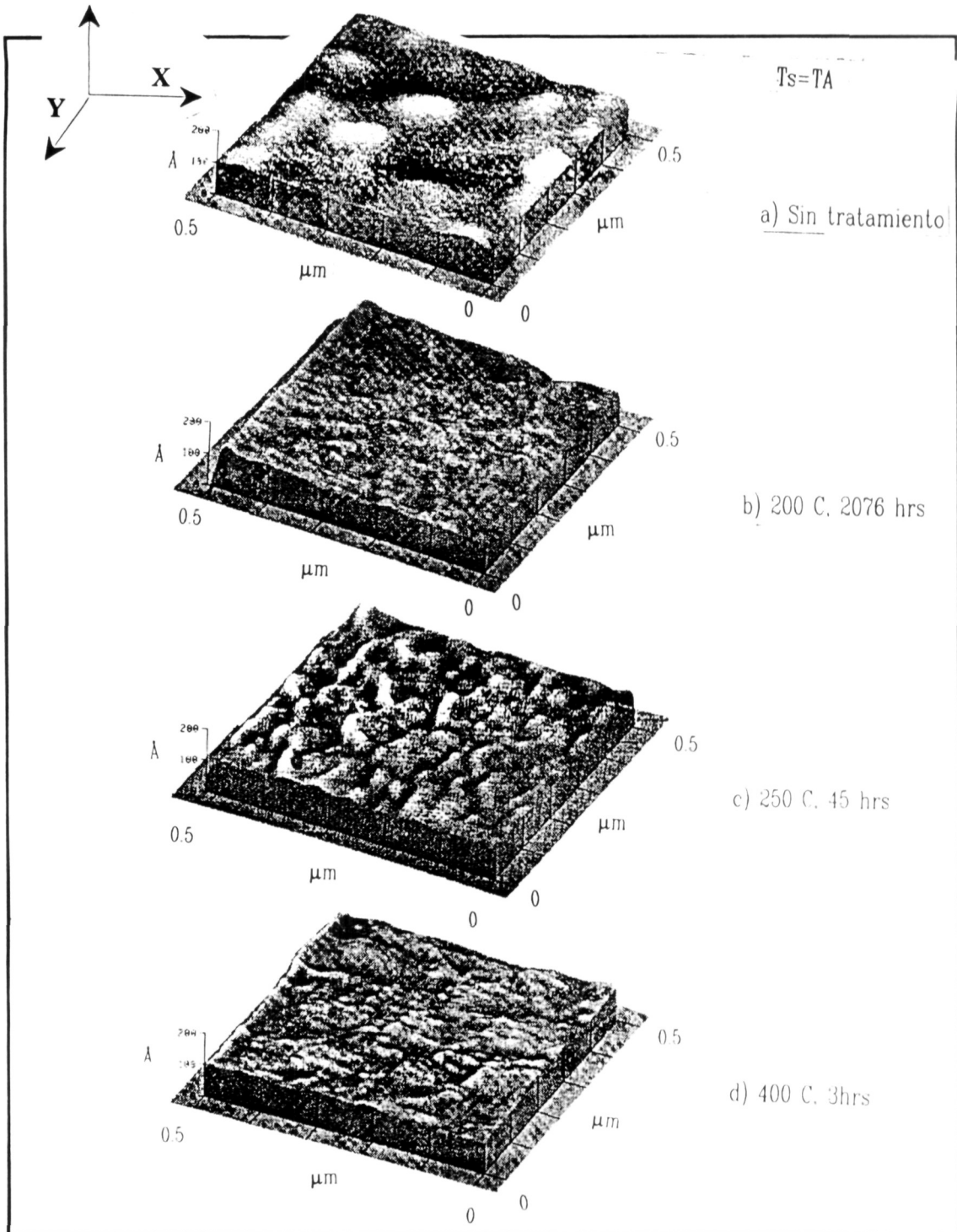


Figura 4.4 Imágenes 3D de la topografía superficial de las películas a-C producidas por pulverización catódica con una densidad de potencia 10 W/cm^2 y depositadas con $T_s = T_A$, a) sin tratamiento térmico, b), c) y d) con tratamiento térmico de 200 300 y 400 C respectivamente; área de barrido de 0.5×0.5 micras y una escala vertical de 100 \AA por división.

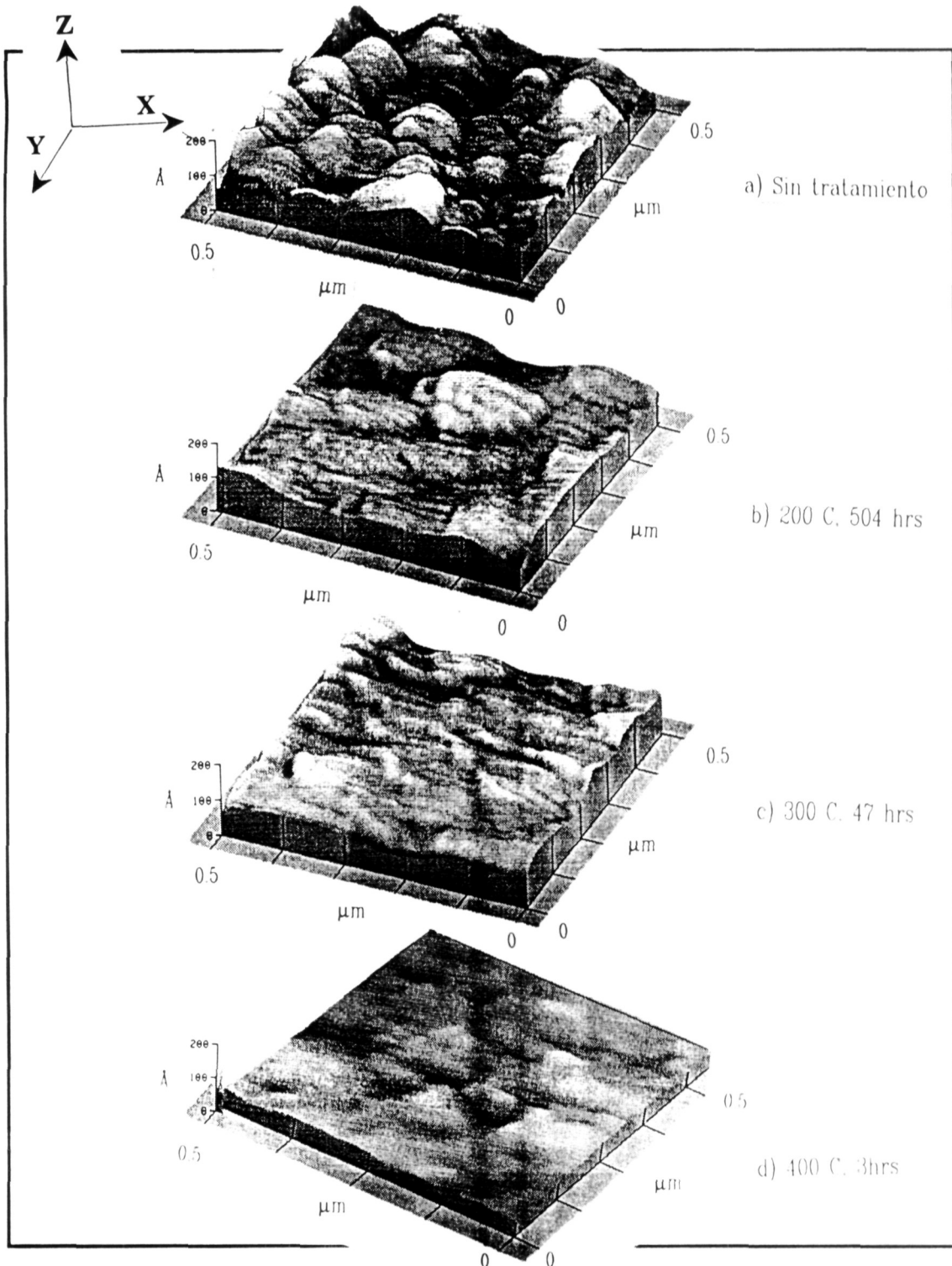


Figura 4.5 Imágenes 3D de la topografía superficial de las películas a-C producidas por pulverización catódica con una densidad de potencia 10 W/cm^2 y depositadas con $T_s = 350 \text{ C}$ a) sin tratamiento térmico, b), c) y d) con tratamiento térmico de 200 300 y 400 C respectivamente; área de barrido de 0.5×0.5 micras y una escala vertical de 100 \AA por división.

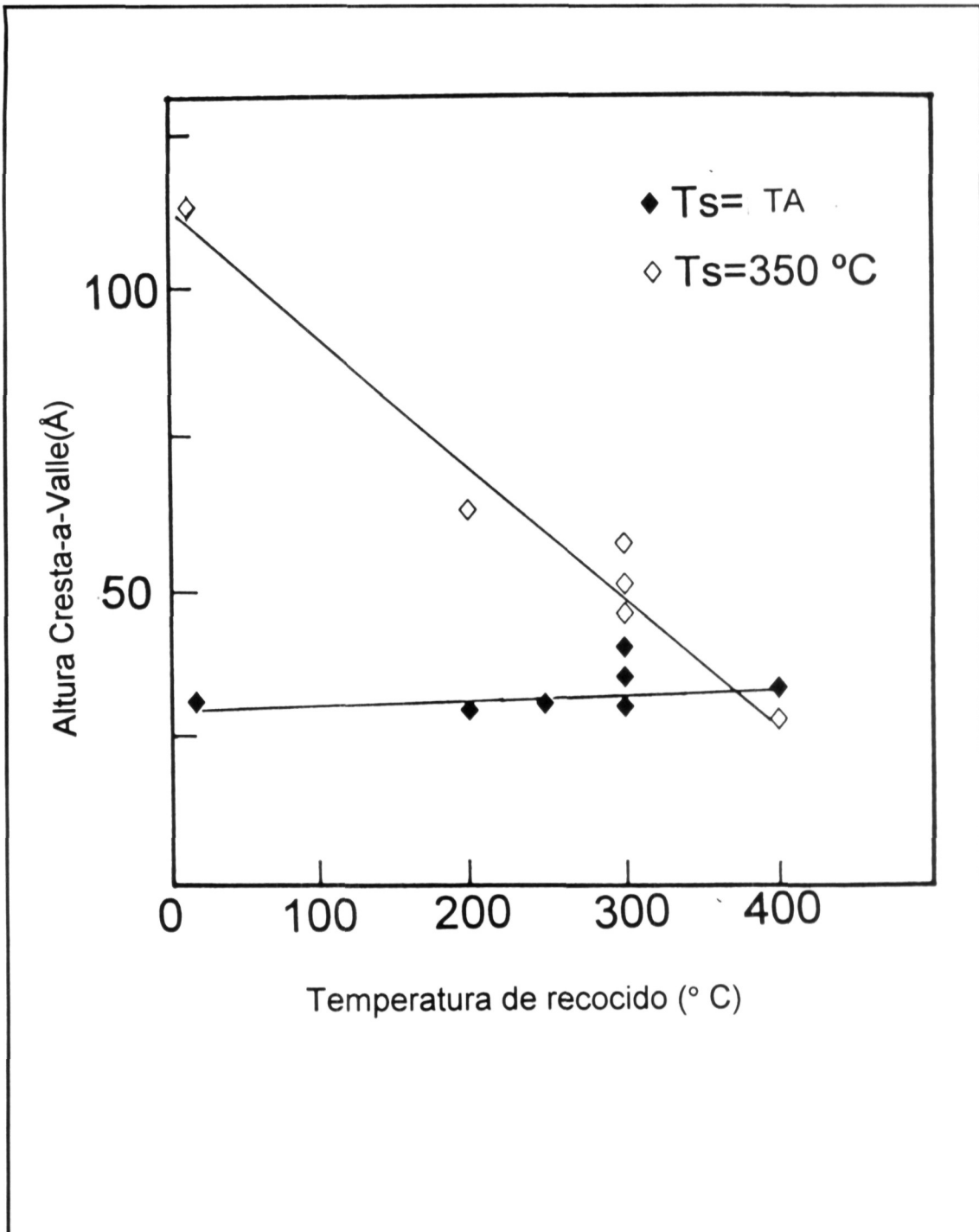


Figura 4.6 Valores promedio de la altura cresta-a-valle, de las mediciones MFA, de los dos conjuntos de las películas de a-C; $T_s = T_A$ y $T_s = 350\text{ °C}$.

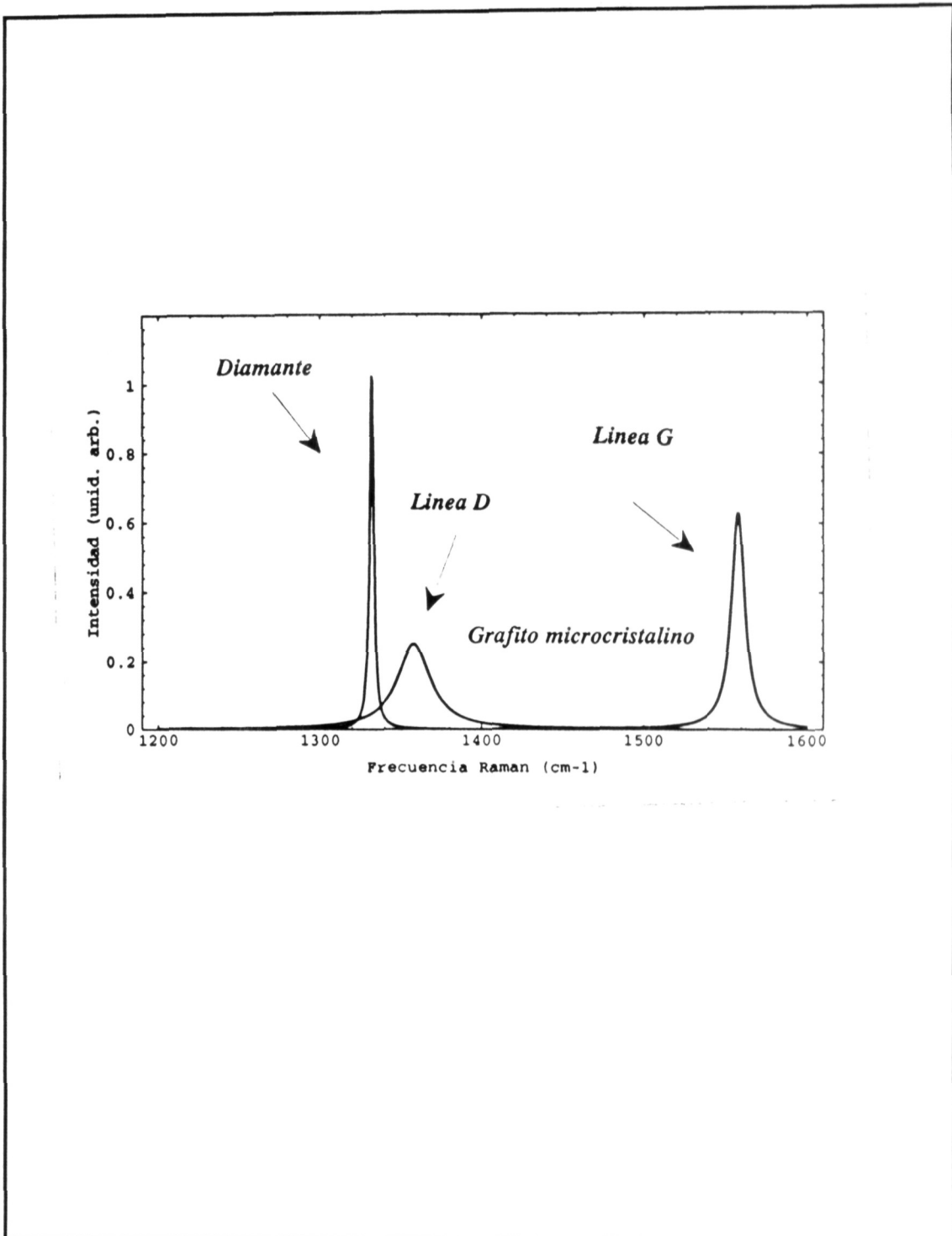


Figura 4.7 Espectro Raman de a) diamante y b) grafito policristalino.

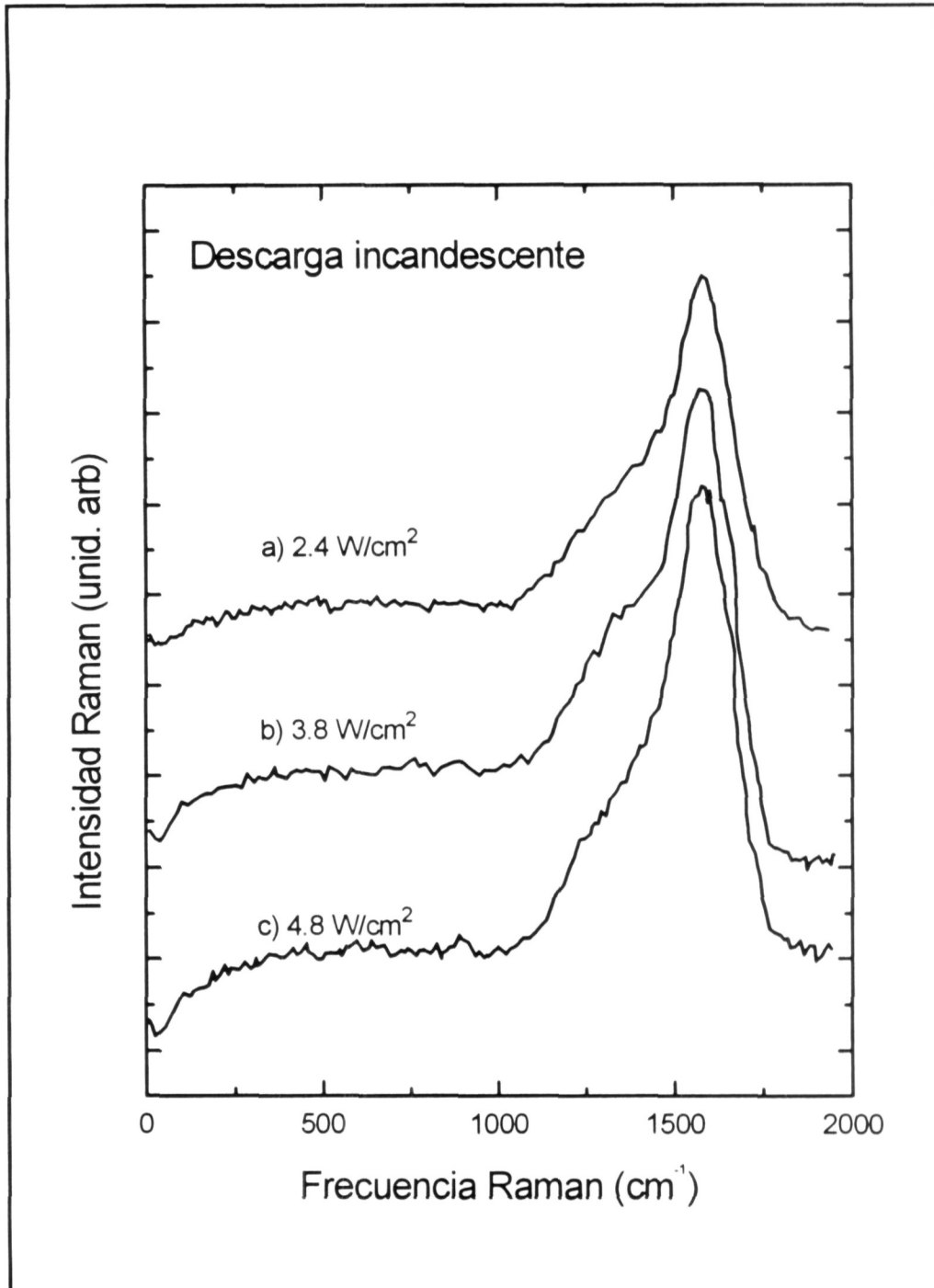


Figura 4.8 Espectro Raman a temperatura ambiente de las películas formadas por descarga incandescente preparadas con densidad de potencia de: a) 2.4, b) 3.2, y c) 4.8 W/cm²

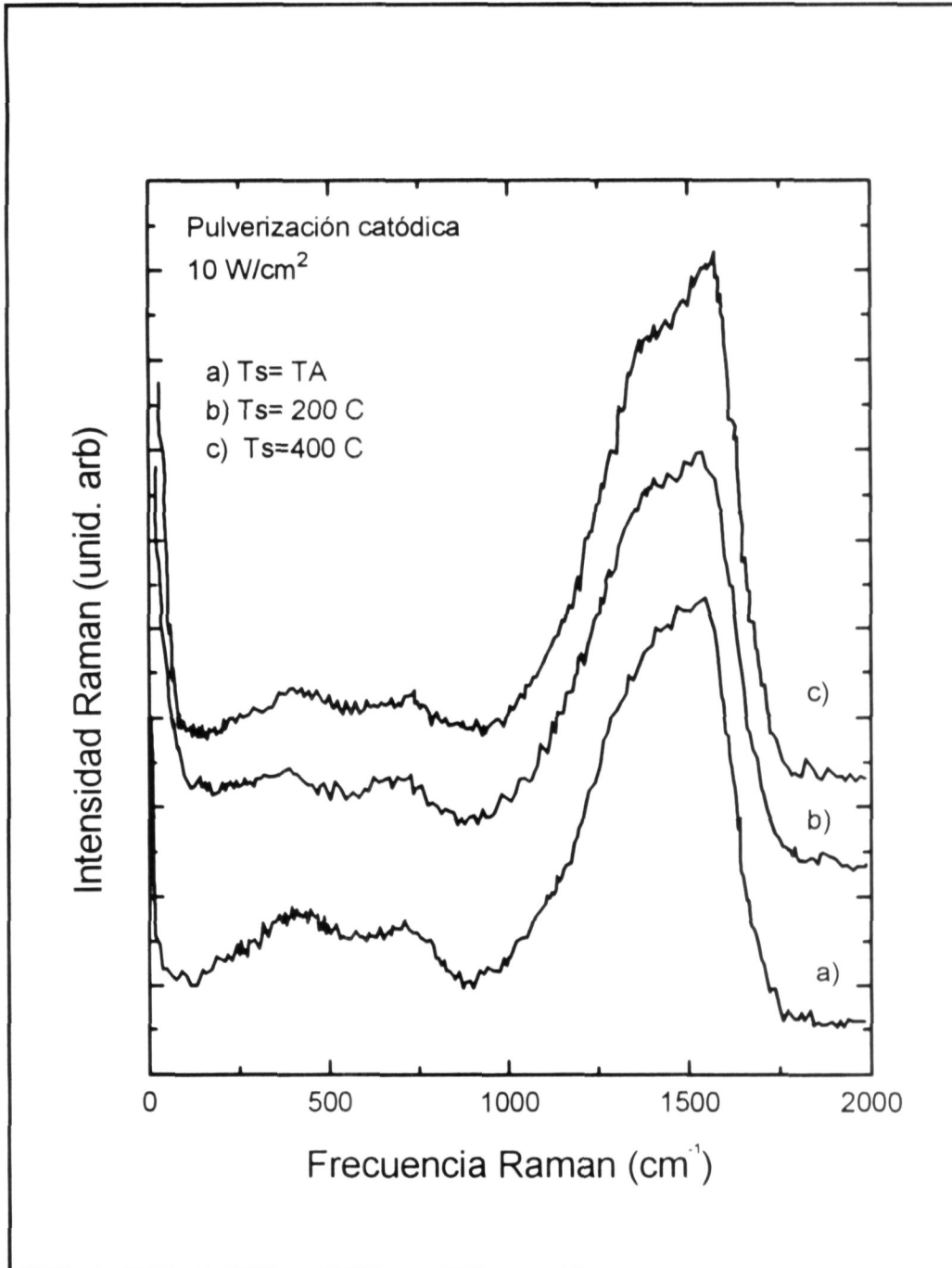


Figura 4.9 Espectro Raman a temperatura ambiente de las películas formadas por pulverización catódica preparadas con densidad de potencia de 10 W/cm² y depositadas a Ts= a) TA, b) 200 C, y c) 400 C.

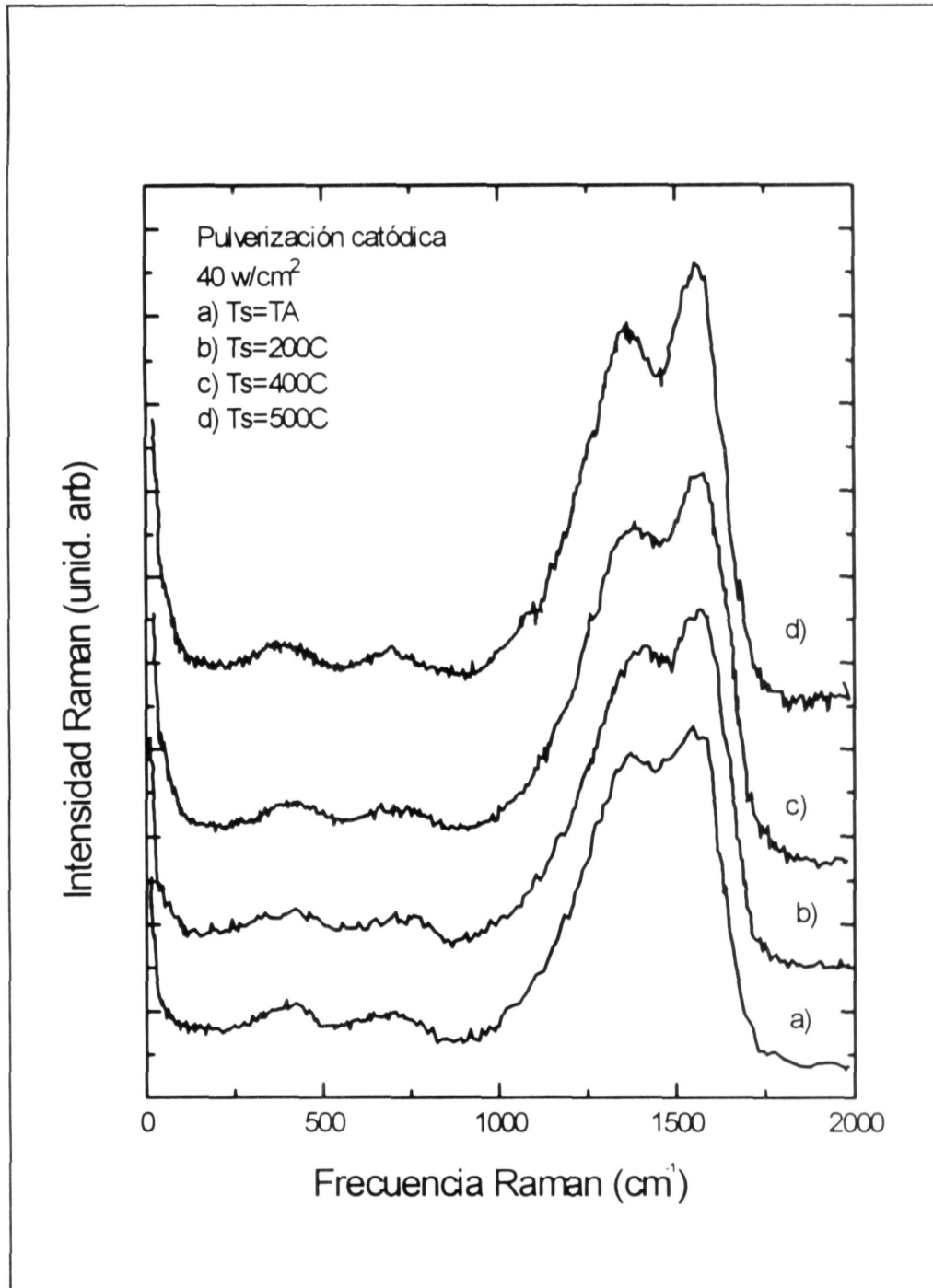


Figura 4.10 Espectro Raman a temperatura ambiente de las películas formadas por pulverización catódica preparadas con densidad de potencia de: 40 W/cm² y depositadas a Ts= a) TA, b) 200 C, c) 400 C, y d) 500 C.

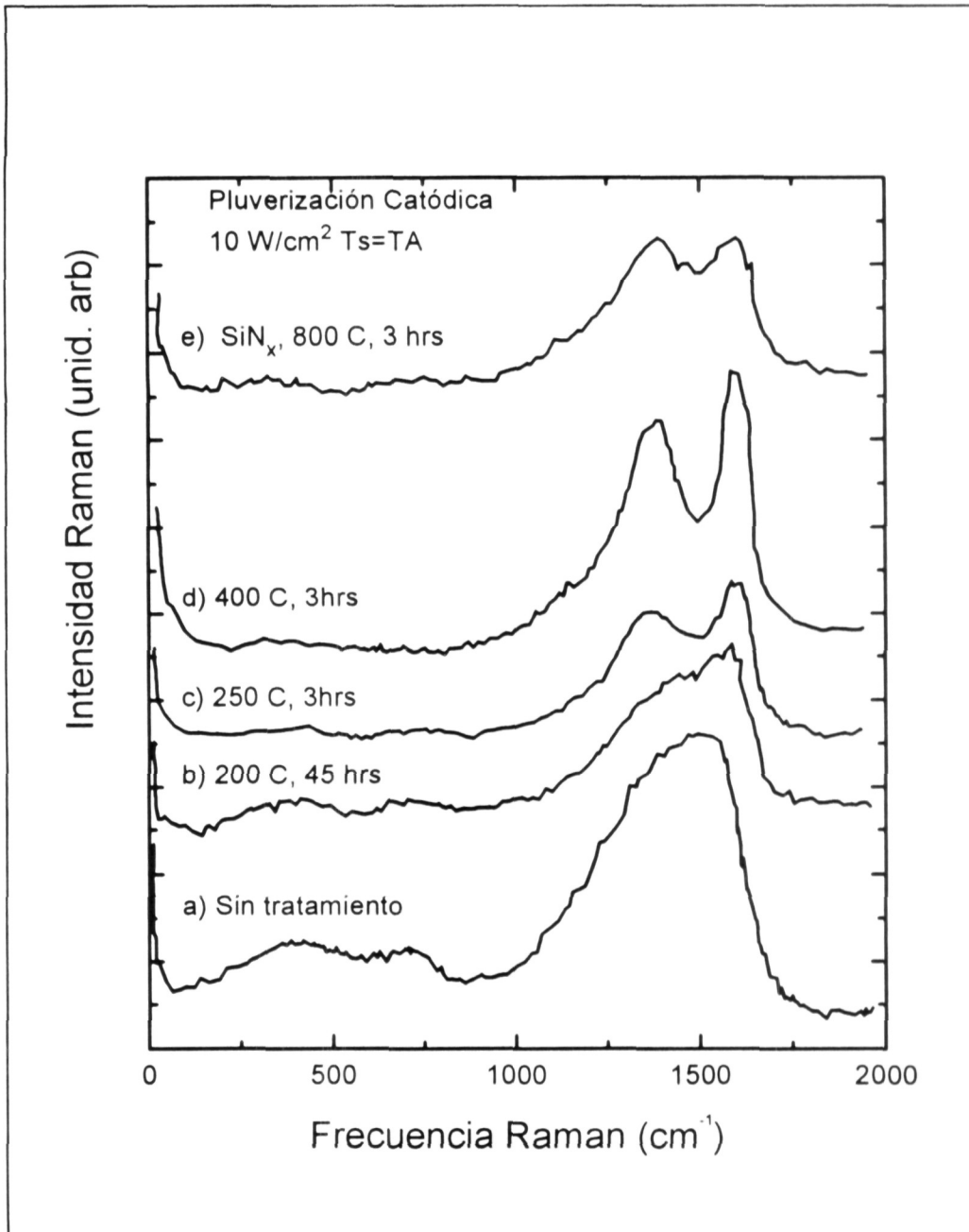


Figura 4.11 Espectro Raman de las películas crecidas por pulverización catódica y depositadas a $T_s=TA$, a) sin tratamiento térmico, b), c), y d) con tratamiento térmico de 200 C, 2076 hrs, 250 C, 45 hrs, y 400 C, 3 hrs; respectivamente. El espectro e) corresponde a la muestra recocida en atmósfera de argón a 800 C, 3hrs. Esta muestra se recubrió antes del tratamiento, con una película de SiN_x .

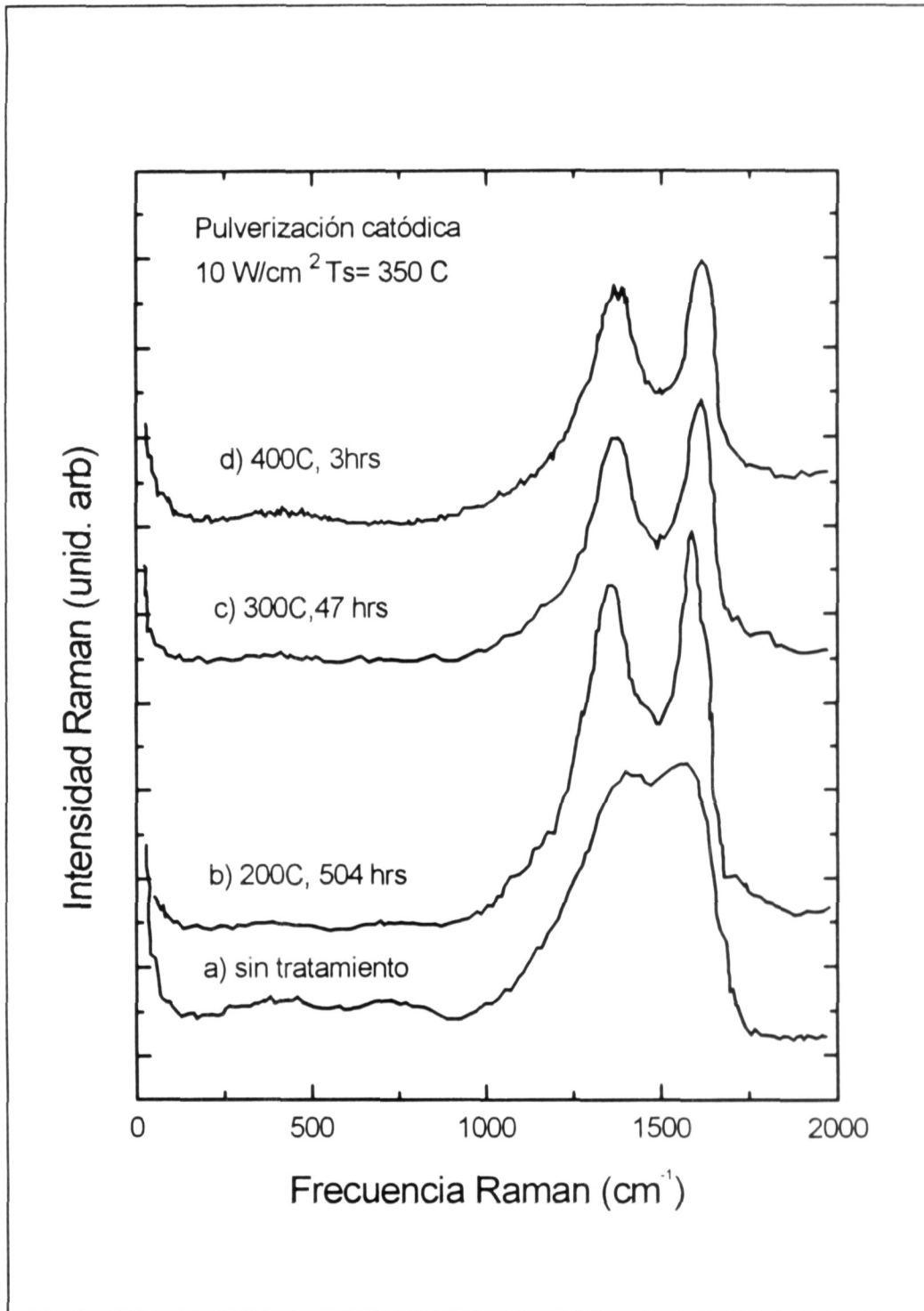


Figura 4.12 Espectro Raman de las películas crecidas por pulverización catódica y depositadas a $T_s=350$ C, a) sin tratamiento térmico, b), c), y d) con tratamiento térmico de 200 C, 504 hrs, 300 C, 47 hrs, y 400 C, 3hrs; respectivamente..

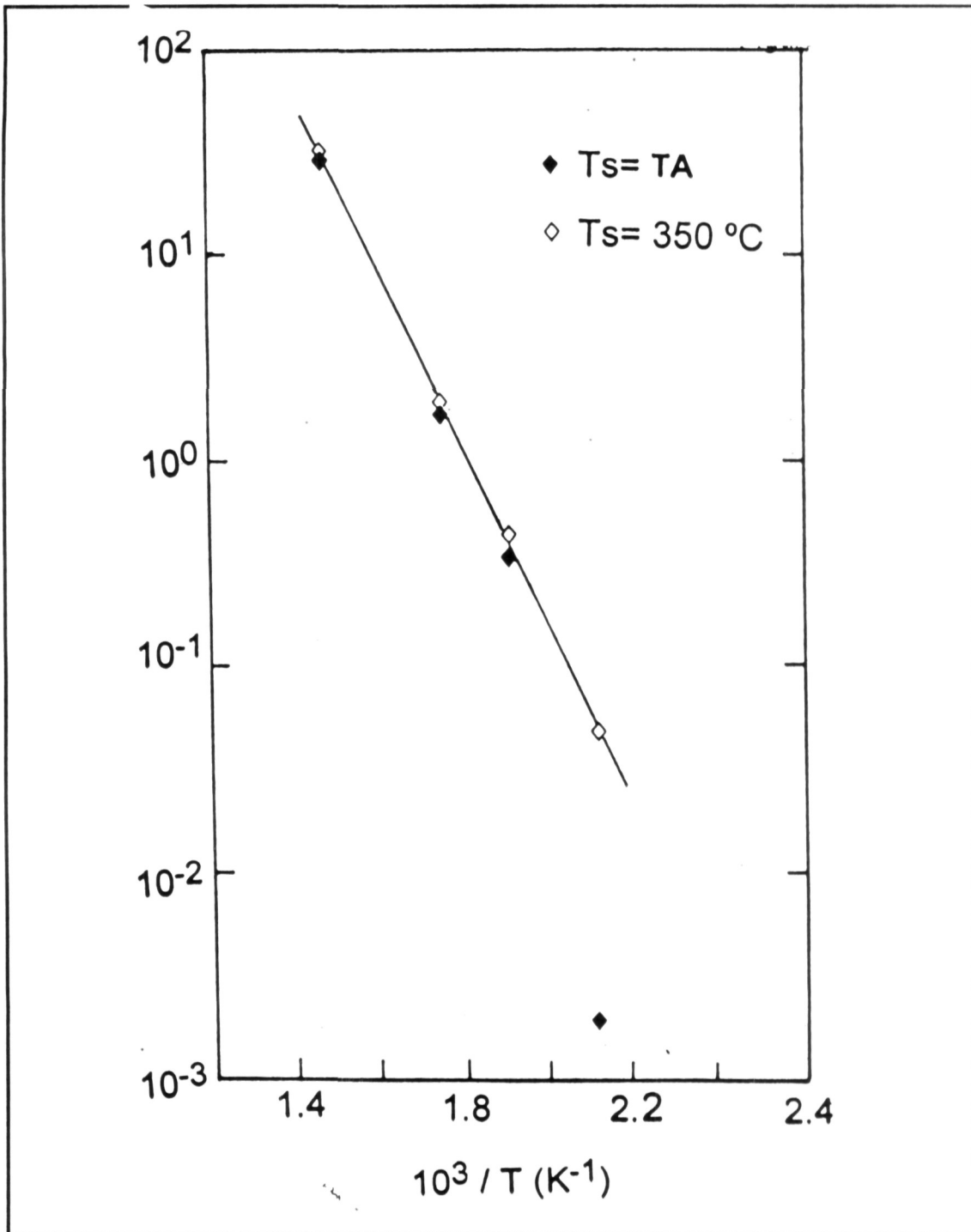


Figura 4.13 Gráfico semi-logarítmico de la razón de vaporización contra el inverso de la temperatura de recocido, para las películas preparadas a las dos diferentes temperaturas de sustrato; $T_s = T_A$ y $T_s = 350\text{ C}$.

REFERENCIAS CAPÍTULO IV

1. *Encyclopedia of Chemical Technology*, edited by Kirk and Petherer, Wiley New York, **4** p. 556 (1980).
2. C. Angus, P. Koidl, and S. Domnitz, *Plasma Deposited Thin Films*, edited by J. Mort and F. Jansen, CRS, Boca Raton, FL, **Cáp. 4**. (1986)
3. J.A. Woollam, B.N. De, L.Y. Chen, J.J. Pouch, and S.A. Alerovitz, *MRS Proceedings Volume: Optical Materials: Processing and Science*, Material Research Society, Pittsburgh, PA, (1989).
4. S. Orzensko, B. N. De, J.A. Woollam, J.J. Pouch, S.A. Alterovitz, and D. C. Ingram, *J. Appl. Phys.*, **64**, p. 4755 (1988)
5. C.P. Klages and R. Memming, in *Properties and Characterization of Amorphous Carbon Films*, edited by J.J. Pouch, and S.A. Alterovitz, *Trans Tech*, Switzerland, p. 609 (1990).
6. J. González-Hernández, C. Vázquez-López, A. Zuñiga-Segundo, B.S. Chao, *Solid State Commun.*, **87**, p. 23 (1993).
7. H. Tsai and D. B. Bogy, *J. Vac. Sci. Technol A* **5**, p. 3287 (1987)
8. S. Orzesko, W. Bata, K. Fabisiak and F. Rozploch, *Phys. Stat. Sol.*, **81**, p. 579 (1984).
9. A. Reyes-Mena, J. González-Hernández, R. Asomoza, and B. S. Chao, *J. Vac. Sci. Tech.*, **A8**, p. 1509 (1990).
10. A. Reyes-Mena, J. González-Hernández, R. Asomoza, and B. S. Chao, *J. Non. Cryst. Sol.*, **114**, p. 310 (1989).
11. F. Tuinstra and J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.*, **53**, p. 1126 (1970), Wada, P.J. Gaezi, and S.A. Solin, *J. Non. Cryst. Sol.*, **35-36**, p. 543 (1980).
12. J. Wagner, M. Ramsteiner, C. Wild and P. Koidl, *E-MRS Meeting*, **17**, p. 219 (1987)
13. R.O. Dillon, J. A. Woollam, *Appl. Phys. Lett.* **51**, p. 1355 (1987).

14. M.H. Brodsky, *Light Scattering in Solid I*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, N.Y., p 3 (1975).
15. J. Robertson and E. P. O'Reilly, Phys. Rev. B, **35**, p. 2946 (1987).
16. M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani and T. Akamatsu, J. Appl. Phys., **64**, p. 6464 (1988).
17. D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds and M. R. Anderson, Phys. Rev. B, **30**, p. 870 (1984).
18. S. Lin and B.J. Feldman, Phys, Rev, Lett, **48**, p. 829 (1982)
19. J. González-Hernández, B.S. Chao, and D.A. Pawlik, J. Vac, Sci, Technol, A **7** p. 2332 (1989).
20. Y. Watanbe and M. Inove, Japn. J. Appl. Phys, **22**, p. 176 (1983)
21. M. Ramsteiner and J. Wagner, Appl. Phys. Lett. **51**, p. 1355 (1987)
22. M. Yoshikawa, *Properties and Characterization of Amorphous Carbon Films*, edited by, J.J. Pouch and Alertovitz, Trans Tech, Switzerland, p. 365 (1990).
23. D. Beam, J. Silverman, R. Lynds, and M.R. Anderson, Phys, Rev, B **30**, p. 870 (1984).
24. N. Wada, P. J. Gaczi, and S.A. Solin, J. Non-Cryst, Solids **35-36**, p. 543 (1980).
25. M. Yoshikawa, G. Katageri, H. Ishida, A. Ishitani, and T. Akamatsu, J. Appl, Phys, **64**, p. 6464 (1988).
26. A.J. Aronson, *The Art of Sputtering Process Development*, Materials Research Corporation, Santa Barbara, CA, (1984).
27. J.A. Thornton, Ann, Rev. Mater. Sci, **7**, p.1239 (1977).
28. W. Paul, Scott J. Jones and Warren A. Turner, Phil. Mag. B, **63**, p. 247(1991).
29. W. Paul, Scott J. Jones, Warren A. Turner and P. Wickboldt, J. Non. Crys. Sol., **141**, p. 271(1992).
30. Ver por ejemplo: *The theory of Transformations in Metal and Alloys, Part 1, Equilibrium and General Kinetic Theory*, Second Edition, J.W. Christian, Pragmon Press, N. Y. (1975).

31. R. Tsu, J. González-Hernández, B.S. Chao, S.C. Lee and K. Tanaka, Appl. Phys. Lett., **40**, p. 534 (1982).
32. J. González-Hernández, and R. Tsu, Appl. Phys. Lett., **42**, p.90 (1983).
33. Zhiyou Du, Adel F. Sarofim, J. P Longwell and C. A. Mims, Energy and Fuels, **5**, p. 214 (1991).
34. S.S. Penner and M. B. Richards, Energy, **13**, p. 461 (1988).
35. F. Atamny, J. Blocker, A Dubotzky 1, H. Kurt, O. Timpe, G. Loose, W. Mohdi and R. Schogl, Mol. Phys., **76**, p. 851 (1992)

CAPITULO V.

CONCLUSIONES

5.1 Sumario.

Se estudió la nanoestructura (estructura con dimensiones en el rango de 100 a 5000 nm) de películas delgadas de 1) silicio poroso fotoluminiscente formado electroquímicamente; 2) dióxido de silicio formado por las técnicas de oxidación térmica, evaporación química (CVD), evaporación mediante haz de electrones, y descomposición por plasma (modulado por microondas; 3) películas de carbono hidrogenadas, formadas por descarga incandescente y no hidrogenadas formadas por pulverización catódica. La caracterización de la nanoestructura de las películas de este estudio se realizó principalmente por microscopía de fuerza atómica (en aire). Y los resultados obtenidos mediante esta técnica, se correlacionaron y/o apoyaron con técnicas tales como: microscopía por barrido de electrones, fotoluminiscencia, espectroscopía Raman, absorción infrarroja, y elipsometría.

Con base a en las conclusiones particulares alcanzadas en cada capítulo. Podemos decir que: 1) la estructura y por lo tanto las propiedades de las película delgadas dependen fuertemente del método de formación y de los parámetros involucrados (particulares de cada método), y 2) La MFA ha demostrado ser una herramienta muy útil y poderosa en la caracterización de la nanoestructura de películas delgadas, y permite comprender mejor la relación que existe entre la estructura y las propiedades del material a caracterizar. Para esto último, la MFA debe utilizarse con técnicas complementarias que permitan obtener información adicional, de manera de tener una información integral, tanto estructural como estequiométricamente del material que se caracteriza.

Por otro lado, las películas que se seleccionaron para su estudio en este trabajo, tienen aplicaciones tecnológicas muy fuertes y creemos que esta investigación aportará información significativa al nivel de conocimiento actual de la relación estructura/propiedades de dichas películas y, por lo tanto permitirá a futuro diseñar o predecir el tipo de propiedades -mecánicas, ópticas o electrónicas- y estructura deseadas, con base en la modificación de los métodos y parámetros de formación.

5.2 Investigaciones a futuro.

Entre los planes a corto y mediano plazo podemos mencionar:

- Caracterización eléctrica de las películas de óxidos de silicio: para esto se depositarán sobre dichas películas una delgada capa metálica (aluminio) de manera de fabricar un dispositivo Metal-Oxido-Semiconductor (MOS) se utilizarán técnicas de Capacitancia vs Voltaje para la caracterización eléctrica. Estas mediciones nos permitirán conocer la calidad eléctrica de dichas películas y detalles sobre la interface SiO_2/Si .
- En cuanto a las películas de carbono, se realizará un estudio sistemático del cambio de la rugosidad y morfología superficial en función del espesor; para sistemas multicapa tungsteno /carbono.
- Se mantendrá una estrecha colaboración con el Programa Multidisciplinario en Materiales Avanzados, CINVESTAV-IPN. Actualmente esta colaboración se traduce en la participación en el diseño e implementación de sistemas automatizados para mediciones fotoluminiscencia -temperatura ambiente y bajas temperaturas-, fotoacústica, y un sistema analizador de impedancias utilizando técnicas Lock-in.