



**Thermal stability of structures such as
TiN/ZrO₂/InGaAs**
Oscar Ceballos Sanchez

► **To cite this version:**

Oscar Ceballos Sanchez. Thermal stability of structures such as TiN/ZrO₂/InGaAs. domain_spi.mat. Université Grenoble Alpes, 2015. Español. <NNT : 2015GREAY027>. <tel-01216369>

HAL Id: tel-01216369

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01216369>

Submitted on 16 Oct 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITÉ
GRENOBLE
ALPES

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES
préparée dans le cadre d'une cotutelle entre
l'Université Grenoble Alpes et l'Cinvestav
au Mexique

Spécialité : **Physique des Matériaux**

Arrêté ministériel : le 6 janvier 2005 - 7 août 2006

Présentée par

« **Oscar CEBALLOS SANCHEZ** »

Thèse dirigée par **Dr. Alberto HERRERA GOMEZ**
codirigée par **Dr. Eugenia MARTINEZ**

préparée au sein du Centro de Investigación y de Estudios
Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV
QUERETARO) et du Laboratoire d'Electronique et des
Technologies de l'Information (CEA-LETI, Grenoble)

dans l'Ecole doctorale de Physique de Grenoble

Stabilité thermique de structures de type TiN/ZrO₂/InGaAs

Thèse soutenue publiquement le 12 Juin 2015,
devant le jury composé de:

Mme Maria-Carmen ASENSIO

Professeur, Synchrotron, Présidente et rapporteur

M. Jorge Adalberto HUERTA RUELAS

Docteur, CICATA, rôle, Rapporteur

M. Andrés DE LUNA BUGALLO

Docteur, CINVESTAV-Querétaro, Examineur

M. Carlos BEITIA CACERES

Docteur, CEA-LETI, Examineur

M. Alberto HERRERA GOMEZ

Docteur, CINVESTAV-Querétaro, Directeur de thèse

Mme Eugenia MARTINEZ

Docteur, CEA-LETI, co-directeur de thèse



*A mi esposa y familia por estar
conmigo!*

Agradecimientos

- A mi familia por creer en mí y apoyarme durante toda mi formación.
- A mi esposa Araceli, por el apoyo incondicional que por varios años me ha otorgado.
- Al Dr. Alberto Herrera Gómez, mi asesor, por darme la oportunidad de colaborar con él, y desarrollar este trabajo de tesis. Por sus comentarios y asesorías que enriquecieron mi conocimiento sobre el tema.
- A la Dra. Eugenia Martínez por darme la oportunidad de realizar una estancia en el CEA-Leti Campus Minatec. Su apoyo fue fundamental para la realización de este trabajo.
- A mis compañeros y amigos, que han estado conmigo y me han motivado a seguir en el camino de la investigación científica.
- A la beca Conacyt, por el soporte económico que me otorgó, y que sin ello, no hubiera podido realizar mis estudios de posgrado.
- A todos los profesores que aportaron a mi formación, y que me dieron una pequeña parte de su conocimiento.
- Al programa de becas EIFFEL por su apoyo económico para la realización de mi estancia de investigación en el CEA-Leti Campus Minatec.
- Al director del Laboratorio Jean Claude Royer por su atención durante mi estancia en CEA-Leti. A Olivier Renault, Cyril Guedj, Marc Veillerot, y Vincent Delaye por su apoyo y comentarios para este trabajo de tesis.
- A los sinodales: Dr. Jorge Adalberto Huerta Ruelas, Dr. Andrés de Luna Bugallo, Dra. Maria Carmen Asensio y Dr. Carlos Beitia Caceres por sus comentarios y sugerencias a este trabajo de tesis.

Resumen

Compuestos semiconductores III-V, en particular $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, son considerados materiales atractivos para reemplazar el silicio en estructuras metal-óxido-semiconductor (MOS). Su alta movilidad y ancho de banda flexible, requisitos para el diseño de dispositivos de alto rendimiento, han colocado al $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ como un candidato prometedor. Sin embargo, la estabilidad térmica en la interfaz dieléctrico/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ es mucho más compleja que aquella formada en la estructura SiO_2/Si . Mientras que la mayoría de los estudios se centran en diversos métodos de pasivación tales como el crecimiento de capas intermedias (Si, Ge y Si/Ge) y/o tratamientos químicos para mejorar la calidad de la interfaz, fenómenos como la difusión de las especies atómicas del sustrato como consecuencia del recocido no han sido cuidadosamente estudiados. Los tratamientos térmicos, relacionados con los procesos de integración de la fuente y el sumidero en un dispositivo MOSFET, conducen a cambios estructurales que degradan el rendimiento eléctrico de un dispositivo MOS. Una caracterización apropiada de las alteraciones estructurales asociadas con la difusión de los elementos del sustrato hacia las capas superiores es importante para entender cuáles son los mecanismos de falla en un dispositivo MOS. En este trabajo se presenta un análisis de la estructura y la estabilidad térmica de la estructura $\text{TiN}/\text{ZrO}_2/\text{InGaAs}$ por la espectroscopía de fotoelectrones por rayos X con resolución angular (ARXPS). A través de un método de análisis no destructivo, fue posible observar efectos sutiles tales como la difusión de las especies atómicas del sustrato a través del dieléctrico como consecuencia del recocido. El conocimiento detallado de la estructura permitió evaluar la distribución de las componentes de In-O y Ga-O por medio del método de escenarios. Para la muestra en estado como se depositó, las componentes de In-O y Ga-O fueron localizadas en la interfaz óxido-semiconductor. Después del recocido, se muestra cuantitativamente que éste causa la difusión de átomos de In y Ga hacia a las capas superiores. Considerando diferentes escenarios para su distribución, se muestra que el recocido provoca la difusión de átomos de In y Ga hasta la capa de TiO_2 . Para la muestra recocida a 500 °C, se observó claramente la difusión de indio, mientras que para la muestra recocida a 700 °C tanto In y Ga difunden a la capa de TiO_2 . El análisis cuantitativo mostró que existe menor difusión de átomos de galio (0.12 ML) que de indio

(0.26 ML) a 700 °C/10 s. Puesto que el análisis sobre la cantidad de material difundido se realizó a diferentes temperaturas, fue posible obtener un valor aproximado para la energía de activación del indio a través del ZrO_2 . El valor resultó ser muy similar a los valores reportados previamente para la difusión de indio a través de Al_2O_3 y a través de HfO_2 . Con el fin de correlacionar los resultados obtenidos por ARXPS, se emplearon técnicas complementarias como la microscopía electrónica de transmisión (TEM), la espectroscopía de energía dispersiva (EDX) y la espectrometría de masas de iones secundarios por tiempo de vuelo (SIMS-TOF). Particularmente, TOF-SIMS destacó el fenómeno de difusión de las especies atómicas sustrato hacia la superficie.

Abstract

III-V compound semiconductors, in particular InGaAs, are considered attractive alternative channel materials to replace Si in complementary metal-oxide-semiconductor (MOS) devices. Its high mobility and tunable band gap, requirements for high performance device design, have placed InGaAs as a promising candidate. However, the interfacial thermal stability and chemistry of high-k dielectrics on InGaAs is far more complex than those on Si. While most studies are focused on various passivation methods, such as the growth of interfacial passivation layers (Si, Ge, and Si/Ge) and/or chemical treatments to improve the quality of high-k/InGaAs interface, phenomena such as the out-diffusion of atomic species from the substrate as a consequence of the thermal treatments have not been carefully studied. The thermal treatments, which are related with integration processes of source and drain (S/D), lead to structural changes that degrade the electrical performance of the MOS device. A proper characterization of the structural alterations associated with the out-diffusion of elements from the substrate is important for understanding failure mechanisms. In this work it is presented an analysis of the structure and thermal stability of TiN/ZrO₂/InGaAs stacks by angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy (ARXPS). Through a non-destructive analysis method, it was possible to observe subtle effects such as the diffusion of substrate atomic species through the dielectric layer as a consequence of thermal annealing. The knowledge of the film structure allowed for assessing the In and Ga depth profiles by means of the scenarios-method. For the as deposited sample, In-O and Ga-O are located at the oxide-semiconductor interface. By assuming different scenarios for their distribution, it was quantitatively shown that annealing causes the diffusion of In and Ga up to the TiO₂ layer. For the sample annealed at 500 °C, only the diffusion of indium was clearly observed, while for the sample annealed at 700 °C the diffusion of both In and Ga to the TiO₂ layer was evident. The quantitative analysis showed smaller diffusion of gallium (~ 0.12 ML) than of indium (~ 0.26 ML) at 700 °C/10 s. Since the quantification was done at different temperatures, it was possible to obtain an approximate value of the activation energy for the diffusion of indium through zirconia. The value resulted to be very similar to previously reported values for indium diffusion through alumina and through hafnia. Complementary techniques as

high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM), energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX) and time of flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) were used to complement the results obtained with ARXPS. Specially, TOF-SIMS highlighted the phenomenon of diffusion of the substrate atomic species to the surface.

Résumé

Les semiconducteurs composés III-V, et en particulier l'InGaAs, sont considérés comme une alternative attractive pour remplacer le Silicium (Si) habituellement utilisé pour former le canal dans les dispositifs Métal-Oxide-Semiconducteur (MOS). Sa haute mobilité électronique et sa bande interdite modulable, des paramètres clés pour l'ingénierie de dispositifs à haute performance, ont fait de l'InGaAs un candidat prometteur. Cependant, la stabilité thermique et la chimie des interfaces des diélectriques high-k sur InGaAs est beaucoup plus complexe que sur Si. Tandis que la plupart des études se concentrent sur diverses méthodes de passivation, telles que la croissance de couches passivantes d'interface (Si, Ge, et Si/Ge) et/ou le traitement chimique afin d'améliorer la qualité de l'interface high-k/InGaAs, les phénomènes tels que la diffusion d'espèces atomiques provenant du substrat dus aux traitements thermiques n'ont pas été étudiés attentivement. Les traitements thermiques liés aux procédés d'intégration de la source (S) et du drain (D) induisent des changements structurels qui dégradent les performances électriques du dispositif MOS. Une caractérisation adaptée des altérations structurelles associées à la diffusion d'éléments depuis la surface du substrat est importante afin de comprendre les mécanismes de faille. Dans ce travail, une analyse de la structure ainsi que de la stabilité thermique des couches TiN/ZrO₂/InGaAs par spectroscopie de photoélectrons résolue en angle (ARXPS) est présentée. Grâce à cette méthode d'analyse non destructive, il a été possible d'observer des effets subtils tels que la diffusion d'espèces atomiques à travers la couche diélectrique due au recuit thermique. A partir de la connaissance de la structure des couches, les profils d'implantation d'In et de Ga ont pu être estimés par la méthode des scénarios. L'analyse de l'échantillon avant recuit thermique a permis de localiser les espèces In-O et Ga-O à l'interface oxide-semiconducteur. Après recuit, les résultats démontrent de façon quantitative que le recuit thermique cause la diffusion de In et Ga vers les couches supérieures. En considérant différents scénarios, il a pu être démontré que la diffusion d'In et de Ga induite par le recuit atteint la couche de TiO₂. Dans le cas où l'échantillon est recuit à 500 °C, seule la diffusion d'In est clairement observée, tandis que dans le cas où l'échantillon est recuit à 700 °C, on observe la diffusion d'In et de Ga jusqu'à la couche de TiO₂. L'analyse quantitative montre une diffusion plus faible de

Gallium (~ 0.12 ML) que d'Indium (~ 0.26 ML) à 700 °C /10 s. L'analyse quantitative en fonction de la température de recuit a permis d'estimer la valeur de l'énergie d'activation pour la diffusion d'Indium à travers le Zircon. La valeur obtenue est très proche des valeurs de diffusion de l'Indium à travers l'alumine et l'hafnia précédemment rapportées. Des techniques complémentaires telles que la microscopie électronique en transmission à haute résolution (HR-TEM), la spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX) et la spectrométrie de masse à temps de vol (TOF-SIMS) ont été utilisés pour corréler les résultats obtenus par ARXPS. En particulier, la TOF-SIMS a révélé le phénomène de diffusion des espèces atomiques vers la surface.

Artículos Científicos

- **O. Ceballos-Sanchez**, E. Martinez, C. Guedj, M. Veillerot, and A. Herrera-Gomez, *“Indium and gallium diffusion through zirconia in TiN/ZrO₂/InGaAs stack”* Submitted to Applied Physics Letters, March 2015.
- Herrera-Gomez, M. Bravo-Sanchez, **O. Ceballos-Sanchez**, and M. O. Vazquez-Lepe, Surf. Interface Anal. 46, (2014) 897-905.
- Sanchez-Martinez, **O. Ceballos-Sanchez**, M. O. Vazquez-Lepe, T. Duong, R. Arroyave, F. Espinosa-Magaña, and A. Herrera-Gomez, J. Appl. Phys. 114, 143504 (2013).
- **O. Ceballos-Sanchez**, A. Sanchez-Martinez, M. O. Vazquez-Lepe, T. Duong, R. Arroyave, F. Espinosa-Magaña, and A. Herrera-Gomez, J. Appl. Phys. 112, 053527 (2012).
- E. Martinez, H. Grampeix, O. Desplats, A. Herrera-Gomez, **O. Ceballos-Sanchez**, J. Guerrero, K. Yckache, and F. Martin, Chem. Phys. Lett. 539–540, 139–143 (2012).
- Herrera-Gomez, F. S. Aguirre-Tostado, P. G. Mani-Gonzalez, M. Vazquez-Lepe, A. Sanchez-Martinez, **O. Ceballos-Sanchez**, R. M. Wallace, G. Conti, and Y. Uritsky, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 184, 487 (2011).

Presentación en Congresos

- *“Double-Lorentzian line shape in XPS analysis of metallic Zn and ultrathin ZnO films”* G. Molar-Velázquez, **O. Ceballos-Sanchez**, G. Gómez-Sosa, J. Mata-Salazar, A. Herrera-Gómez. VII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum. October 6-10, 2014. Ensenada, Baja California.
- *“Oxygen reduction in TiN films deposited by UHV sputtering”* Y. L. Chipatecua, **O. Ceballos-Sánchez**, G. Gómez-Sosa, J. J. Olaya Flórez, A. Herrera-Gómez. VII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum. October 6-10, 2014. Ensenada, Baja California.
- *“Nitridation by remote plasma of SiO₂ and HO₂ nanofilms on Si”* **O. Ceballos-Sanchez**, Y. Chipatecua-Godoy, G. Gómez-Sosa, A. Herrera-Gomez. VII

International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum. October 6-10, 2014. Ensenada, Baja California. Invited talk.

- *“Mass diffusion in TiN/ZrO₂ nanofilms grown on InGaAs substrates”* **O. Ceballos-Sanchez**, A. Herrera-Gomez. VI International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum. September 23-27, 2013. Merida, Yucatan. Conference.
- *“AR-XPS Study of Al₂O₃/In-based IIIV Interfaces after Annealing under Vacuum at Low Temperature”*, E. Martinez, H. Grampeix, O. Desplats, A. Herrera-Gomez, **O. Ceballos-Sanchez**, J. Guerrero, K. Yckache, F. Martin, AVS 59th International Symposium & Exhibition. Tampa, Florida, USA. Noviembre de 2012
- *“Metrology for Interfaces and Mass Transport in C-MOS Related Nanofilms”* A. Herrera-Gomez, A. Sanchez-Martinez, **O. Ceballos-Sanchez**, M. O. Vazquez-Lepe, P. Lysaght. AVS 58th International Symposium & Exhibition. Nashville, Tennessee, USA. Noviembre de 2011.
- *“An extra peak in the XPS Si2p spectra”* Mani-Gonzalez P. G., M. O. Vazquez-Lepe, A. Sanchez-Martinez, **O. Ceballos-Sanchez**, A. Herrera-Gomez. IV International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum. Specialist Meeting on Carbon. Puerto Vallarta, Jalisco, México. 23-30 Septiembre de 2011.
- *“Effect of Annealing TiN/Al₂O₃ Nanofilms Grown on InGaAs”* **O. Ceballos-Sanchez**, A. Sanchez-Martinez, M.O. Vazquez-Lepe, P. Lysaght, A. Herrera-Gomez. AVS 58th International Symposium & Exhibition. Nashville, Tennessee, USA. Noviembre de 2011.
- *“Thermal stability of TiN/HfO₂ nanofilms on InGaAs”* **O. Ceballos-Sánchez**, A. Sánchez-Martínez, M. Vázquez-Lepe, P. Lysaght, Niti Goel, Jeff Huang, B. Paul Kirsch, A. Herrera-Gomez. International Materials Research Congress IMRC XIX 2010, Cancún, Quintana Roo., México. 14 al 20 de Agosto de 2010.
- *“The structure of TiN/Al₂O₃ NANOFILMS ON InGaAs”*. A. Sánchez-Martínez, **O. Ceballos-Sánchez**, M. Vázquez-Lepe, P. Lysaght, Niti Goel, Jeff Huang, B. Paul Kirsch, A. Herrera-Gomez. International Materials Research Congress IMRC XIX 2010 Cancún, Quintana Roo. 14 al 20 de Agosto de 2010.
- *“Estabilidad Térmica en la Interfaz de Nanopelículas de Al₂O₃ en GaInAs”*. A. Sánchez-Martínez, **O. Ceballos-Sánchez**, M. Vázquez-Lepe, P. Lysaght, A.

Herrera-Gomez. XXX Annual Meeting International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum 2010. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales A.C. Playa Paraíso / Riviera Maya, Quintana Roo. 27 de septiembre al 1 de octubre de 2010.

- *“Dependence of the Thickness and composition of HfO₂/Si interface layer on annealing”* P. G. Mani-Gonzalez, M. Vazquez-Lepe, A. Sanchez, **O. Ceballos** and A. Herrera-Gomez. AVS 56th International Symposium & Exhibition. San Jose, CA. Noviembre de 2009.
- *“Estabilidad térmica de la interfaz TiN/HfO₂”* **Óscar Ceballos Sánchez**, Araceli Sánchez Martínez, P. G. Mani-Gonzalez, A. Herrera-Gomez. XXIX Congreso Anual de la SMCTSM. San Luis Potosí, Mexico. Septiembre de 2009.
- *“La estructura de nanopelículas de HfO₂ sobre GaInAs”* Araceli Sánchez Martínez, **Óscar Ceballos Sánchez**, P. G. Mani-Gonzalez, A. Herrera-Gomez. XXIX Congreso Anual de la SMCTSM. San Luis Potosí, Mexico. Septiembre de 2009.

Contenido

Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Introducción	1
1.1.1 El escalamiento de los circuitos integrados	1
1.1.2 Importancia del dieléctrico de alta- k	3
1.1.3 Semiconductores III-V	5
1.2 Antecedentes	6
1.3 Justificación	10
1.4 Objetivo	11
1.4.1 Objetivos particulares	11
1.5 Distribución de este trabajo de tesis.....	12
1.6 Referencias.....	13
Capítulo 2. Técnicas de Caracterización	16
2.1 Análisis de superficies	16
2.2 Espectroscopías electrónicas	17
2.3 Espectroscopía de fotoelectrones por rayos-X (XPS)	18
2.3.1 Principio de XPS.....	19
2.3.2 Notación en XPS	22
2.3.3 Sensibilidad superficial en XPS	23
2.3.4 Sección eficaz de fotoionización	25
2.3.5 Formas de línea en un espectro de XPS	26
2.4 Espectroscopía de fotoelectrones por rayos-X con resolución angular (ARXPS)	29
2.4.1 Caracterización del sistema de XPS.....	32
2.4.2 Modelo Multicapas	34
2.4.3 Dependencia angular experimental	38
2.5 Espectroscopía de electrones Auger (AES).....	42
2.5.1 Generalidades	42
2.5.2 Perfil de profundidad en AES	43
2.6 Espectrometría de Masa de Iones Secundarios (SIMS).....	45
2.7 Microscopio electrónico de transmisión (TEM)	46
2.8 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)	47
2.9 Referencias.....	49
Capítulo 3. Detalles experimentales	52
3.1 Referencias.....	55
Capítulo 4. Resultados experimentales	56
4.1 Caracterización por XPS	56

4.1.1	TiN/ZrO ₂ /InGaAs (Sin recocido).....	56
4.1.2	TiN/ZrO ₂ /InGaAs (500 °C/120 s).....	63
4.1.3	TiN/ZrO ₂ /InGaAs (700 °C/10 s).....	65
4.2	Caracterización por ARXPS – <i>Modelo multicapas</i>	68
4.2.1	Dependencia angular - Muestra sin recocido	71
4.2.2	Dependencia angular – Muestra recocida a 500 °C/10 s	74
4.2.3	Dependencia angular - Muestra recocida a 700 °C/10 s.....	78
4.3	Referencias.....	82
Capítulo 5.	Discusión de Resultados	84
5.1	Efecto del recocido.....	84
5.2	Análisis cualitativo de la región de In 3d _{5/2}	87
5.3	Método de Escenarios.....	88
5.4	Técnicas de análisis complementarias	96
5.4.1	Espectroscopía de electrones Auger (AES).....	96
5.4.2	Espectroscopía de energía dispersiva (EDS).....	99
5.4.3	Espectrometría de masas de iones secundarios por tiempo de vuelo (TOF-SIMS) 100	
5.5	Energía de activación para el transporte de indio en ZrO ₂	102
5.6	Referencias.....	110
Capítulo 6.	Conclusiones.....	113
Capítulo 7.	Perspectivas.....	115

Lista de Figuras

Figura 1.1	La ley de Moore predice que el número de transistores integrados en un chip se duplicará aproximadamente cada dos años. Fuente: Ref. 1
Figura 1.2	Ancho de banda prohibida en función de la constante dieléctrica (k) para algunos óxidos de alta k . Fuente: Ref 3
Figura 1.3	Representación esquemática de un dispositivo metal-óxido-semiconductor de efecto de campo (MOSFET). Fuente: Ref 4
Figura 2.1	Esquema de los niveles de energía para medir la energía de enlace en XPS. Fuente: Ref 3. 19
Figura 2.2	Proceso de fotoemisión en XPS. Fuente: Ref 20
Figura 2.3	Esquema que representa como los fotoelectrones que son eyectados de los diferentes niveles profundos contribuyen a la intensidad del pico en un espectro de XPS. Fuente: Ref. 1. 21
Figura 2.4	Probabilidad de escape de los fotoelectrones en función de la profundidad de penetración de los rayos-X en una muestra. Fuente: Ref. 1. 24
Figura 2.5	El área roja representa el área bajo la curva de la función compuesta LE . El hecho de considerar dos funciones Lorentzianas (una función para cada lado de la curva) resulta en una función con características asimétricas. 29
Figura 2.6	Espectros de ARXPS del nivel profundo de Si $2p$. Como se observa, existe una fuerte dependencia de la señal de fotoemisión de silicio asociado al sustrato con respecto al ángulo de escape de los fotoelectrones. 30
Figura 2.7	Esquema donde se representa el traslape entre el volumen que describe una fuente de rayos-X, la cintura del volumen focal del analizador y la superficie de la muestra. Si la muestra está fuera del eje de rotación, la inclinación de ésta resulta en un área de análisis diferente. Fuente: Ref 20. 32
Figura 2.8	Ventana del Software XPSGeometry donde se muestran los espacios para la incorporación de los parámetros geométricos del equipo de XPS. Estos parámetros son fundamentales para modelar la dependencia angular de las componentes químicas involucradas en el análisis. 34
Figura 2.9	Esquema representativo del escape de un electrón desde una profundidad x y un ángulo de escape θ a través de un cristal de átomos. 35
Figura 2.10	Espectros de ARXPS de la región de Si $2p$ obtenidos de una película de SiO ₂ depositada sobre un sustrato de silicio. El inserto muestra que ésta región está compuesta por dos componentes químicas asociadas a silicio proveniente del sustrato y silicio proveniente de la capa de SiO ₂ 40
Figura 2.11	Espectro de Si $2p$ medido a un ángulo de 85 °. El inserto muestra la dependencia angular (puntos) para las componentes químicas asociadas al silicio proveniente del sustrato y silicio proveniente de la capa de SiO ₂ . Las líneas solidas representan el comportamiento teórico generado considerando un modelo estructural compuesto por una capa de SiO ₂ sobre un sustrato de silicio. 41
Figura 2.12	Esquema del proceso de fotoemisión de un electrón Auger. 42

Figura 2.13	Método de análisis destructivo para obtener información acerca de la variación de la composición elemental en función de la profundidad. El método consiste en eliminar gradualmente material de la superficie de la muestra con iones de Ar^+ , mientras que se continúa analizando la superficie expuestas a través de la colección de los espectros de Auger de los elementos presentes en la muestra.....	44
Figura 2.14	a) Espectros Auger de la señal de silicio en función de la profundidad de análisis para una muestra constituida por una capa de SiO_2 sobre Si (izquierda). b) Variación de la composición elemental en función del tiempo de erosión (derecha).	44
Figura 2.15	a) Diagrama que ilustra el mecanismo de erosión atómica. (b) La detección de los diferentes iones expulsados desde la superficie contribuye a su intensidad en función de la profundidad.....	45
Figura 2.16	Esquema simplificado de un microscopio electrónico de transmisión (TEM).....	47
Figura 3.1	Estructura tipo MOS provista por la empresa Sematech para el análisis de su estabilidad térmica.....	52
Figura 4.1	Espectros de ARXPS del nivel profundo de $In\ 3d_{5/2}$ para la muestra en estado como se depositó.....	57
Figura 4.2	Espectros de ARXPS del nivel profundo de $Ga\ 3p$ para la muestra en estado cómo se depositó.....	58
Figura 4.3	Espectros de ARXPS de los niveles profundos de $As\ 3d$ y $Ti\ 3p$ de la muestra en estado como se depositó.	59
Figura 4.4	Espectros de ARXPS del nivel profundo de $Zr\ 3d$ de la muestra en estado como se depositó.....	60
Figura 4.5	Espectros de ARXPS del nivel profundo de $Ti\ 2p$ de la muestra en estado como se depositó.....	61
Figura 4.6	Espectros de ARXPS del nivel profundo de $N\ 1s$ de la muestra en estado como se depositó.....	62
Figura 4.7	Espectros de ARXPS del nivel profundo de $O\ 1s$ de la muestra en estado como se depositó.....	63
Figura 4.8	Espectros de ARXPS de los niveles profundos de a) $In\ 3d_{5/2}$, b) $As\ 3d$ & $Ti\ 3p$, c) $Ga\ 3p$ y d) $Zr\ 3d$ de la muestra con recocido a $500\ ^\circ C/120\ s$	64
Figura 4.9	Espectros de ARXPS de las señales de a) $In\ 3d_{5/2}$, b) $As\ 3d$, c) $Ga\ 3p$ y d) $Zr\ 3d$ de la muestra recocida a $700\ ^\circ C$ por $10\ s$	66
Figura 4.10	Espectros de ARXPS para los niveles profundos de $N\ 1s$ y $Ti\ 2p$ de la muestra con recocido a $700\ ^\circ C/10\ s$	67
Figura 4.11	Modelo propuesto para el análisis de la estructura de la película en estado como se depositó.....	69
Figura 4.12	Espectros de ARXPS de los niveles profundos de $As\ 3d$, $In\ 3d_{5/2}$ y $Ga\ 3p$ (izquierda) junto con sus respectivas dependencia angulares (derecha).	71
Figura 4.13	Espectros de ARXPS de los niveles profundo de $N\ 1s$, $Ti\ 2p$ y $Zr\ 3d$ (izquierda) junto con sus respectivas dependencia angulares (derecha).	73
Figura 4.14	Estructura resultante para la muestra en estado como se depositó.	74

Figura 4.15	Espectros de ARXPS de los niveles profundos de As 3d, In 3d _{5/2} y Ga 3p (izquierda) junto con sus respectivas dependencia angulares (derecha).	75
Figura 4.16	Espectros de ARXPS de los niveles profundos de N 1s, Ti 2p y Zr 3d (izquierda) junto con sus respectivas dependencia angulares (derecha).	77
Figura 4.17	Estructura resultante para la muestra recocida a 500 °C por 120 s.	78
Figura 4.18	Espectros de ARXPS (izquierda) de los niveles profundos de As 3d, In 3d _{5/2} y Ga 3p junto con sus respectivas dependencia angulares (derecha).	79
Figura 4.19	Espectros de ARXPS (izquierda) de los niveles profundos de N 1s, Ti 2p y Zr 3d junto con sus respectivas dependencias angulares (derecha).	80
Figura 4.20	Estructura resultante para la muestra recocida a 700 °C por 10 s.	81
Figura 5.1	Comparación de los espectros de XPS de las regiones de In 3d, Ga 3p, As 3d y Zr 3d en función del tratamiento térmico.	86
Figura 5.2	Espectros de XPS de la región de In 3d _{5/2} antes y después del recocido.	87
Figura 5.3	Área del pico en función del ángulo de escape para la componente de In-O. Además se comparan diferentes escenarios para la distribución de átomos de indio en la estructura MOS.	89
Figura 5.4	Área del pico en función del ángulo de escape para la componente de Ga-O. Además se comparan diferentes escenarios (líneas) para la distribución de galio en la estructura MOS.	90
Figura 5.5	Área del pico en función del ángulo de escape para la componente de Si-O. Además se comparan diferentes escenarios (líneas) para la distribución de átomos de silicio en la estructura MOS.	91
Figura 5.6	Estructuras obtenidas para cada una de las muestras. El espesor, composición y distribución elemental se presenta en función del recocido.	92
Figura 5.7	Micrografía de la sección transversal de la muestra recocida a 700 °C. ...	93
Figura 5.8	Perfiles de profundidad elemental para las muestras de TiN/ZrO ₂ /InGaAs: a) sin recocido, b) recocidas a 500 °C/120 s y c) recocidas a 700 °C/10 s.	97
Figura 5.9	Perfiles EDX de las muestras de TiN/ZrO ₂ /InGaAs (a) Sin recocido, (b) con recocido a 500 °C/120 s y (c) con recocido a 700 °C/10 s.	99
Figura 5.10	Perfiles de profundidad de los iones de (a) InO ⁻ , (b) GaO ⁻ y (c) AsO ⁻ de en función de tiempo de erosión. Además, se comparan los perfiles tanto antes como después del recocido.	101
Figura 5.11	Diagrama representativo del gradiente de difusión en estado estacionario. Los círculos rojos representan la concentración de impurezas libres (indio) en el sustrato, mientras que del lado derecho los círculos rojos representan impurezas de indio fijas en la capa de TiO ₂	103

Lista de Tablas

Tabla 2.1	Características generales de algunas espectroscopías electrónicas.	18
Tabla 2.2	Relación entre los números cuánticos y la notación utilizada en XPS....	23
Tabla 2.3	Notación en XPS y AES para denotar las transiciones electrónicas.....	43
Tabla 4.1	Parámetros empleados para el factor de asimetría y sección eficaz diferencial.	69
Tabla 4.2	Longitud de atenuación efectiva para los fotoelectrones conforme viajan a través de los diferentes compuestos.	70
Tabla 5.1	Energía de activación necesaria para llevar un átomo de In o Ga desde la posición de la red cristalina a una posición intersticial dejando atrás una vacancia.....	105
Tabla 5.2	Energía de activación (E_s) para impurezas móviles en un sustrato de InGaAs.	106
Tabla 5.3	Energía de activación para diferentes materiales dieléctricos de alta k. Estos valores fueron calculados en función de la cantidad de indio difundido a la superficie.	107

Capítulo 1. Introducción

1.1 Introducción

1.1.1 El escalamiento de los circuitos integrados

El éxito de la industria de semiconductores se basa en la continua mejora del rendimiento en los circuitos integrados. Esto ha sido posible ya que con el tiempo se ha logrado integrar un mayor número de transistores en un chip que cada vez tiene dimensiones más pequeñas. La integración de estos dispositivos obedece a la famosa ley de Moore, que predice un aumento exponencial en el número de transistores integrados en un chip.¹ Esta tendencia se muestra en la Figura 1.1, donde el número de transistores integrados en un chip se presenta como función del año de producción para las diferentes generaciones de los microprocesadores Intel.

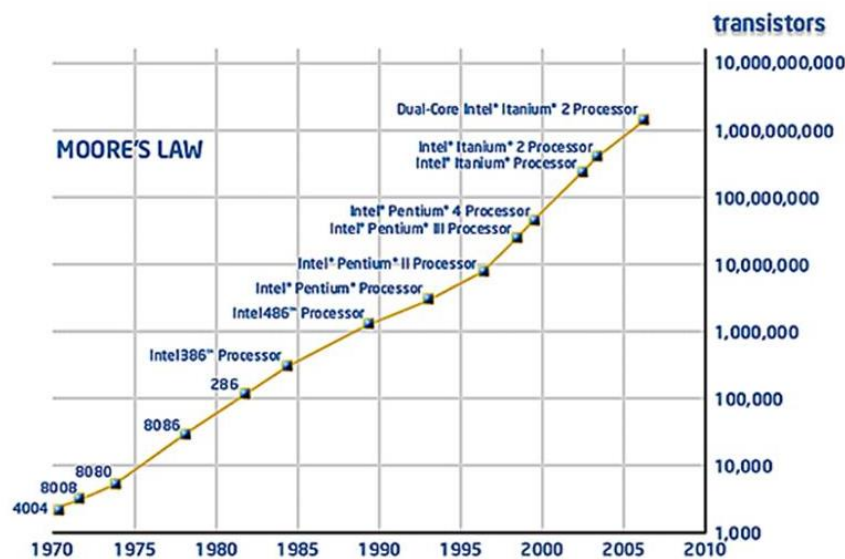


Figura 1.1 La ley de Moore predice que el número de transistores integrados en un chip se duplicará aproximadamente cada dos años. Fuente: Ref. 2

La Ley de Moore repercute principalmente en el costo que tendrá la fabricación de los dispositivos electrónicos. A medida que los componentes basados en silicio obtienen un mejor rendimiento, resulta exponencialmente más barato fabricarlos. Esta ley sólo considera el escalamiento en dispositivos basados en silicio. En cuanto el espesor del óxido de compuerta llegue a su límite de escalamiento será necesario contar con nuevos óxidos de compuerta para continuar con el desarrollo tecnológico.

Capítulo 1 Introducción

Una de las enormes ventajas que tiene el silicio sobre cualquier otro semiconductor es la presencia de un óxido nativo de alta calidad (SiO_2). Este material presenta características importantes que han permitido su uso como óxido de compuerta en dispositivos electrónicos. En primer lugar, el SiO_2 amorfo puede ser crecido térmicamente sobre obleas de silicio previamente limpiadas con la conocida receta del RCA desarrollada por Werner Kern.³ El SiO_2 forma naturalmente una interfaz óxido-semiconductor muy estable la cual presenta una baja densidad de defectos intrínsecos. Esta reportado que la densidad de estados en la interfaz SiO_2/Si es tan pequeña como $10^{10} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$. En segundo lugar, el SiO_2 presenta una excelente estabilidad térmica la cual es requerida para los procesos de integración de la fuente y el sumidero en un transistor MOS de efecto de campo (MOSFET). Estos tratamientos incluyen temperaturas de recocido que alcanzan los 1000 °C. Por último, pero no menos importante, el ancho de banda prohibida del SiO_2 ($\sim 9 \text{ eV}$) le confiere a la estructura un excelente aislamiento eléctrico el cual se ve reflejado en el voltaje de ruptura que es del orden de 13 MVcm^{-1} . Todas estas propiedades que presenta el SiO_2 han permitido la fabricación de forma adecuada de los dispositivos MOSFET con capas de óxido de compuerta tan delgadas como 1.5 nm. Sin embargo, y como consecuencia del rápido escalamiento en las dimensiones del espesor del óxido, la corriente de fuga a través de éste empieza a ser un problema que limita el rendimiento eléctrico del dispositivo. Durante la operación de un MOSFET en un circuito integrado, los portadores de carga fluyen a través del dispositivo.⁴ Esto resulta en la generación de defectos en la capa de SiO_2 y en la interfaz SiO_2/Si . Cuando se alcanza una densidad de defectos crítica, ocurre un colapso de la capa aislante dando como resultado la falla del dispositivo.⁵

En capas ultradelgadas de SiO_2 ($< 3 \text{ nm}$), los portadores de carga pueden fluir a través del óxido de compuerta por mecanismos de tunelamiento mecánico-cuántico. Reportes sugieren que la corriente de fuga se incrementa de manera exponencial con el decremento del espesor del SiO_2 .^{6,7} Para continuar con el desarrollo tecnológico, las próximas generaciones de dispositivos MOSFET basados en silicio requerirán óxidos con espesores por debajo de 1.5 nm tanto para aplicaciones en dispositivos de alto rendimiento (microprocesadores en laptop) como para aplicaciones de bajo consumo de energía (aplicaciones inalámbricas). Desde el punto de vista fundamental, el límite

Capítulo 1 Introducción

para el espesor del SiO₂ es de $\sim 7 \text{ \AA}$ dado que, por debajo de este valor, el ancho de banda prohibida del aislante no se forma.⁸

Teniendo en cuenta que las próximas generaciones de dispositivos MOSFET requerirán espesores por debajo de 1.5 nm en el óxido de compuerta, se ha optado por investigar nuevos materiales cuya característica principal sea que cuenten con una alta constante dieléctrica (k). La Figura 1.2 muestra el ancho de banda prohibida de algunos óxidos en función de la constante dieléctrica. Es de notar que el ancho de banda prohibida decrece conforme la constante dieléctrica aumenta, por lo tanto el número de materiales dieléctricos que pueden ser aplicados en estructuras MOSFET se reduce. El hecho de que no todos los materiales dieléctricos son estables térmicamente con la superficie del sustrato, impone un reto que la comunidad científica tiene que superar para continuar con el desarrollo tecnológico.

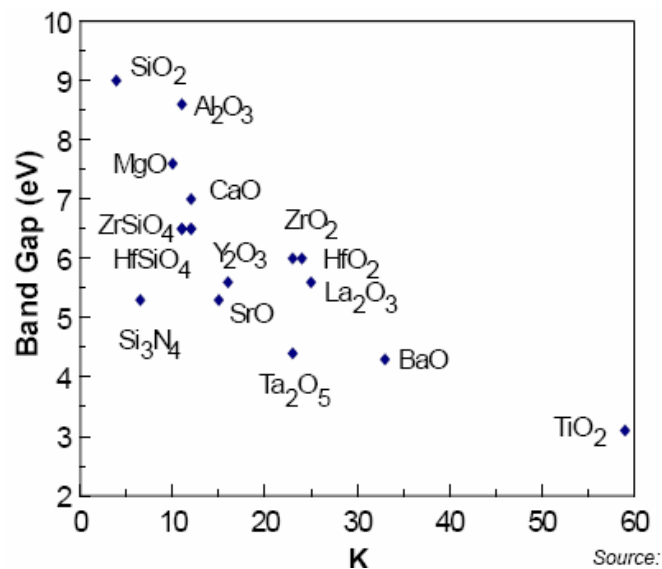


Figura 1.2 Ancho de banda prohibida en función de la constante dieléctrica (k) para algunos óxidos de alta k . Fuente: Ref 9.

1.1.2 Importancia del dieléctrico de alta- k

Desde el punto de vista eléctrico, la estructura metal-óxido-semiconductor se comporta como un condensador de placas paralelas: cuando un voltaje de entrada se aplica al metal de compuerta, las cargas en el metal se compensan con cargas opuestas en el semiconductor. Estas últimas inducen la formación de un canal por donde fluyen los portadores de carga desde la fuente (S) al sumidero (D). La Figura 1.3 ilustra la estructura de un dispositivo metal-óxido-semiconductor de efecto de campo (MOSFET).

Capítulo 1 Introducción

El recuadro punteado representa sólo la estructura MOS del dispositivo, y ésta es la parte fundamental que comúnmente se estudia para evaluar sus propiedades.

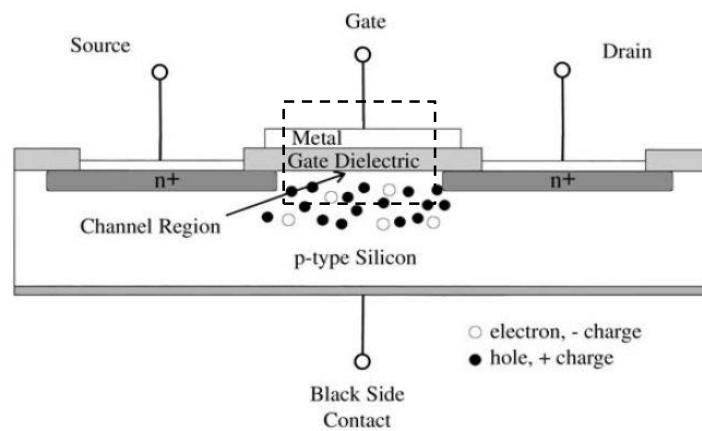


Figura 1.3 Representación esquemática de un dispositivo metal-óxido-semiconductor de efecto de campo (MOSFET). Fuente: Ref 10.

La capacitancia C para un capacitor de placas paralelas está dada por:

$$C = \frac{k\epsilon_0 A}{t} \quad (1.1)$$

Donde A es el área del capacitor, ϵ_0 es la constante de permitividad del vacío ($8.85 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$), k es la constante de permitividad del material o constante dieléctrica y t es el espesor del dieléctrico. De la ecuación (1.1) se podría pensar que la reducción de t nos permite aumentar la capacitancia de la estructura y, por lo tanto, el número de cargas en el canal para un valor fijo del voltaje de entrada (V_G). Sin embargo, el espesor del dieléctrico utilizado (SiO_2) se acerca a su límite de escalamiento. Como solución a esto se ha optado por utilizar dieléctricos que tengan una alta constante dieléctrica. Así, para un espesor físico más grande se obtiene una capacitancia equivalente a la de una película de óxido de silicio y, por lo tanto, la corriente de fuga a través de éste se reduce. Materiales como Al_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 y La_2O_3 representan posibles candidatos para sustituir al SiO_2 como óxido de compuerta en un dispositivo MOSFET. El ZrO_2 se distingue por ser un material con gran potencial tecnológico.¹¹ Su alta estabilidad térmica, ancho de banda prohibida ($\sim 9 \text{ eV}$) y alta constante dieléctrica ($K = 25$) son características suficientes para poner a éste material entre los materiales más prometedores.^{12,13} Es de destacar que el método de depósito influye en las

Capítulo 1 Introducción

propiedades del óxido. El depósito por capas atómicas (ALD) es un método ideal para depositar películas dieléctricas de alta calidad. La industria semiconductora ha sido una de las principales fuentes que ha impulsado el desarrollo de la técnica de ALD.¹⁴ El “International Technology Roadmap for Semiconductors” (ITRS) ha incluido a la técnica de ALD como base para el depósito de dieléctricos de alta- k en estructuras MOSFET.¹⁵ Ésta organización actualiza continuamente los futuros requerimientos tecnológicos para la fabricación de los dispositivos MOSFET.

Mientras que encontrar materiales dieléctricos que tengan una alta constante dieléctrica no es complicado, el número de candidatos se reduce por otros criterios de selección. Para la elección del dieléctrico de alta k , Robertson sugiere tomar los siguientes criterios:¹⁶

- El valor de k debe ser suficientemente grande para que el escalamiento del dispositivo continúe por varios años.
- Dado que el dieléctrico está en contacto directo con el semiconductor, la interfaz que se forma entre ellos debe ser de alta calidad y estable termodinámicamente.
- Debe ser compatible con las condiciones de procesamiento del dispositivo MOSFET, las cuales generalmente consisten en tratamientos térmicos que alcanzan temperaturas de 1000 ° C.
- Debe actuar como un material aislante, lo que implica que debe tener un ancho de banda prohibido grande para minimizar los efectos de tunelamiento de carga.
- Debe ser un material con pocos defectos eléctricamente activos.

1.1.3 Semiconductores III-V

Debido a su alta movilidad de portadores y ancho de banda flexible, los compuestos semiconductores III-V son fuertes candidatos para reemplazar al silicio en dispositivos MOS.¹⁷ Entre los más comunes, están los compuestos semiconductores como el GaAs, InAs, GaP, InP, InGaAs y InAlGaAs. A medida que se continúa con el agresivo escalamiento en las dimensiones de los transistores, es cada vez más difícil mantener los requerimientos en el rendimiento del dispositivo. Actualmente, el aumento en la corriente de conducción para velocidades de intercambios más rápidos a voltajes más bajos es en gran medida a costa de una corriente de fuga en crecimiento exponencial,

Capítulo 1 Introducción

lo que conduce a una gran disipación de energía. Por ello, existe una importante necesidad de explorar nuevos canales y estructuras MOS que puedan proporcionar dispositivos MOSFETs a escala nanométrica energéticamente eficientes. Debido a la ventaja significativa en el transporte de carga, materiales de alta movilidad están siendo activamente investigados para la formación del canal en futuras generaciones de dispositivos MOSFET.^{18,19} Sin embargo, la mayoría de materiales de alta movilidad tienen un ancho de banda prohibida significativamente menor al silicio, llevando a altas corrientes de fuga las cuales, en última instancia, puede limitar su escalabilidad.

Por otra parte, la fiabilidad del dispositivo depende de la estabilidad térmica de la estructura MOS. En este caso es de conocimiento general que las superficies semiconductoras III-V son inestables bajo tratamientos térmicos.²⁰ Esto representa un problema fundamental ya que la inestabilidad del semiconductor aumenta la densidad de trampas fijas en la interfaz óxido-semiconductor.

Puesto que tanto materiales de alta k como los semiconductores III-V representan fuertes candidatos para remplazar a la estructura SiO₂/Si en los dispositivos MOS, es necesario que ambos materiales sean compatibles con las condiciones del procesamiento de un dispositivo MOSFET, específicamente con los tratamientos térmicos. La compatibilidad entre ellos es determinante para el rendimiento eléctrico y su fiabilidad. A continuación, y como tema primordial de este trabajo de tesis, se realiza una revisión bibliográfica del efecto del recocido sobre la estabilidad térmica del InGaAs.

1.2 Antecedentes

Puesto que la estabilidad térmica de la estructura MOS es un factor fundamental en el rendimiento y fiabilidad de los dispositivos MOSFET, diferentes autores han encontrado que átomos del sustrato tienden a difundir como consecuencia del recocido. Esto representa un problema desde diferentes puntos de vista. Desde la forma en la cual se aborda el fenómeno hasta cómo prevenir su difusión hacia las capas superiores. El incremento en la densidad de trampas en la interfaz óxido-semiconductor y la creación de cargas fijas dentro del dieléctrico son algunas de las consecuencias de este fenómeno.^{21,22} C.-H. An *et al.*²³ investigaron el efecto de la temperatura del sustrato (InP) en la evolución de la capa interfaz durante el depósito de HfO₂ por ALD. Por medio de la espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS) encontraron que átomos de

Capítulo 1 Introducción

indio difunden hacia la superficie del HfO_2 como consecuencia de la temperatura en la cámara de depósito del ALD. Para temperaturas de depósito de $200\text{ }^\circ\text{C}$ y $250\text{ }^\circ\text{C}$ no se observó difusión de los elementos del sustrato. Sin embargo, para una temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$, los perfiles SIMS muestran claramente que el indio difunde hacia la superficie del dieléctrico. La hipótesis que plantean sugiere que la capa interfaz se descompone durante el depósito del dieléctrico promoviendo la creación de átomos de indio libres que difunden hacia la película de HfO_2 . H. Dong *et al.*²⁴, mediante la técnica de espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS) y la técnica de dispersión de iones de baja energía (LEIS), demostraron que el recocido a $400\text{ }^\circ\text{C}$ en ultra alto vacío (UHV) induce la difusión de átomos de indio hacia la superficie del dieléctrico en estructuras $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InP}$ y HfO_2/InP . Ellos sugieren que las etapas tempranas del depósito por ALD consumen parte de los óxidos nativos. Sin embargo, la eliminación incompleta de estos óxidos (In-O) causa la difusión de átomos de indio tanto antes como después del recocido. Los defectos y vacancias en el dieléctrico probablemente proveen trayectorias de difusión que tienen una baja barrera de energía.²⁵ W. Cabrera *et al.*²⁶ reportaron la difusión de los elementos de sustrato a través del dieléctrico en estructuras $\text{HfO}_2/\text{InGaAs}$ como consecuencia del recocido. Las atmosferas empleadas en estos experimentos fueron nitrógeno (N_2) y forming gas (FG)^a a $350\text{ }^\circ\text{C}/30\text{ min}$. Ambos experimentos a presión atmosférica. Es importante notar que óxido de arsénico fue detectado sobre la superficie del HfO_2 antes del recocido mientras que, después de un recocido a $350\text{ }^\circ\text{C}$, éste fue desorbido de la superficie del dieléctrico. Mediante la comparación de los espectros de $\text{In } 3d_{5/2}$, $\text{Ga } 2p_{3/2}$ y $\text{As } 2p_{3/2}$ medidos a 90° se concluyó que el recocido induce principalmente la difusión de indio a través del dieléctrico hasta la superficie de la muestra. Mediante la técnica por dispersión de iones de baja energía observaron que existe difusión de átomos de indio hacia la superficie del dieléctrico. Ellos sugieren que la descomposición de los óxidos nativos es la fuente para que átomos de indio difundan a través de la capa dieléctrica. Para explicar este fenómeno de difusión plantean la siguiente hipótesis: la muestra sin recocido revela una gran concentración de átomos de As en la superficie del HfO_2 en forma de óxido de arsénico (As-O). Debido a la difusión de arsénico durante el depósito del dieléctrico, la capa interfaz contiene menos óxido

^a Forming gas es una mezcla de H_2 (10%) y N_2 (90%).

Capítulo 1 Introducción

de arsénico que el óxido nativo original debido a la pérdida de oxígeno durante el proceso de ALD. Tal agotamiento de arsénico dar lugar a una capa interfaz relativamente rica en átomos de In y Ga. Durante el recocido en la atmosfera de N_2 el arsénico superficial se descompone; al mismo tiempo, átomos de In y Ga desde la capa interfaz migran hacia la superficie del HfO_2 . Para corroborar esta hipótesis, mediciones de corriente contra voltaje (C-V) fueron realizadas antes y después del recocido. Los resultados revelan que las características C-V en la región de acumulación son afectadas por el recocido. I. Krylov *et al.*²⁷ compararon la estabilidad térmica de estructuras con metales de oro (Au) y níquel (Ni). Después del crecimiento de las estructuras Au/Ti/ Al_2O_3 /InGaAs y Ni/ Al_2O_3 /InGaAs, las muestras fueron recocidas en vacío ($\sim 10^{-8}$ Torr) a una temperatura de 300 °C, 400 °C y 500 °C. Ellos sugieren que la difusión de átomos de indio es una consecuencia del recocido a 400 °C/30 min en UHV ($\sim 10^{-8}$ Torr). Tras un análisis de las propiedades eléctricas, las muestras no revelan cambios significativos. Sin embargo, utilizando ToF-SIMS encuentran que átomos de indio difunden completamente a través del óxido de aluminio y se fijan en la interfaz Ni/ Al_2O_3 . Para una estructura tipo Au/Ti/ Al_2O_3 /InGaAs observaron que los átomos de indio penetran hasta la capa de oro manteniendo la capa dieléctrica libre de impurezas. La explicación de por qué el indio no atraviesa el Ni es debido a su bajo coeficiente de difusión ($D = 1.3 \times 10^{-24} \text{ m}^2/\text{s}$ a 400 °C)²⁸ comparado con el coeficiente de difusión del indio a través de la película de Au ($4 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ a 400 °C).²⁹ La razón por la cual la capa de titanio no sirvió como barrera de difusión se debe a que la película de titanio fue muy delgada, y por lo tanto, ésta se mezcló con la capa de oro. Está reportado que el coeficiente de difusión del titanio es de $D = 3.9 \times 10^{-27} \text{ m}^2/\text{s}$ a 400 °C.³⁰ Trinh *et al.*³¹ correlacionaron la degradación de las propiedades eléctricas con la difusión de los elementos del sustrato como consecuencia del recocido. El estudio de las estructuras HfO_2 /InAs a una temperatura por debajo de 500 °C no muestra cambios en las características eléctricas. Por otra parte, para cuando la temperatura de recocido es de ~ 550 °C, se observó un incremento en la frecuencia de dispersión y una degradación de las características C-V. Esta degradación en las propiedades eléctricas se asocia con la incorporación de átomos de In y As al dieléctrico. Winter *et al.*,³² empleando mediciones de C-V y XPS, evaluaron el efecto del recocido sobre el valor de la función de trabajo del metal en estructuras Al/ Al_2O_3 /InGaAs. Las muestras fueron recocidas a

Capítulo 1 Introducción

400 °C/30 min empleando las siguientes atmosferas: vacío ($P < 10^{-7}$ Torr), FG a 1 atm y N₂ a 1 atm. Ellos sugieren que el cambio observado en la función de trabajo del metal para las muestras recocidas en FG y N₂ es consecuencia de los cambios en la interfaz óxido-semiconductor. Estos cambios incluyen la difusión de indio hacia el dieléctrico resultando en un cambio en el voltaje de banda plana (V_{FB}).^b Este parámetro puede ser afectado por la presencia de cargas fijas dentro del dieléctrico o en la interfaz óxido-semiconductor.³³

La mayoría de los estudios reportados en la literatura sugieren o evidencian la difusión de los elementos del sustrato hacia el dieléctrico a partir de *técnicas destructivas*, mientras que algunos otros sugieren éste fenómeno a partir de observar cambios en las propiedades eléctricas. Sin embargo, no existen reportes cuantitativos sobre estabilidad térmica del semiconductor y sobre una evaluación detallada del fenómeno de difusión de los elementos del sustrato hacia las capas superiores en las estructuras MOS. Weiland *et al.*³⁴, empleando la espectroscopía de rayos-X duros (HAXPES), crearon un modelo semicuantitativo de la incorporación de los elementos del sustrato a la capa dieléctrica como consecuencia del horneado. Ellos, al igual que la mayoría de los reportes, sugieren que la desorción de los óxidos nativos localizados en la interfaz es la fuente de impurezas que difunden hacia la superficie.

En el grupo de investigación del laboratorio de procesamiento y caracterización de películas delgadas (LPCN) del Cinvestav-Querétaro se investigó el efecto del recocido sobre la estabilidad térmica de las estructuras tipo TiN/Al₂O₃/InGaAs y TiN/HfO₂/InGaAs.^{35,36} Mediante la espectroscopía de fotoelectrones por rayos-X se evaluó la estructura de las películas, i. e. espesor y composición de cada capa. El conocimiento detallado de la estructura permitió evaluar la distribución de aquellas especies que difundieron desde el sustrato hacia las capas superiores como consecuencia del recocido. Para el caso de la estructura con Al₂O₃, sólo se observó difusión de indio hacia la capa de TiN, mientras que para la estructura con HfO₂ tanto indio y galio difunden hacia la capa de TiN. A partir del conocimiento de la cantidad de material difundido se realizó un cálculo para la energía de activación del indio a través

^b El voltaje de banda plana se define como la diferencia entre la función de trabajo del metal y el semiconductor. Esto considerando que no hay presencia de cargas fijas dentro del óxido o en la interfaz óxido-semiconductor.

Capítulo 1 Introducción

del dieléctrico. Los resultados muestran que la energía de activación del indio a través del Al_2O_3 ($E_A = 0.63 \text{ eV}$) resulta ser muy similar a aquella encontrada para cuando el indio atraviesa el HfO_2 ($E_A = 0.78 \text{ eV}$). Empleando un análisis similar al desarrollado en las referencias 35 y 36, en este trabajo de tesis se presenta un estudio de la estabilidad térmica de las estructuras tipo TiN/high-k/InGaAs empleando como capa dieléctrica el óxido de zirconio (ZrO_2).

1.3 Justificación

El estudio de la estructura metal-óxido-semiconductor (MOS) es de gran importancia para el procesamiento y fabricación de dispositivos MOS de efecto de campo (MOSFET). Debido a la necesidad de crear dispositivos de alto rendimiento y bajo costo, nuevos materiales, tanto dieléctricos como semiconductores, están siendo investigados. Puesto que el SiO_2 ha llegado a su límite de escalamiento, se ha optado por investigar materiales dieléctricos de alta k que lo replacen como óxido de compuerta en dispositivos MOSFET. Por otra parte, la necesidad de crear dispositivos de alta velocidad ha llevado a que semiconductores III-V sean fuertes candidatos para reemplazarlo en diferentes aplicaciones, especialmente como material semiconductor en la estructura MOS. Sin embargo, la inestabilidad térmica del sustrato y la formación de óxidos nativos en la interfaz óxido-semiconductor representa un problema para el rendimiento y fiabilidad del dispositivo MOSFET. Entender los fenómenos que ocurren antes y durante el procesamiento de estos dispositivos es fundamental. Para lograrlo, es necesario elegir una técnica de caracterización adecuada que permita observar efectos sutiles como cambios en la estructura y distribución de los elementos presentes en la muestra. Debido a que la longitud de atenuación de los fotoelectrones en XPS es del orden de unos cuantos nanómetros (2-3 nm), XPS con resolución angular es una técnica de caracterización que permite observar cambios tanto de composición como de distribución de los elementos en la película. A partir del análisis de la dependencia angular es posible extraer información de la estructura de la película (espesor y composición). A diferencia de otras técnicas de caracterización, donde para evaluar la composición y distribución de los elementos presentes en la muestra es necesario erosionar la superficie, ARXPS es una técnica de análisis de superficies *no destructiva*. Hoy en día, para extraer ésta información no existe un consenso sobre la forma precisa

Capítulo 1 Introducción

para explotar esta técnica, así como de la cantidad de información que ésta puede proveer.³⁷ P. J Cumpson en su reporte sugiere que el máximo número de parámetros que se pueden obtener a partir de los espectros de ARXPS son tres: espesor, concentración y profundidad.³⁸ Mientras que algunos de los métodos empleados son inestables bajo ciertas condiciones, otros se enfocan en intentar ajustar una serie de curvas a los datos experimentales. El método empleado en este trabajo de tesis para analizar la dependencia angular empieza por proponer una estructura a base de capas. Esto reduce al máximo el número de parámetros involucrados en el análisis siendo el espesor la única variable. Además de obtener el espesor y la composición de cada una de las capas, el método empleado provee una herramienta para evaluar la distribución de las especies minoritarias (aquellas que no alcanzan a formar una capa).

1.4 Objetivo

El objetivo principal de este trabajo de tesis es evaluar la estabilidad térmica de las estructuras tipo TiN/ZrO₂/InGaAs mediante la técnica de espectroscopía de fotoelectrones por rayos-X con resolución angular (ARXPS).

1.4.1 Objetivos particulares

- Estudiar el ambiente químico de los elementos presentes en la muestra mediante el ajuste e identificación de cada una de las componentes químicas de un espectro de XPS.
- Estudiar el efecto del recocido en la estabilidad térmica de la estructura TiN/ZrO₂/InGaAs.
- Modelar la dependencia angular para cada una de las componentes químicas observadas en los espectros de XPS.
- Evaluar el espesor y composición de las nanopelículas de TiN/ZrO₂ sobre InGaAs tanto antes como después del recocido.
- Estudiar la distribución de las componentes químicas de In-O y Ga-O a través de la estructura MOS en función del recocido.
- Cuantificar la cantidad de material difundido hacia las capas superiores con respecto a la temperatura de recocido.

Capítulo 1 Introducción

- Evaluar la energía de activación del indio a través del dieléctrico a partir del análisis cuantitativo en la cantidad de material difundido para cada temperatura.
- Evaluar el fenómeno de difusión de los elementos del sustrato empleando técnicas complementarias.

1.5 Distribución de este trabajo de tesis

Este trabajo de tesis se divide en siete capítulos. El Capítulo 1, denotado como introducción, provee una introducción sobre la problemática, estado del arte y motivación de este trabajo. Además, se enlistan los objetivos particulares necesarios para alcanzar el objetivo principal. En el Capítulo 2 se da una introducción a algunas de las técnicas de caracterización. Fundamento teórico y aplicaciones son discutidos en este capítulo. En el Capítulo 3 se describen los detalles experimentales. Principalmente se describen las muestras empleadas para este trabajo. En Capítulo 4 se exponen los resultados experimentales mientras que en el Capítulo 5 se discuten y contrastan con algunos de los reportes científicos. El Capítulo 6 expone cada una de las conclusiones de este trabajo. Por último, en el Capítulo 7 se resumen algunas ideas que surgieron de este trabajo de tesis como perspectivas a futuro.

1.6 Referencias

- ¹ Moore G E 1965 Electronics 38 114–117.
- ² www.intel.com/technology/moorelaw/index.htm
- ³ W. Kern (1993), “*Handbook of semiconductor cleaning technology*”. New York: Noyes publishing.
- ⁴ E. Harari, J. Appl. Phys. 49, 2478 (1978).
- ⁵ R. Degraeve, G. Groeseneken, R. Bellen, J. L. Ogier, M. Depas, P. J. Roussel and H. Maes, IEEE Trans. Electron Devices 45, 904 (1998).
- ⁶ M. Depas, B. Vermeire, P. W. Mertens, R. L. Van Meirhaeghe and M. M. Heyns, Solid-State Electron. 38, 1465 (1995).
- ⁷ A. T. Fromhold (1981), “*Quantum Mechanics for Applied Physics and Engineering*”. New York: Dover.
- ⁸ D. A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F. H. Baumann, K. Evans-Lutterodt and G. Timp, Nature 399, (1999).
- ⁹ J. Robertson, J. Vac. Sci. Technol. B 18 (2004) 1785.
- ¹⁰ H. R. Huff, and D. C. Gilmer (2005), “*High dielectric constant materials*”, New York: Springer.
- ¹¹ J. C. Garcia, L. M. R. Scolfaro, A. T. Lino, V. N. Freire, G. A. Farias, C. C. Silva, H. W. Leite Alves, S. C. P. Rodríguez, and E. F. da Silva Jr., J. Appl. Phys. 100, 104103 (2006).
- ¹² G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony, J. Appl. Phys. 89, 10 (2001) 5243-5275.
- ¹³ P. D. Ye, G. D. Wilk, B. Yang, J. Kwo, S. N. G. Chu, S. Nakahara, H.-J. L. Gossmann, J. P. Mannaerts, M. Hong, K. K. Ng, and J. Bude, Appl. Phys. Lett 83 (2003).
- ¹⁴ S. M. George, Chem. Rev. 110, (2010) 111–131.
- ¹⁵ International Technology Roadmap for Semiconductors, 2007 Edition, <http://www.itrs.net/>.
- ¹⁶ J. Robertson, Rep. Prog. Phys. 69 (2006) 327-396.

Capítulo 1 Introducción

- ¹⁷ S. Adachi (1992), *“Physical properties of III-V semiconductor compounds”* Canada: John Wiley.
- ¹⁸ R. Chau, IEEE Trans. Nanotechnol. 4, (2005) 153–158.
- ¹⁹ T. Krishnamohan, Z. Krivokapic, K. Uchida, Y. Nishi, and K. C. Saraswat, IEEE Trans. Electron Devices 53, (2006) 990.
- ²⁰ F. S. Aguirre-Tostado, M. Milojevic, L. Hinkle, E. M. Vogel, R. M. Wallace, S. McDonnell, and G. J. Hughes, Appl. Phys. Lett. 92, 171906 (2008).
- ²¹ L. K. Chu, C. Merckling, A. Alian, J. Dekoster, J. Kwo, M. Hong, M. Caymax, and M. Heyns, Appl. Phys. Lett. 99, 042908 (2011).
- ²² G. Brammertz, H. C. Lin, K. Martens, D. Mercier, C. Merckling, J. Penaud, C. Adelman, S. Sioncke, W. E. Wang, M. Caymax, M. Meuris, and M. Heyns, J. Electrochem. Soc. 155, H945 (2008).
- ²³ Chee-Hong An, Young-Chul Byun, Myung Soo Lee, and Hyoungsub Kim, Phys. Status Solidi RRL 6, 211 (2012).
- ²⁴ H. Dong, W. Cabrera, R. V. Galatage, Santosh KC, B. Brennan, X. Qin, S. McDonnell, D. Zhernokletov, C. L. Hinkle, K. Cho, Y. J. Chabal, and R. M. Wallace, Appl. Phys. Lett. 103, 061601 (2013).
- ²⁵ G. Bersuker, D. C. Gilmer, D. Veksler, P. Kirsch, L. Vandelli, A. Padovani, L. Larcher, K. McKenna, A. Shluger, V. Iglesias, M. Porti, and M. Nafria, J. Appl. Phys. 110, 124518 (2011).
- ²⁶ W. Cabrera, B. Brennan, H. Dong, T. P. O’Regan, I. M. Povey, S. Monaghan, E. O. Connor, P. K. Hurley, R. M. Wallace, and Y. J. Chabal, Appl. Phys. Lett. 104, 011601 (2014).
- ²⁷ I. Krylov, A. Gavrilov, M. Eizenberg, and D. Ritter, Appl. Phys. Lett. 103, 053502 (2013).
- ²⁸ W. Gust, M. B. Hintz, A. Lodding, and H. Odelius, Philos. Mag. A 43, 1205 (1981).
- ²⁹ N. Barbouth, J. Oudar, and J. Cabane, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. Paris, Ser. C 264, 1029 (1967).
- ³⁰ S. Y. Lee, Y. Lijima, and Hirano, Phys. Status Solidi A 136, 311 (1993).

Capítulo 1 Introducción

- ³¹ Hai-Dang Trinh, Yueh-Chin Lin, Huan-Chung Wang, Chia-Hua Chang, Kuniyuki Kakushima, Hiroshi Iwai, Takamasa Kawanago, Yan-Gu Lin, Chi-Ming Chen, Yuen-Yee Wong, Guan-Ning Huang, Mantu Hudait, and Edward Yi Chang, *Appl. Phys. Express* 5, 021104 (2012).
- ³² R. Winter, I. Krylov, J. Ahn, P. C. McIntyre, and M. Eizenberg, *Appl. Phys. Lett.* 104, 202103 (2014).
- ³³ U. K. Mishra, and J. Singh (2008), *“Semiconductor device physics and design”*. Netherlands: Springer.
- ³⁴ C. Weiland, P. Lysaght, J. Price, J. Huang, and J. C. Woicik, *Appl. Phys. Lett.* 101, 061602 (2012).
- ³⁵ O. Ceballos-Sanchez, A. Sanchez-Martinez, M. O. Vazquez-Lepe, T. Duong, R. Arroyave, F. Espinoza-Magaña, and A. Herrera-Gómez, *J. Appl. Phys.* 112, 053527 (2012).
- ³⁶ A. Sanchez-Martinez, O. Ceballos-Sanchez, M. O. Vazquez-Lepe, T. Duong, R. Arrollave, F. Espinoza-Magaña, and A. Herrera-Gomez, *J. Appl. Phys.* 114, 143504 (2013).
- ³⁷ R.W. Paynter, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 169 (2009) 1–9.
- ³⁸ P. J. Cumpson and M. P. Seah, *Surface and Interface Analysis* 18 (1992) 345-360.

Capítulo 2. Técnicas de Caracterización

En este capítulo se describirán algunas de las técnicas de caracterización más importantes empleadas en este trabajo con el fin de entender la utilidad de éstas en el estudio de la estabilidad térmica de las estructuras de TiN/ZrO₂/InGaAs. Una de las técnicas de caracterización fundamental para este trabajo es la espectroscopía de fotoelectrones por rayos-x (XPS) y su variante con resolución angular (ARXPS). Por otra parte, y con el fin de validar los resultados obtenidos por ARXPS, se emplearon técnicas de caracterización que nos proporcionaran información complementaria sobre la estructura de las películas y distribución de los elementos presentes en la muestra. Entre estas técnicas de caracterización están la espectroscopía de electrones Auger (AES), la espectroscopía de energía dispersiva (EDX), la espectrometría de masas de iones secundarios por tiempo de vuelo (TOF-SIMS) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM).

2.1 Análisis de superficies

Todos los materiales sólidos interactúan con su entorno a través de su superficie. La composición física y química de ésta determina la naturaleza de las interacciones. Por ejemplo, la química en la superficie influye en factores tales como la velocidad de corrosión, actividad catalítica, propiedades adhesivas y mecánicas. Por lo tanto, ésta determina muchas de las propiedades del sólido. En primer lugar conviene preguntarse qué es una superficie. Básicamente, la superficie de un material sólido se define como la capa atómica más externa, o en otras palabras, la superficie es la interfaz que separa la región del volumen de la región del vacío. En la gran mayoría de los casos, la interfaz difiere en estructura y propiedades en modo significativo que el resto del sólido ya que los átomos de la superficie se encuentran en un medio notablemente diferente de aquellos átomos que están en el interior del sólido.

A pesar de la indudable importancia de la superficie, sólo una pequeña proporción de los átomos de la mayoría de los sólidos se encuentran en la superficie. Considere, por ejemplo, 1 cm³ de un metal de transición (por ejemplo, níquel). El cubo contiene alrededor de 10²³ átomos de los cuales unos 10¹⁶ están en la superficie. Por lo tanto, la proporción de átomos en la superficie es aproximadamente de 1 en 10⁷ o 100 ppb. Si

Capítulo 2 Técnicas de Caracterización

queremos detectar impurezas en la superficie del níquel a una concentración de 1 %, entonces necesitamos detectar materiales a un nivel de concentración de 1 ppb dentro del cubo. La proporción exacta de átomos en la superficie dependerá de la forma y rugosidad de la superficie del material, así como su composición. Las cifras anteriores simplemente muestran que una técnica de análisis de superficies tendrá éxito si al menos cuenta con dos características principales:¹

- Debe ser extremadamente sensible a la superficie.
- Debe ser eficiente en la forma en la cual se capta la señal de fotoemisión para la gran mayoría de los átomos presentes en la muestra.

2.2 Espectroscopías electrónicas

Las espectroscopías electrónicas en su mayoría utilizan electrones, fotones, o iones como fuente primaria para irradiar la superficie de la muestra. El haz interactúa con la material de alguna manera y, en algunas de las técnicas, los cambios inducidos en el haz (energía, intensidad y distribución angular) se analizan después de la interacción. La información analítica se deriva de la observación de estos cambios. En otras técnicas la información utilizada para el análisis proviene de los electrones, fotones, o iones que son expulsadas desde la superficie de la muestra. Para la mayoría de los casos, diferentes fenómenos ocurren simultáneamente dentro del sólido. Sin embargo, dependiendo del fenómeno a observar es el analizador que se utiliza en los equipos para medir estos cambios o la intensidad de la señal.

La información que proveen las espectroscopías electrónicas varía dependiendo del fenómeno que se lleva a cabo por la excitación de la fuente primaria y cada una de éstas proporciona información sobre las propiedades físicas y químicas del material. La composición elemental es quizás *la información más básica*, seguida por la información sobre el estado químico, identificación de fases, y la determinación de la estructura (sitios atómicos, longitudes de enlace y ángulos). Por otra parte, conocer cómo varía la distribución de los elementos en el sólido como función de la profundidad es también una de las características que están disponibles dentro de esta clasificación, puesto que existen técnicas que se especializan en el tratamiento de estas cuestiones hasta un punto muy fino.

Capítulo 2 Técnicas de Caracterización

El éxito de las espectroscopías electrónicas se debe a la información que se puede extraer desde superficie de la muestra. Su extrema sensibilidad a las últimas capas atómicas ha hecho que estas sean empleadas en la mayoría de los materiales. Aunque la fuente de excitación penetra varias micras, los electrones que logran salir del sólido provienen de los primeros nanómetros, ya que su trayectoria está limitada por su recorrido libre medio inelástico dentro del sólido, típicamente entre 40-2500 eV.

La Tabla 2.1 muestra un resumen de las características principales de algunas técnicas de caracterización de superficies con el fin de ilustrar su principio físico. Esta lista representa una porción de una serie de técnicas dedicadas al análisis de superficies.

Tabla 2.1 Características generales de algunas espectroscopías electrónicas.

Fenómeno observado	Partícula Entrante	Partícula Saliente	Información	Técnica
Fotoemisión	Fotón	Electrón	Niveles profundos	XPS
Fotoemisión	Fotón	Electrón	Niveles de Valencia	UPS
Fotoemisión Inversa	Electrón	Fotón	Niveles vacíos	IPES
Pérdida de energía de los electrones	Electrón	Electrón	Estructura electrónica y transiciones vibracionales	EELS, EELS
Electrones Auger	Electrón	Electrón	Estados ocupados	AES

2.3 Espectroscopía de fotoelectrones por rayos-X (XPS)

La técnica de XPS se basa en el efecto fotoeléctrico descrito por primera vez por Heinrich Hertz en 1887 y posteriormente por Albert Einstein en 1905. Sin embargo, fue hasta los años 60's cuando el físico sueco K. Siegbahn y su grupo de investigación desarrollaron esta técnica como tal. K. Siegbahn fue galardonado con el Premio Nobel de física en 1982 por su trabajo en XPS. En un principio, Siegbahn decidió llamarla como espectroscopía de electrones para análisis químico (ESCA) para diferenciarla de otros tipos de espectroscopías. Sin embargo, este nombre fue demasiado general y actualmente también se le conoce como XPS.

Capítulo 2 Técnicas de Caracterización

XPS es una técnica de caracterización de superficies muy importante y ampliamente utilizada para el análisis de superficies en muchos campos de la física y de la química.² La técnica provee una distribución de energía de los electrones emitidos desde el sólido como consecuencia de la radiación por rayos-X. Los electrones emitidos contienen información sobre el estado químico, estructura electrónica y composición atómica del elemento que está siendo estudiado. Por lo tanto, la composición superficial así como la estructura electrónica puede ser determinada de una manera no destructiva para la mayoría de los casos, ya que para muestras constituidas por polímeros tiende a ser una técnica destructiva. Considerada como una técnica de análisis cuantitativa, XPS es ideal para estudiar películas con espesores por debajo de 8-10 nm. Su resolución atómica alcanza concentraciones de entre 0.1-1 % atómico, es decir, $\sim 5 \times 10^{19}$ átomos/cm³ (para muestras homogéneas), permitiendo que todos los elementos excepto el hidrógeno y el helio sean identificados.³

2.3.1 Principio de XPS

La Figura 2.1 muestra un diagrama de los niveles de energía relevantes para medir la energía de enlace de un fotoelectrón escapando del sólido (espécimen) y entrando al espectrómetro.

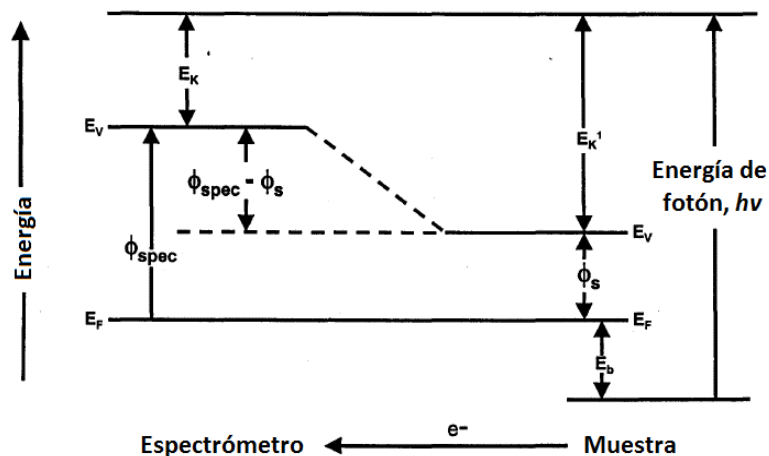


Figura 2.1 Esquema de los niveles de energía para medir la energía de enlace en XPS. Fuente: Ref 3.

Si la muestra está en contacto eléctrico con el espectrómetro, ambos tienen una referencia en común para medir la energía del electrón, llamada energía del nivel de Fermi (E_F). En su camino hacia el analizador, el electrón es acelerado o desacelerado por la

Capítulo 2 Técnicas de Caracterización

diferencia de las funciones de trabajo que en realidad es el potencial de contacto entre la muestra y el espectrómetro.

Los fotones incidentes con energía $h\nu$ crean un fotoelectrón que tiene una energía cinética (E_K^1) relativa a la energía del nivel de vacío (E_v) de la muestra. La energía cinética de los electrones en la superficie de la muestra (E_K^1) es determinada a partir de la energía cinética del electrón (E_K) medida dentro del espectrómetro, a partir de la relación:

$$E_K = E_K^1 - (\phi_{spec} - \phi_s) \quad (2.1)$$

Donde ϕ_{spec} y ϕ_s son las funciones de trabajo del espectrómetro y de la muestra requeridas para remover el electrón del nivel Fermi al nivel de vacío. A partir de la Figura 2.1 es evidente que la energía de enlace del espécimen analizado puede ser obtenida a partir de la relación:

$$h\nu = E_K + E_B + \phi_{spec} \quad (2.2)$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón proveniente de una fuente de rayos-X y E_B es la energía de enlace del electrón a un nivel profundo. En la práctica, la energía de enlace (E_B) se mide a partir de la energía cinética (E_K) de los fotoelectrones, ecuación (2.2).

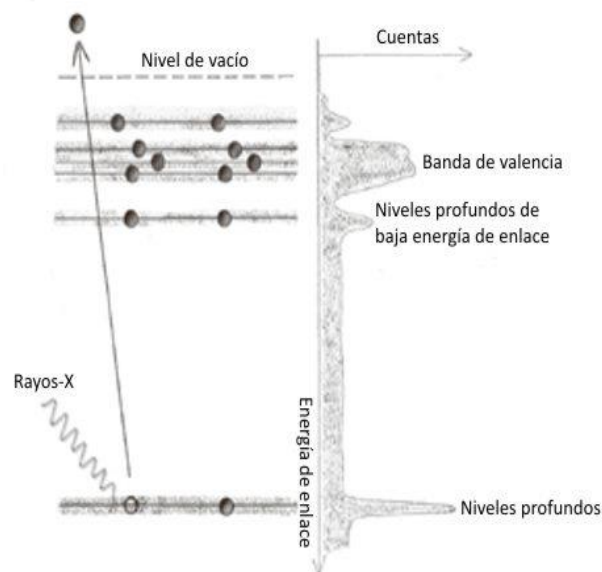


Figura 2.2 Proceso de fotoemisión en XPS. Fuente: Ref 4.

Capítulo 2 Técnicas de Caracterización

El fenómeno de fotoionización se ilustra en la Figura 2.2 donde una fuente de rayos-X ($Mg K\alpha$ o $Al K\alpha$) irradia la superficie de una muestra. En este proceso, un átomo absorbe un fotón de energía conocida $h\nu$ y da origen a la eyección de un electrón proveniente de un cierto nivel profundo. La energía de los electrones fotoemitidos es analizada por un espectrómetro y representada en una gráfica en la cual se muestra el número de cuentas (intensidad de fotoemisión) contra la energía cinética del fotoelectrón. Dependiendo del nivel profundo del cual el electrón fue expulsado, éste contribuirá a la intensidad de pico para una posición en energía de enlace característica. Un esquema de este proceso se representa en la Figura 2.3. Aquellos electrones que logran salir del sólido sin pérdida de energía contribuyen a la intensidad del pico, mientras que aquellos que fueron dispersados durante su viaje contribuyen a la región del fondo (background en inglés). Un espectro sobre la estructura electrónica de un átomo ilustra cómo cada orbital electrónico da lugar a las diferentes líneas de fotoemisión en XPS. Ya que los electrones que salen de los niveles profundos están cerca del núcleo, ellos no participan en la formación de enlaces químicos y, por lo tanto, el espectro obtenido es característico de cada átomo. Esta parte de los espectros no sólo se puede utilizar para identificar los diversos elementos en la muestra, sino también para determinar la cantidad relativa entre ellos.

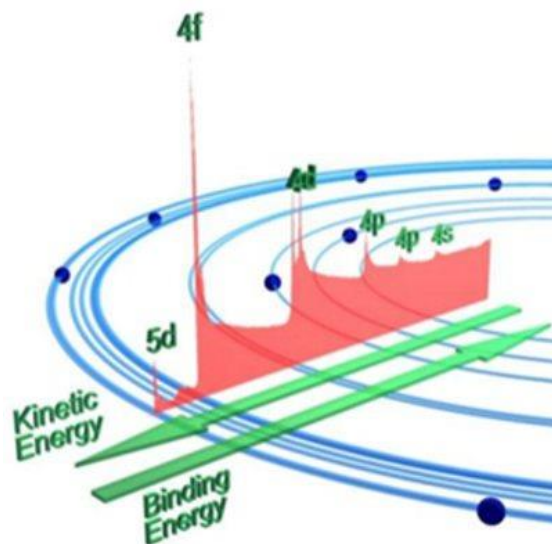


Figura 2.3 Esquema que representa como los fotoelectrones que son eyectados de los diferentes niveles profundos contribuyen a la intensidad del pico en un espectro de XPS. Fuente: Ref. 1.

2.3.2 Notación en XPS

Como ya se mencionó anteriormente, en XPS se mide la energía cinética de los electrones emitidos de la superficie de un material. Esto permite crear una distribución discreta de energías que son características de los diferentes niveles profundos del átomo. Para discriminar entre ellos, es necesario tener un formalismo que permita describir las transiciones electrónicas involucradas. Los picos de XPS derivados de orbitales cuyo número cuántico del momento angular l es mayor que 0 se suelen dividir en dos.⁵ Esto es el resultado de la interacción del momento angular del electrón debido a su giro (espín) con el momento angular orbital alrededor del átomo. Tomando como referencia esto, el momento angular total se define como $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. En esta expresión \vec{L} es la contribución orbital y \vec{S} la contribución asociada al giro del electrón (espín). Así, si \vec{J} es el momento angular total de un sistema con invariancia rotacional y j_z es el momento angular del sistema medido sobre una dirección cualquiera, por ejemplo el eje z , estas cantidades sólo pueden tomar los siguientes valores:

$$\begin{aligned} J &= \sqrt{j(j+1)}\hbar \\ j_z &= m_j \hbar \end{aligned} \quad j, m_j \forall \in \mathbb{Z} \quad \text{y} \quad -j \leq m_j \leq j \quad (2.3)$$

Estos desdoblamientos usualmente se denotan como multipletes (en XPS, simplemente se denotan como doblete). La separación de energía (ΔE_j) entre las componentes de un doblete depende de la fuerza acoplamiento espín órbita. Para valores dados de n y l , se espera que ΔE_j aumente conforme incrementa el número atómico Z . Para un átomo dado, ésta disminuye tanto con el aumento de n como con el aumento de l . Las intensidades relativas de las componentes de doblete están dadas por la degeneración que tiene el nivel de energía, la cual viene dada por la expresión $(2j + 1)$.

La notación para describir los niveles profundos de un átomo se rige por medio de los números cuánticos. El número cuántico n representa el número cuántico principal (nivel de energía), l representa el número cuántico azimutal (define la forma del orbitar y toma valores desde 0 hasta $n - 1$), j describe el momento angular del electrón tomando en cuenta la interacción espín-órbita y m_j describe la orientación del momento angular en el espacio.

Capítulo 2 Técnicas de Caracterización

En la Tabla 2.2 se muestra la relación entre los números cuánticos y la notación utilizada en espectroscopías electrónicas. Por ejemplo, para describir la señal de fotoemisión del silicio es necesario especificar el número cuántico n y el tipo de orbital (el cual está asociado con el número cuántico l). Si la señal proviene de un nivel profundo donde $l > 0$ (orbital diferente de s), es necesario especificar con un subíndice el subnivel electrónico del cual fue expulsado. Para el caso de los orbitales s , no es necesario añadir un subíndice puesto que no existe desdoblamiento en ese nivel.

Tabla 2.2 Relación entre los números cuánticos y la notación utilizada en XPS.

Números Cuánticos				Notación	Razón de intensidad
n	l	j	m_j		
1	0	1/2	-1/2, 1/2	1s	-
2	0	1/2	-1/2, 1/2	2s	-
2	1	3/2, 1/2	-3/2, -1/2, 3/2, 1/2	2p _{1/2} , 2p _{3/2}	1:2
3	0	1/2	-1/2, 1/2	3s	-
3	1	3/2, 1/2	-3/2, -1/2, 3/2, 1/2	3p _{1/2} , 3p _{3/2}	1:2
3	2	5/2, 3/2	-5/2, -3/2, 3/2, 5/2	3d _{3/2} , 3d _{5/2}	2:3
4	0	1/2	-1/2, 1/2	4s	-
4	1	3/2, 1/2	-3/2, -1/2, 3/2, 1/2	4p _{1/2} , 4p _{3/2}	1:2
4	2	5/2, 3/2	-5/2, -3/2, 3/2, 5/2	4d _{3/2} , 4d _{5/2}	2:3
4	3	7/2, 5/2	-7/2, -5/2, 5/2, 7/2	4f _{5/2} , 4f _{7/2}	3:4

2.3.3 Sensibilidad superficial en XPS

Los rayos-X tienen la capacidad de penetrar al sólido hasta 10 μm , mientras que los electrones que logran salir sin pérdida de energía provienen de una profundidad menor a los 10 nm.¹ La profundidad de escape de los fotoelectrones en XPS varía según la energía cinética de los electrones que logran salir del material. Ésta está determinada por una cantidad conocida como longitud de atenuación efectiva (λ). La longitud de atenuación efectiva (EAL) es la distancia que un rayo de electrones puede viajar dentro de un sólido antes que su intensidad decaiga $1/e$ de su valor inicial. Éste valor está íntimamente relacionado con el camino libre medio inelástico (IMFP). El camino libre medio inelástico (IMFP) es la distancia promedio que un electrón con una energía

Capítulo 2 Técnicas de Caracterización

cinética dada viaja entre colisiones inelásticas sucesivas.⁶ En general, la longitud de atenuación (λ) es aproximadamente 10 % menor que el valor para el IMFP. En XPS, λ determina la sensibilidad superficial y ésta está compuesta de dos contribuciones: la dispersión elástica y la dispersión inelástica. En un sólido, los valores de λ no sólo son afectados por la dispersión de los electrones a través de la estructura de la película sino también por la composición de las capas y la densidad.

Ahora calculemos cual sería la intensidad de la señal que se obtiene cuando una muestra es irradiada con una fuente de rayos-X. Consideremos que I representa la intensidad de los electrones emitidos desde una profundidad d en dirección normal a la superficie. Esta intensidad viene dada por la de relación de Beer-Lambert:

$$I = I_0 e^{-\frac{d}{\lambda}} \quad (2.4)$$

Donde I_0 es la intensidad para una muestra con espesor infinito, en este caso, un sustrato uniforme. Para electrones emitidos a un ángulo θ (medido entre el eje del analizador y la normal de la muestra), la ecuación (2.4) se convierte en:

$$I = I_0 e^{-\frac{d}{\lambda \cos \theta}} \quad (2.5)$$

Esta última ecuación muestra que la intensidad de fotoemisión observada en un espectro de XPS es igual a la misma intensidad atenuada por un factor exponencial.

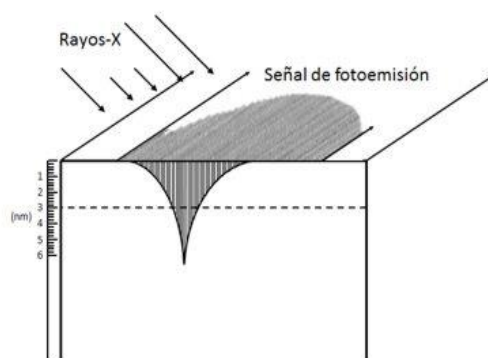


Figura 2.4 Probabilidad de escape de los fotoelectrones en función de la profundidad de penetración de los rayos-X en una muestra. Fuente: Ref. 1.

La Figura 2.4 muestra un esquema de la dependencia de la intensidad de fotoemisión en XPS en función de la profundidad de escape de los fotoelectrones. Mediante un

Capítulo 2 Técnicas de Caracterización

análisis adecuado, se puede demostrar que: al considerar que los electrones emergen a un ángulo de 90° con respecto a la superficie de la muestra, el 65 % de la señal emanará de una profundidad menor a λ , 85 % desde una profundidad $< 2\lambda$, y el 95 % desde una profundidad de $< 3\lambda$.¹

2.3.4 Sección eficaz de fotoionización

La sección eficaz de fotoionización (σ) se define como la probabilidad por unidad de área, por unidad de tiempo de que un fotón con una energía dada sea absorbido por un átomo y excitar un electrón de un nivel profundo.⁷ Este parámetro tiene unidades de barn (10^{-24} cm^2) o megabarn (10^{-18} cm^2). El termino sección eficaz es tomado de los procesos clásicos de dispersión y, en realidad, es un área ficticia que representa la fracción de fotones entrantes que son absorbidos en el procesos de fotoionización.⁸ En el modelo del electrón aislado, y considerando una haz de rayos-X linealmente polarizado, la expresión para la distribución angular de fotoionización (sección eficaz diferencial) se aproxima de la siguiente manera:^{9,10,11}

$$\frac{d\sigma_{nl}(h\nu)}{d\Omega} = \frac{\sigma_{nl}(h\nu)}{4\pi} [1 + \beta_{nl}(h\nu)P_2(\cos\gamma)], \quad (2.6)$$

Donde σ_{nl} es la sección eficaz total, Ω es el ángulo sólido en la dirección del fotoelectrón expulsado, γ es el ángulo entre el vector de polarización y la dirección del fotoelectrón, β es el factor de asimetría que depende de la energía del fotoelectrón y del nivel profundo del cual fue expulsado y $P_2(x) = 1/2(3x^2 - 1)$ es el segundo polinomio de Legendre.

Para una fuente de rayos-X no polarizada, el factor $\cos^2\gamma$ debe ser promediado sobre todas las polarizaciones del campo eléctrico. Para una radiación que proviene directamente de un ánodo no hay polarización preferente. En este caso, el promedio de la sección eficaz diferencial está dada por:^{12,13}

$$\overline{\frac{d\sigma_{nl}(h\nu)}{d\Omega}} = \frac{\sigma_{nl}(h\nu)}{4\pi} \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{3\sin^2\alpha}{2} - 1 \right) \beta_{nl}(h\nu) \right], \quad (2.7)$$

Capítulo 2 Técnicas de Caracterización

donde α es el ángulo entre la fuente de rayos X y el eje del analizador de electrones. Esta expresión es empleada comúnmente independientemente si se emplea una fuente de rayos-X monocromática o no-monocromática.

Una fuente monocromática típicamente consiste de un ánodo emitiendo rayos-X no polarizados que son reflejados por un cristal de cuarzo hacia la superficie de la muestra. Los cristales son típicamente diseñados cóncavos para enfocar el haz de rayos-X sobre un área pequeña de la superficie de la muestra. El tamaño de la mancha de rayos-X es del orden de unas cuantas micras. Para este caso, la ecuación (2.7) no se puede aplicar debido a que el haz incidente sufre una polarización parcial por el efecto de la reflexión de Bragg. Para este caso, la ecuación (2.6) es reescrita considerando el efecto del monocromador:¹⁴

$$\frac{d\sigma_{nl}(h\nu)}{d\Omega} = \frac{\sigma_{nl}(h\nu)}{4\pi} \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{3\sin^2\alpha\cos^2\delta}{1+\cos^2\delta} \right) \beta_{nl}(h\nu) \right]. \quad (2.8)$$

donde δ es el ángulo de Bragg en el cristal del monocromador. En general, el cristal de cuarzo utilizado para una fuente monocromática (Al $K\alpha$) tiene un ángulo de difracción $\delta=23.5^\circ$.

2.3.5 Formas de línea en un espectro de XPS

Diversas formas de línea suelen ser utilizadas en XPS para reproducir un espectro. Recordemos que este último es característico de cada átomo y contiene información sobre su estado químico y estructura electrónica. Dado que la técnica de XPS es considerada una técnica de análisis cuantitativa, es crucial reproducir el espectro correctamente para realizar estudios cuantitativos de un elemento en particular. En general, para espectros que no presentan asimetría, se utilizan formas de línea tipo Voigt. Esta función es la convolución entre una función Gaussiana y una función Lorentziana. Es de notar que el proceso de fotoemisión como tal produce un ensanchamiento en la forma de pico de XPS. Este ensanchamiento está asociado con el tiempo de relajación del sistema, es decir, con el tiempo de vida del sistema electrón-hueco. La teoría predice que este fenómeno intrínseco puede ser tomado en cuenta si se considera que se produce un ensanchamiento en la forma del pico de tipo

Capítulo 2 Técnicas de Caracterización

Lorentziano. Por otro lado, la parte instrumental también produce un ensanchamiento en la forma del pico. Éste fenómeno es tomado en cuenta considerado un ensanchamiento en la forma del pico de tipo Gaussiano. Entre los factores instrumentales que contribuyen al ensanchamiento del pico son el ancho medio intrínseco de línea en la fuente de rayos-X, la energía de los fotoelectrones a través del analizador (el llamado pass energy) y la apertura de analizador (slit).

Para elementos con carácter metálico, donde el nivel de ocupación electrónico está cerca del nivel de Fermi, la forma del espectro tiene un carácter asimétrico. Para explicar este fenómeno, se han propuesto diferentes hipótesis:

- La función de respuesta del analizador de electrones puede tener un carácter asimétrico.
- La forma de línea de los rayos-X para una fuente no monocromática, la cual se piensa que tiene carácter asimétrico.
- El ensanchamiento intrínseco por el tiempo de vida del sistema electrón-hueco (este fenómeno se considera que es de carácter de tipo Lorentziano).
- El ensanchamiento debido a fonones.
- La carga superficial de la muestra.

En el año de 1970,^{15,16} Doniach y Sunjic sugieren que los fotoelectrones al salir de un nivel profundo sufren apantallamiento por la nube electrónica de la banda de conducción. A partir de una base teórica que implica la teoría de muchos cuerpos, dedujeron una forma de línea analítica para picos metálicos.

$$I(E) = \frac{1}{[(E - E_0) + \gamma^2]^{\frac{1-\alpha}{2}}} \quad (2.9)$$

Donde $I(E)$ representa la señal de fotoemisión a una energía E , E_0 es el centro del pico, γ es el ancho medio Lorentziano asociado a tiempo de relajación del sistema electrón-hueco y α es el factor de asimetría. La *no integrabilidad* de la ecuación (2.9) es heredada a partir de la sección transversal de los fotoelectrones en la banda de valencia:

$$\frac{d\sigma}{dE} \sim \frac{1}{(E - E_0)^{1-\alpha}} \quad (2.10)$$

Capítulo 2 Técnicas de Caracterización

La ecuación (2.10) no es integrable para ningún valor de α entre 0 y 1. Aunque la forma de línea propuesta por Doniach y Sunjic tiene toda una base física, la no integrabilidad de la función representa un problema fundamental ya que para análisis cuantitativos no es válida esta expresión. A pesar de que esto representa un problema bien conocido, no ha habido otra forma de línea con fundamentos teóricos que explique el origen de la asimetría en picos metálicos de XPS.

Por otra parte, dentro del LPCN se ha propuesto empíricamente una forma de línea para reproducir la asimetría de los espectros en XPS.¹⁷ Ésta ha sido denotada como forma de línea tipo doble-Lorentziana (DL). La expresión para la DL surge de considerar la convolución entre una función Lorentziana $L(E)$ y una función Gaussiana $G(E)$:

$$DL(E) = f(L * G) = \int_{-\infty}^{\infty} L(E')G(E-E')dE' \quad (2.11)$$

Dónde $L(E)$ y $G(E)$ son de la forma:

$$L(E) = h * \frac{1}{1 + \left(\frac{E-E_0}{\gamma}\right)^2} \quad \begin{cases} L_1(E; \gamma_1) & -\infty < E < E_0 \\ L_2(E; \gamma_2) & E_0 < E < \infty \end{cases} \quad (2.12)$$

$$G(E) = \text{Exp} \left[-\ln(2) * \left(\frac{E-E_0}{\gamma} \right)^2 \right] \quad (2.13)$$

La ecuación (2.12) considera que $L(E)$ está constituida por dos funciones Lorentzianas $L_1(E)$ y $L_2(E)$ centradas a una posición de energía (E_0), una altura (h) pero diferentes ancho medio (γ), Figura 2.5. El hecho de considerar dos funciones Lorentzianas para cada lado del pico resulta en una función $L(E)$ con características asimétricas.

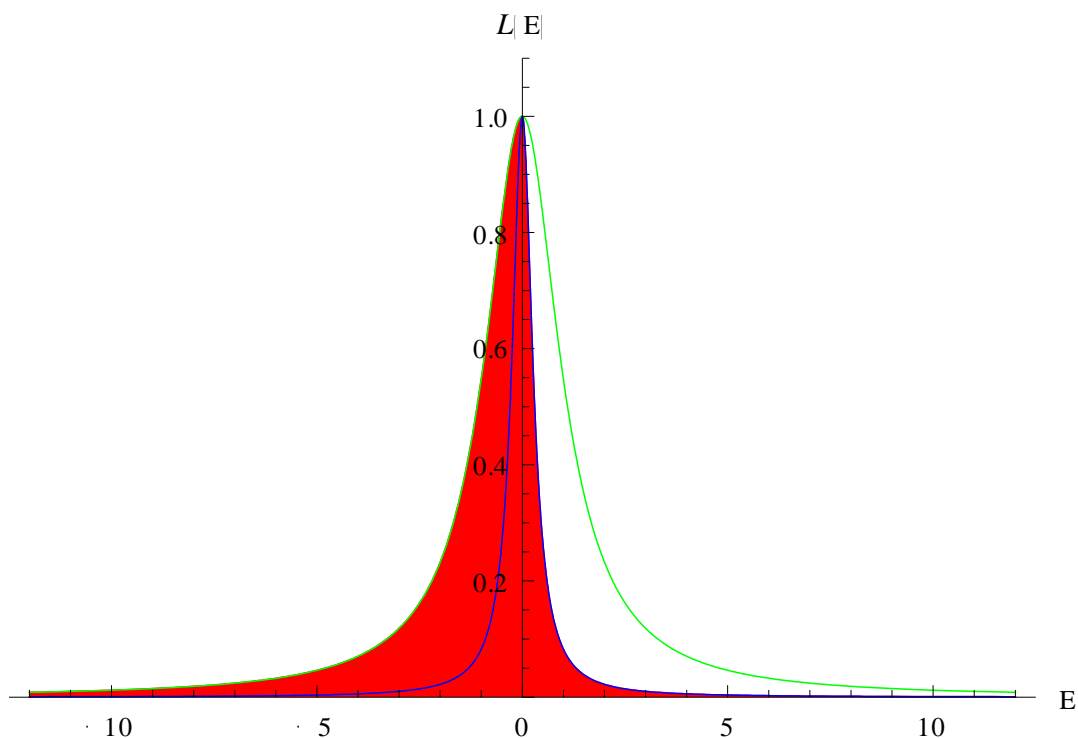


Figura 2.5 El área roja representa el área bajo la curva de la función compuesta $L(E)$. El hecho de considerar dos funciones Lorentzianas (una función para cada lado de la curva) resulta en una función con características asimétricas.

Aunque todavía no tiene un fundamento teórico, la doble Lorentziana reproduce con mejor precisión un espectro de XPS con características asimétricas en comparación con la forma de línea tipo Doniach-Sunjic. A diferencia de la ecuación (2.9), la forma de línea tipo doble Lorentziana es una función integrable, por lo tanto, puede ser utilizada en estudios cuantitativos.

2.4 Espectroscopía de fotoelectrones por rayos-X con resolución angular (ARXPS)

El recorrido libre medio de electrones dentro de un sólido es finito, y es de alrededor de unos cuantos nanómetros. Esto, por supuesto, sólo es cierto si los electrones se detectan en una dirección normal a la superficie de la muestra (90°). Si los electrones son detectados a un ángulo menor, la probabilidad de escape de los electrones se reduce a una cantidad igual al coseno del ángulo formado entre la normal de la muestra y la horizontal. En la literatura generalmente se reporta el ángulo complementario, el cual es medido con respecto a la normal de la muestra y el eje del analizador. Ésta es la base de una técnica de análisis de gran alcance denominada XPS con resolución angular

Capítulo 2 Técnicas de Caracterización

(ARXPS).^{18,19} Una de las razones por las cuales esta técnica ha empezado a tener un gran importancia dentro de la comunidad científica, es que esta puede proveer información tanto del ambiente químico como de la estructura de la muestra. A diferencia de las técnicas convencionales, donde para evaluar la composición o distribución de los elementos es necesario erosionar la muestra, ARXPS es una técnica de análisis *no destructiva*.

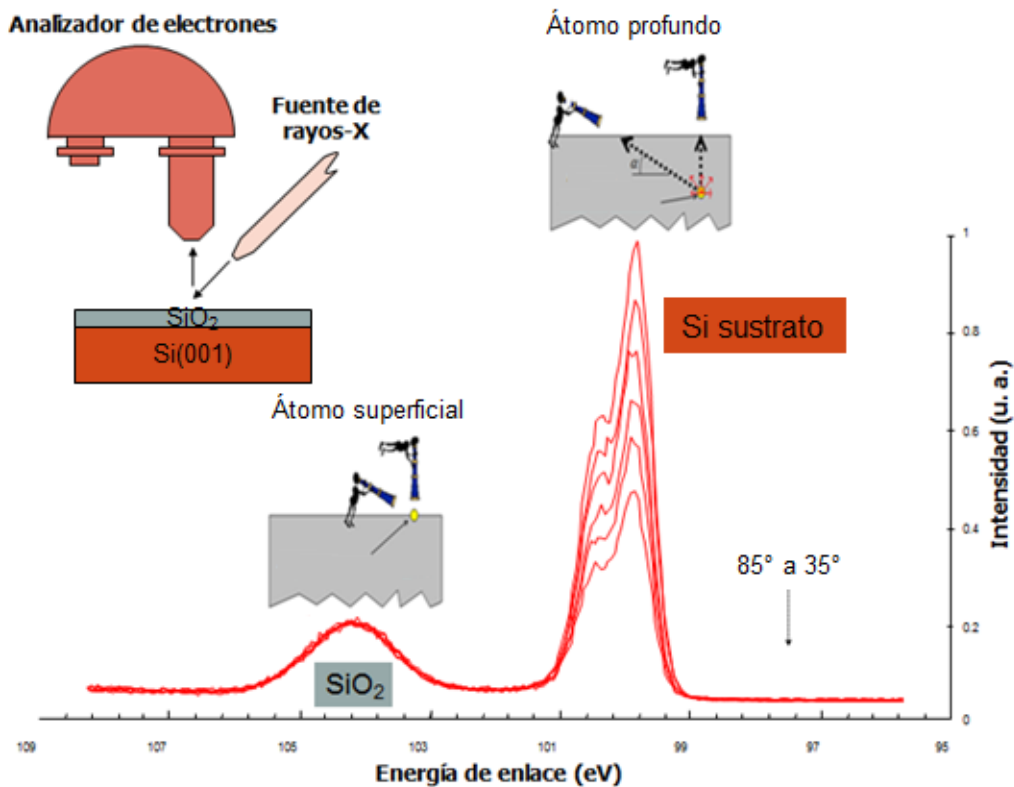


Figura 2.6 Espectros de ARXPS del nivel profundo de Si $2p$. Como se observa, existe una fuerte dependencia de la señal de fotoemisión de silicio asociado al sustrato con respecto al ángulo de escape de los fotoelectrones.

En un sistema de XPS convencional, la técnica consiste en inclinar la superficie de la muestra respecto al eje del analizador (ver Figura 2.6). El ángulo que se forma entre la normal de la muestra y el eje del analizador (o su complemento), se denota como ángulo de escape de los fotoelectrones. Así, al variar el ángulo, la profundidad de escape de los fotoelectrones también varía. La razón de esta variación está relacionada con el camino libre medio de los fotoelectrones al salir del sólido. Como ejemplo, consideremos una película de SiO₂ depositada sobre un sustrato de silicio. Como se observa en la Figura 2.6, la intensidad del pico asociado al sustrato presenta una fuerte dependencia con el

Capítulo 2 Técnicas de Caracterización

ángulo de escape a diferencia de la señal proveniente de la componente de óxido de silicio. Esto se debe a que los electrones al salir del sólido recorren diferentes distancias hacia el analizador. Los insertos en la Figura 2.6 ilustran este fenómeno. Para ángulos rasantes a la superficie de la muestra, la distancia que recorre un electrón proveniente de un átomo localizado a una profundidad z es mayor que la distancia que recorre ese mismo electrón si el ángulo de escape es normal a la superficie de la muestra. Esta dependencia de la intensidad de fotoemisión con respecto al ángulo de escape de los fotoelectrones representa una herramienta muy poderosa para el estudio de películas ultradelgadas. Puesto que la longitud de atenuación de los fotoelectrones al salir del sólido es del orden de las capas (<10 nm), ARXPS es una técnica de análisis sensible a los cambios en la distribución de los elementos presentes en la muestra.

Actualmente, en el mercado existen analizadores de electrones 2D capaces de coleccionar de forma simultánea los electrones que salen a diferentes ángulos de escape sin necesidad de inclinar la muestra. Esto tiene una serie de ventajas sobre el método convencional.

- La posición de análisis se mantiene constante para todos los ángulos. En un equipo de XPS convencional es difícil asegurar que el punto de análisis sea el mismo al inclinar la muestra. Dado que un analizador 2D la muestra no se mueve durante la colección de datos, la posición de análisis se mantiene fija.
- El área de análisis se mantiene constante durante toda la toma de datos. Si la apertura del analizador está definida para un área pequeña y se utiliza el método convencional, entonces el área de análisis aumentara por un factor proporcional a la inclinación de la muestra. Al utilizar una combinación de análisis de área pequeña y una colección de datos de forma simultánea, el área de análisis es independiente del ángulo.
- El tamaño de la muestra no impide hacer mediciones de ARXPS.
- Reducen el tiempo de adquisición de datos.

Aunque estos sistemas presentan “ventajas”, en realidad no se comparan con un equipo de XPS convencional. La resolución que se alcanza en un equipo de XPS convencional es mucho mejor que aquella obtenida en un equipo con estas características. Por otra parte, aunque se menciona como desventaja la posición y área de análisis en un sistema convencional, de hecho no lo es. Dentro del grupo de investigación del LPCN se

Capítulo 2 Técnicas de Caracterización

desarrolló una metodología para encontrar estos parámetros geométricos que afectan la señal de fotoemisión.²⁰

2.4.1 Caracterización del sistema de XPS

El análisis de la señal de XPS a diferentes ángulos de escape es la base para la evaluación de la composición, espesor y distribución de los elementos presentes en la muestra. La señal de ARXPS que se obtiene de un nivel profundo en particular se denota como dependencia angular y ésta es afectada por varios factores. En un experimento, la dependencia angular no sólo está influenciada por el ángulo de despegue de electrones, sino también por factores geométricos relacionados al equipo de XPS. De hecho, la señal de XPS, está integrada por el traslape entre el haz de rayos X, el volumen focal del analizador, y la superficie de la muestra (Figura 2.7). Ésta superposición depende del tamaño y la forma del volumen focal del analizador, del tamaño y forma de la mancha del haz de rayos X así como de su orientación relativa. Otro de los parámetros fundamentales es el eje de rotación de la muestra. Aunque la superficie de la muestra esté en una posición donde exista un máximo de cuentas totales (donde la fuente de rayos-X y la cintura del volumen focal del analizador se traslapan), no necesariamente la superficie de la muestra está sobre su eje de rotación.

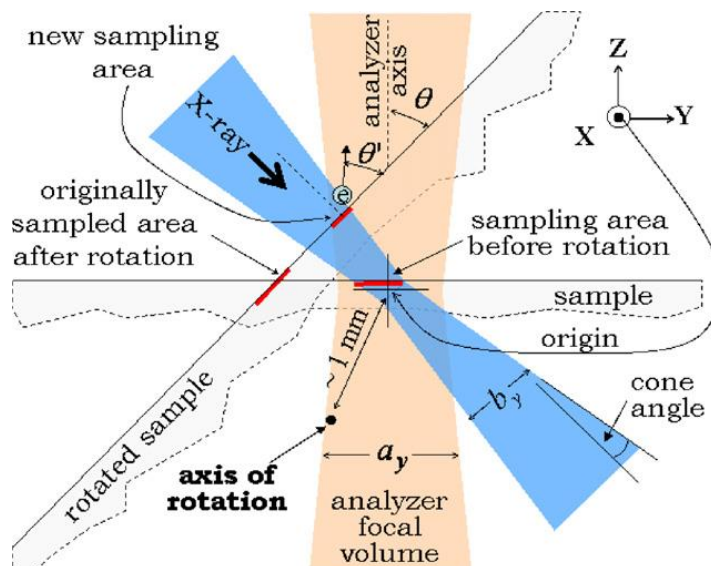


Figura 2.7 Esquema donde se representa el traslape entre el volumen que describe una fuente de rayos-X, la cintura del volumen focal del analizador y la superficie de la muestra. Si la muestra está fuera del eje de rotación, la inclinación de ésta resulta en un área de análisis diferente. Fuente: Ref 20.

Capítulo 2 Técnicas de Caracterización

La Figura 2.7 esquematiza un experimento de ARXPS donde la superficie de la muestra no está sobre su eje de rotación. La inclinación de la muestra resulta en un área de análisis diferente, lo que resulta en la disminución en el número de cuentas totales. Este y otros efectos geométricos deben ser tomados en cuenta puesto que la evaluación de la composición, espesor y distribución de los elementos presentes en la muestra dependen de los parámetros geométricos del equipo de XPS.

Es una práctica común optimizar el número de cuentas para cada ángulo de escape. Sin embargo, esto introduce una incertidumbre adicional, además de que el área de análisis no es la misma para cada ángulo. Puesto que la señal en estos casos tiene una fuerte dependencia con los parámetros geométricos, es usual que para el análisis de los datos la intensidad de los espectros de XPS se normalice con respecto a la intensidad de un pico en particular. Esto cancela la dependencia con la geometría del equipo, sin embargo, este enfoque aumenta directamente la incertidumbre en el área del pico. El enfoque más deseable es colocar el eje de rotación lo más cerca posible al origen (es decir, el eje de rotación). Si éste es el caso, el área de análisis es la misma para todos los ángulos, y por lo tanto, el número de cuentas permanece optimizado. Una de las grandes ventajas de éste enfoque es que el análisis de los espectros se realiza sin necesidad de normalizarlos. Esto representa una gran ventaja puesto que la incertidumbre en el área del pico es un tema que en la mayoría del análisis no se toma en cuenta.²¹

Para evaluar la posición exacta del eje de rotación y su distancia a la superficie de la muestra fue necesario caracterizar los parámetros geométricos del equipo de XPS. Para disponer de estos parámetros geométricos, los equipos de XPS tanto del Cinvestav-Querétaro como de la plataforma de NanoCaracterización del CEA-Leti fueron previamente caracterizados.^{20,22} Los detalles de los experimentos y métodos de análisis son descritos en las referencias 20 y 22. Los parámetros encontrados son incorporados en el Software XPSGeometry, el cual fue desarrollado dentro del grupo de investigación del LPCN²³ con el objetivo de modelar la dependencia angular obtenida a partir de un sistema multicapas. El recuadro de color rojo en la Figura 2.8 muestra la región donde los parámetros geométricos de la fuente de rayos-X, del analizador de electrones y del eje de rotación son considerados para el modelado de la dependencia angular experimental.

Capítulo 2 Técnicas de Caracterización

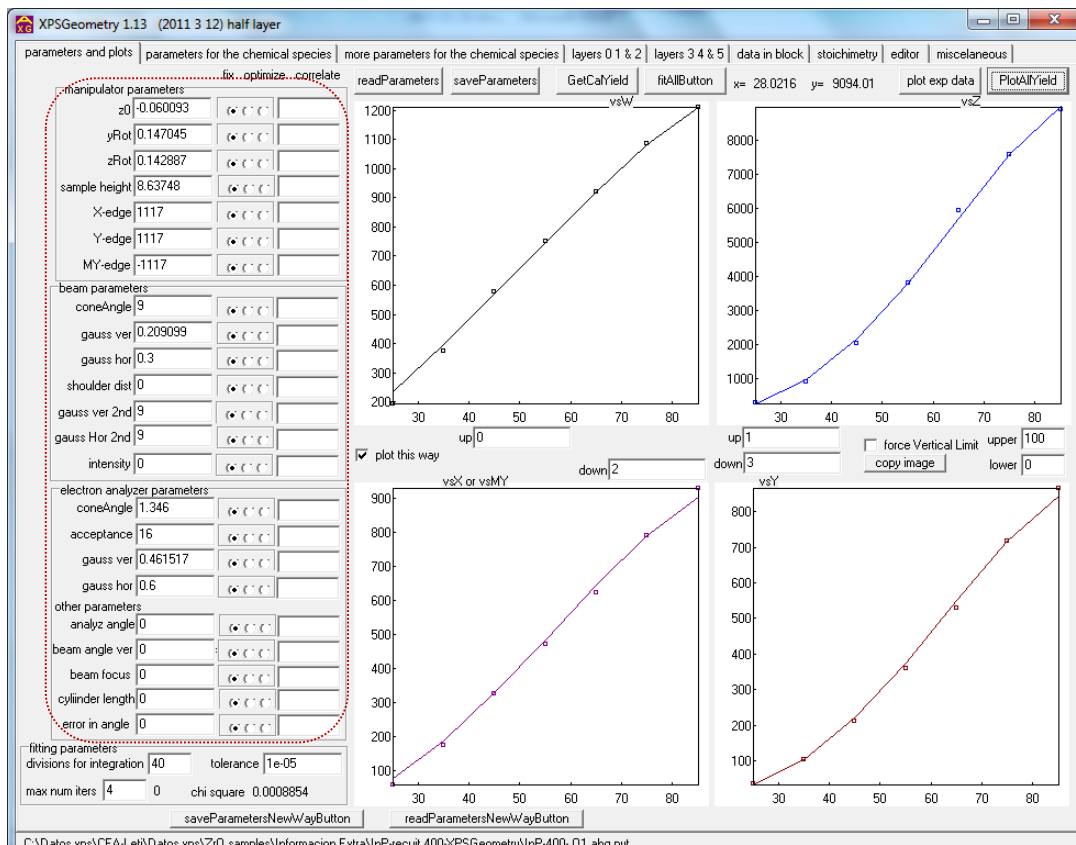


Figura 2.8 Ventana del Software XPSGeometry donde se muestran los espacios para la incorporación de los parámetros geométricos del equipo de XPS. Estos parámetros son fundamentales para modelar la dependencia angular de las componentes químicas involucradas en el análisis.

2.4.2 Modelo Multicapas

La probabilidad de choque de un electrón al salir de un sólido es:

$$P_c(x) = cdx \quad (2.14)$$

Por el contrario, la probabilidad de que un electrón no choque al salir de un sólido está dada por la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} P_{nc}(x + dx) &= P_{nc}(x)(1 - cdx) \\ P_{nc}(x + dx) &= P_{nc}(x) - P_{nc}(x)cdx \\ \frac{P_{nc}(x + dx) - P_{nc}(x)}{P_{nc}(x)} &= -cdx \\ dP_{nc} &= -cdx \end{aligned} \quad (2.15)$$

Resolviendo la ecuación (2.15) tenemos que:

Capítulo 2 Técnicas de Caracterización

$$P_{nc}(x) = P_{nc}(x=0)e^{-cx} \quad (2.16)$$

Sí $c = 1/\lambda$, entonces la probabilidad de que un electrón al salir del sólido no choque obedece a la Ecuación de Beer-Lambert:

$$P_{nc}(x) = P_0 e^{-\frac{x}{\lambda}} \quad (2.17)$$

Donde λ es la longitud de atenuación efectiva de los electrones al salir de un material en particular y x es la profundidad medida desde la superficie de la muestra a un ángulo de escape en dirección normal.

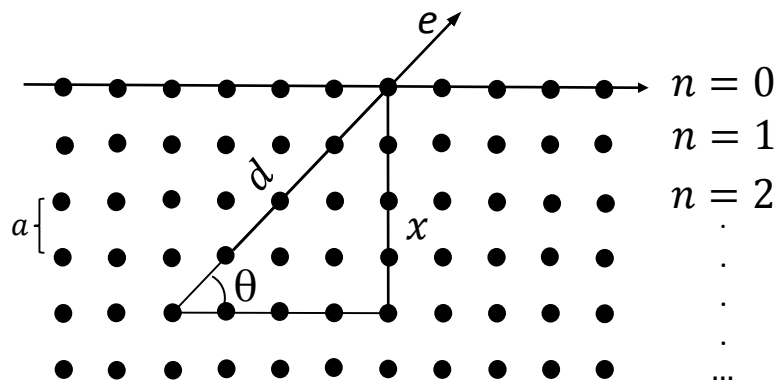


Figura 2.9 Esquema representativo del escape de un electrón desde una profundidad x y un ángulo de escape θ a través de un cristal de átomos.

La Figura 2.9 muestra un arreglo de átomos de donde un fotoelectrón es emitido a un ángulo de escape θ y una profundidad x . De la Figura 2.9 se observa que la distancia que recorre un electrón al salir del sólido un ángulo θ está dada por $d = x/\text{sen}\theta$. Puesto que la intensidad de fotoemisión en XPS proviene de la excitación de los electrones provenientes de los átomos localizados en los diferentes planos atómicos, entonces $x = na + a/2$. Por lo tanto, la ecuación (2.17) puede ser reescrita de la siguiente manera:

$$I \propto e^{-\frac{(n+1/2)a}{\lambda \text{sen}\theta}} \quad (2.18)$$

Capítulo 2 Técnicas de Caracterización

La ecuación (2.18) representa una primera aproximación de la intensidad que se observa en XPS. En general, una expresión más completa de la intensidad de fotoemisión en XPS toma la siguiente forma:

$$I \propto SdA \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega X A e^{-\frac{(n+1/2)a}{\lambda \text{sen}\theta}} \quad (2.19)$$

Donde $X(r) = X_0 e^{-\frac{d_x^2}{a_x^2} - \frac{d_y^2}{a_y^2}}$ es el flujo de rayos-X, dA es el tamaño del spot de rayos-X, S es la densidad superficial del material, $A = 1/K$ es la eficiencia del analizador y $d\sigma/d\Omega$ es la sección eficaz diferencial. Si se suma la intensidad sobre todo el ángulo sólido, entonces $dI_T = \sum dI_n$. Reescribiendo la ecuación (2.19) tenemos que:

$$dI_T = CSdA \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega X(r) \frac{1}{K} e^{-\frac{a}{2\lambda \text{sen}\theta}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{na}{\lambda \text{sen}\theta}} \quad (2.20)$$

2.4.2.1 Señal de fotoemisión desde un sólido infinito

Considerando la ecuación (2.20) calcularemos una expresión para cuando la señal de fotoemisión proviene desde un sólido infinito. Haciendo $b = e^{-\frac{a}{\lambda \text{sen}\theta}}$ tenemos que:

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{na}{\lambda \text{sen}\theta}} = \sum_{n=0}^{\infty} b^n \quad (2.21)$$

La serie mostrada en la ecuación (2.21) puede reescribirse de la siguiente manera:

$$\sum_{n=0}^{\infty} b^n = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} b^n = 1 + b \sum_{n=1}^{\infty} b^{n-1} \quad (2.22)$$

Haciendo un cambio de variable, donde $m = n - 1$, entonces:

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} b^n &= 1 + b \sum_{m=0}^{\infty} b^m \\ \sum_{n=0}^{\infty} b^n (1-b) &= 1 \\ \sum_{n=0}^{\infty} b^n &= \frac{1}{(1-b)} \end{aligned} \quad (2.23)$$

Capítulo 2 Técnicas de Caracterización

Reemplazando la ecuación (2.23) en la ecuación (2.20) se obtiene una expresión para la intensidad de fotoemisión en XPS desde un sólido infinito:

$$\frac{dI_T}{dAd\Omega} = CS \frac{d\sigma}{d\Omega} X(r) \frac{1}{K} \frac{1}{1 - e^{-\frac{a}{\lambda \sin\theta}}} e^{-\frac{a}{2\lambda \sin\theta}} \quad (2.24)$$

2.4.2.2 Señal de fotoemisión desde un sistema multicapas

En esta sección se encontrará una expresión para cuando la señal proviene de un sistema multicapas. Para ello, analizamos el término asociado a la sumatoria de la ecuación (2.20):

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^p e^{-\frac{na}{\lambda \sin\theta}} &= \sum_{n=0}^p b^n \\ \sum_{n=0}^p b^n &= 1 + \sum_{n=1}^p b^n = 1 + b \sum_{n=1}^p b^{n-1} = 1 + b \sum_{m=0}^{p-1} b^m \\ \sum_{n=0}^p b^n &= 1 + b \sum_{m=0}^p b^m - bb^p \\ \sum_{n=0}^p b^n (1 - b) &= 1 - b^{p+1} \\ \sum_{n=0}^p b^n &= \frac{1 - b^{p+1}}{(1 - b)} \end{aligned} \quad (2.25)$$

Sustituyendo el resultado de la ecuación (2.25) en la ecuación (2.20) tenemos:

$$\frac{dI_T}{dAd\Omega} = CS \frac{d\sigma}{d\Omega} X(r) \frac{1}{K} e^{-\frac{a}{2\lambda \sin\theta}} \frac{1 - e^{-\frac{(p+1)a}{\lambda \sin\theta}}}{1 - e^{-\frac{a}{\lambda \sin\theta}}} \quad (2.26)$$

La ecuación (2.26) representa una expresión para cuando un electrón escapa desde una capa con espesor definido d al nivel de vacío. Para cuando el electrón surge desde una capa n y encima de ésta existen $n-1$ capas superiores, entonces la señal de fotoemisión se ve atenuada por su presencia. Para tomar en cuenta la atenuación del electrón al atravesar las diferentes capas es necesario multiplicar la señal total por un de atenuación de la forma:

Capítulo 2 Técnicas de Caracterización

$$e^{-\int \frac{dz}{\lambda \sin \theta}} \quad (2.27)$$

Integrando la ecuación (2.27) sobre el espesor de la capa que atenúa la señal de fotoemisión tenemos que:

$$e^{-\int_0^d \frac{dz}{\lambda \sin \theta}} = e^{-\frac{d}{\lambda \sin \theta}} \quad (2.28)$$

Por lo tanto, para cuando un electrón surge de una capa n y tiene que atravesar por $n-1$ capas, entonces la expresión para la señal de fotoemisión en XPS resulta ser:

$$\frac{dI_T}{dAd\Omega} = CS \frac{d\sigma}{d\Omega} X(r) \frac{1}{K} \frac{1 - e^{-\frac{d}{\lambda \sin \theta}}}{1 - e^{-\frac{a}{\lambda \sin \theta}}} e^{-\frac{a/2}{\lambda \sin \theta}} \prod_{j=1}^s \text{capas superiores} e^{-\frac{d_j}{\lambda \sin \theta}} \quad (2.29)$$

2.4.3 Dependencia angular experimental

El análisis de la dependencia del área del pico con respecto al ángulo de escape se realizó empleando el Modelo Multicapas (MLM), ecuación (2.29). Este modelo es válido para películas conformes con interfaces abruptas. Aunque la aproximación de interfaces abruptas no necesariamente se cumple durante el depósito de películas delgadas, el modelo da una excelente aproximación de la intensidad de fotoemisión que se observa en XPS. Factores principalmente como la rugosidad o interdifusión de material deberían ser considerados, sin embargo, su efecto no cambia significativamente la intensidad de fotoemisión.

La probabilidad de escape de un electrón, a un ángulo θ y una profundidad z sin perder energía, está dada por la ecuación de Beer Lambert (ecuación (2.5)), la cual puede ser calculada por la siguiente expresión:

$$I_s(\theta, r) \propto X(r) A(r) s_s \sigma_s \frac{1 - \exp\left(-\frac{d_s}{\lambda_s \sin \theta}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{a_s}{\lambda_s \sin \theta}\right)} \exp\left(-\frac{a_s/2}{\lambda_s \sin \theta}\right) \prod_i^{\text{capas arriba de } s} \exp\left(-\frac{d_i}{\lambda_{s,i} \sin \theta}\right) \quad (2.30)$$

Donde I_s es la intensidad de la especie S , d_s es el espesor de la capa donde se encuentra la especie S , s_s es la concentración, a_s es la distancia entre los planos atómicos, σ_s es la

Capítulo 2 Técnicas de Caracterización

sección eficaz del proceso de fotoemisión (proporcional a la probabilidad de excitación), λ_S es la longitud de atenuación efectiva de los fotoelectrones en la capa S . De la misma manera, $\lambda_{S,i}$ es la longitud de atenuación de los fotoelectrones provenientes de la especie S al pasar a través de la capa i y d_i es el espesor de la capa i . X es la intensidad de los rayos-X y A la eficiencia del analizador. El signo de proporcionalidad puede ser una constante C la cual es la misma para todas las intensidades.

La ecuación (2.30) es la base del Modelo Multicapas, y ésta está encapsulada en el Software XPSGeometry.²⁴ El cociente y el factor exponencial proporcionan la intensidad de los electrones asociada a la capa de donde fueron excitados, mientras que el término de la productoria corresponde a factores de atenuación de la señal de fotoemisión por las capas superiores. Para materiales amorfos, donde no existe una constante de red bien definida, el parámetro de red (a) es igual al promedio pesado de la densidad volumétrica $\rho^{-1/3}$ y la concentración (S) es igual a $\rho^{2/3}$ de tal modo que $\rho = S/a$. El modelo es aplicable a un sistema multicapas con interfaces abruptas el cual considera que donde termina una capa empieza la otra. Esto simplifica en gran medida el número de parámetros involucrados para la simulación de la dependencia angular. Cabe notar que el efecto de la rugosidad no se considera en el MLM.

Se sabe que el efecto de la topografía de una superficie no ideal influye drásticamente en el número de fotoelectrones que logran escapar del sólido y por lo tanto este fenómeno tiende a cambiar los resultados obtenidos.²⁵ Como consecuencia, errores sistemáticos y posibles artefactos podrían añadir una mayor incertidumbre en el análisis cuantitativo del espesor y distribución de los elementos presentes en la muestra.²⁶

Para reproducir la dependencia angular experimental es necesario construir un modelo basado en el análisis cualitativo de los espectros de XPS. Por ejemplo, consideremos el sistema conformado por una película de SiO_2 crecida sobre Si, ver Figura 2.10. Este sistema representa una estructura sencilla la cual es útil para explicar la metodología empleada en este análisis. La Figura 2.10 muestra el espectro de Si $2p$ en el que se observan dos componentes químicas. La primera de éstas está asociada a la señal de silicio proveniente del sustrato (99.4 eV), mientras que la segunda a señal de silicio proveniente de la capa de SiO_2 .

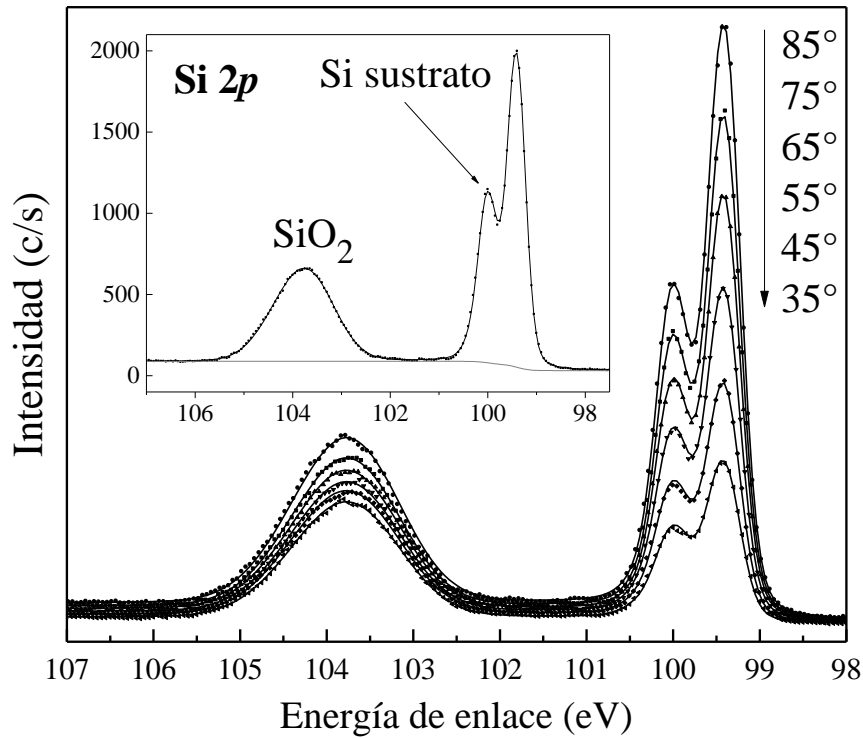


Figura 2.10 Espectros de ARXPS de la región de Si 2p obtenidos de una película de SiO₂ depositada sobre un sustrato de silicio. El inserto muestra que ésta región está compuesta por dos componentes químicas asociadas a silicio proveniente del sustrato y silicio proveniente de la capa de SiO₂.

Una vez que se ha identificado el ambiente químico de cada uno de los elementos presentes en la muestra, es posible plantear una estructura multicapas que emule la estructura de la muestra. La construcción de un modelo depende en gran medida de la interpretación de los resultados por XPS. En el modelo se consideran parámetros como la longitud de atenuación de los fotoelectrones, la energía cinética del fotoelectrón y la sección eficaz diferencial (considerando el efecto del monocromador).¹⁴ Es de notar que el valor calculado para la longitud de atenuación está en función de la densidad del material por el cual el fotoelectrón viaja. Por lo tanto, y como ejemplo, λ se calcula para cuando los electrones viajan a través del sustrato (λ_{Si}^{Si}) y para cuando los electrones viajan a través de la capa de óxido de silicio ($\lambda_{Si}^{SiO_2}$). Diferenciar el valor de λ es crucial en este análisis, puesto que para calcular este valor es necesario considerar la densidad del material.

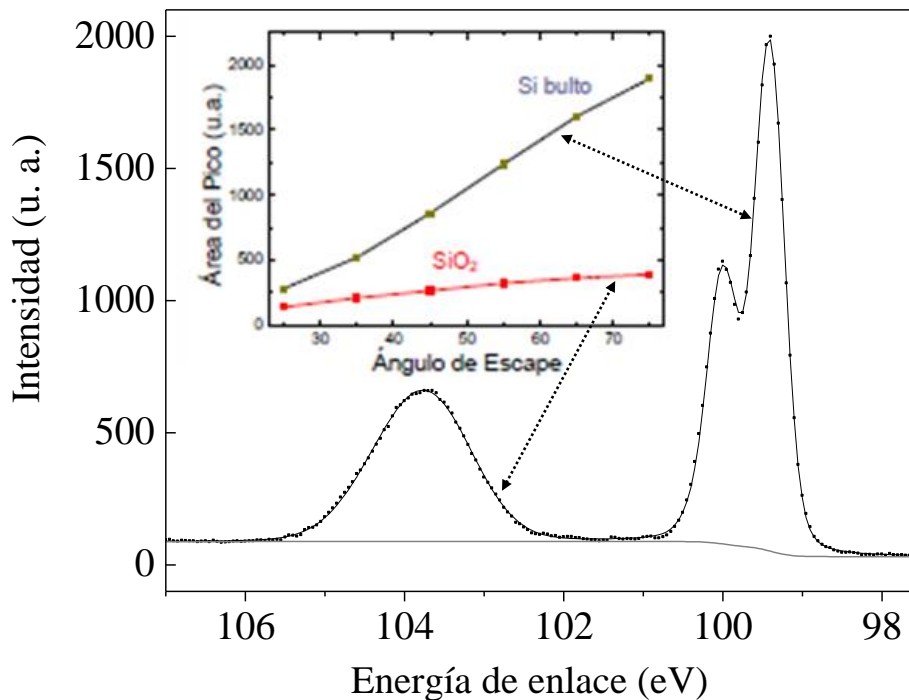


Figura 2.11 Espectro de Si 2p medido a un ángulo de 85 °. El inserto muestra la dependencia angular (puntos) para las componentes químicas asociadas al silicio proveniente del sustrato y silicio proveniente de la capa de SiO₂. Las líneas solidas representan el comportamiento teórico generado considerando un modelo estructural compuesto por una capa de SiO₂ sobre un sustrato de silicio.

A través de una metodología basada en la autoconsistencia, es posible reproducir con certeza cada una de las dependencias angulares. Estas dependencias angulares corresponden a los puntos experimentales formados por los valores del área bajo la curva de una componente química en función del ángulo de escape, ver inserto de la Figura 2.11. Puesto que inicialmente se propone un modelo en función del análisis cualitativo de los espectros de XPS, el modelo y los parámetros involucrados pueden ser modificados en función de los resultados preliminares. Es importante destacar que durante el análisis el espesor de las capas es la única variable. La autoconsistencia se alcanza cuando la longitud de atenuación de los fotoelectrones a viajar por las diferentes capas y el modelo multicapas planteado reproducen los datos experimentales. Cabe notar que el modelado de la dependencia angular experimental no es un ajuste de datos empleando un método de optimización. Las curvas teóricas obtenidas son consecuencia del modelo planteado al inicio del análisis y la autoconsistencia con los parámetros empleados. Esto representa una gran diferencia con respecto a los métodos

Capítulo 2 Técnicas de Caracterización

comúnmente utilizados puesto que en ningún momento se busca minimizar un valor para obtener el mejor ajuste de los datos experimentales. Algunos de los métodos de optimización más comunes está el método de la transformada Laplace regularizando con el método de Máxima Entropía.^{27,28}

2.5 Espectroscopía de electrones Auger (AES)

2.5.1 Generalidades

La espectroscopía de electrones Auger, es una técnica de análisis superficial comúnmente empleada en la ciencia de materiales.^{29,30} El fenómeno Auger surge de la relajación del sistema (electrón-hueco) a su estado base.

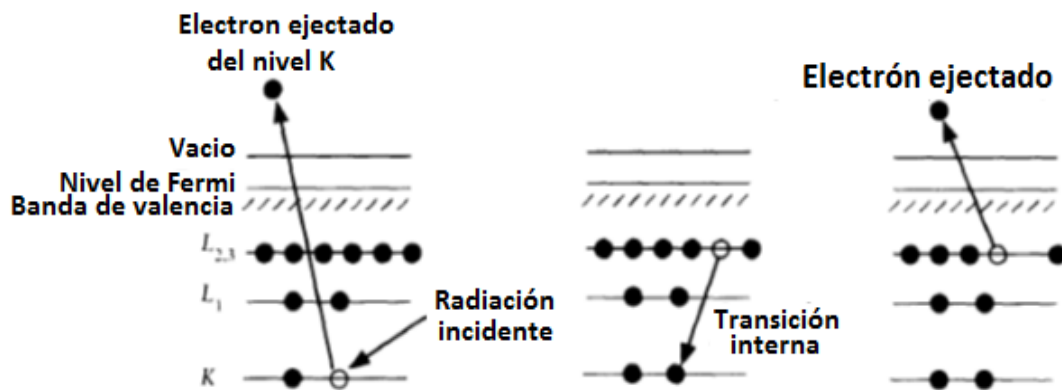


Figura 2.12 Esquema del proceso de fotoemisión de un electrón Auger.

Supongamos que un electrón del nivel K ha sido eyectado al nivel de vacío. En este proceso el átomo ha sido ionizado y éste debe relajarse de alguna manera para volver a su estado base o de mínima energía. Para que el sistema se relaje pueden ocurrir dos fenómenos. El primero de ellos es que se emita un fotón (rayos X). El segundo es que un electrón de un nivel superior (por ejemplo de la capa L_{2,3}) baje a ocupar la vacante K. Con el fin de cumplir con el principio de la conservación de la energía, otro electrón debe ser expulsado del átomo. Por ejemplo un electrón de la capa L_{2,3}, como se muestra en la Figura 2.12. Este último electrón se denomina electrón Auger y la energía cinética con la que sale es característica de las transiciones electrónicas involucrados en el proceso de fotoemisión. Dependiendo del nivel de energía del cual caiga el electrón para llenar el hueco y el nivel de energía de donde es expulsado el tercer electrón es la energía cinética característica del proceso Auger. Para el ejemplo de la Figura 2.12, la energía del electrón Auger se denota por la siguiente notación: KL_{2,3}L_{2,3}.

Capítulo 2 Técnicas de Caracterización

Al igual que en XPS, la espectroscopía Auger tiene una notación equivalente para identificar las transiciones electrónicas involucradas en los espectros Auger. En la espectroscopía de rayos-X se utiliza la notación K, L, M... para denotar los niveles de energía de un átomo. AES hace uso de esta notación para identificar las diferentes transiciones electrónicas involucradas en el proceso Auger. La Tabla 2.3 muestra la notación empleada en XPS y AES para identificar la energía cinética de los fotoelectrones al salir del sólido.

Tabla 2.3 Notación en XPS y AES para denotar las transiciones electrónicas.

Números cuánticos			Notación	
N	l	j	XPS	X-ray
1	0	1/2	1s	K
2	0	1/2	2s	L ₁
2	1	1/2	2p _{1/2}	L ₂
2	1	3/2	2p _{3/2}	L ₃
3	0	1/2	3s	M ₁
3	1	1/2	3p _{1/2}	M ₂
3	1	3/2	3p _{3/2}	M ₃
3	2	3/2	3d _{3/2}	M ₄
3	2	5/2	3d _{5/2}	M ₅
...

2.5.2 Perfil de profundidad en AES

AES es una técnica de análisis superficial y en su forma básica ésta proporciona información sobre la composición de un área relativamente grande de la superficie de la muestra (~ 1 mm²). La señal colectada contiene información sobre la composición y estados químicos de los elementos presentes en la muestra.

Para obtener información sobre la distribución de los elementos en función de la profundidad es necesario erosionar gradualmente material de la superficie de la muestra utilizando una fuente de iones de argón (Ar⁺) al mismo tiempo que se analiza el área expuesta.³¹ Esta es una forma alternativa, y destructiva, para analizar el perfil de profundidad de los elementos presentes en la muestra.

Capítulo 2 Técnicas de Caracterización

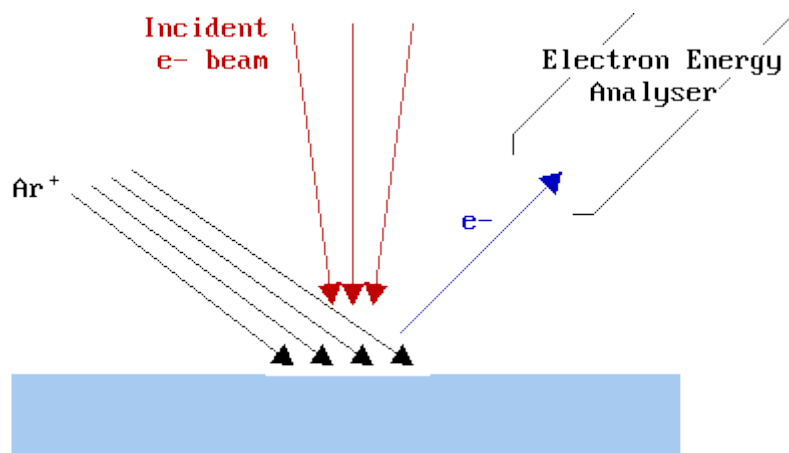


Figura 2.13 Método de análisis destructivo para obtener información acerca de la variación de la composición elemental en función de la profundidad. El método consiste en eliminar gradualmente material de la superficie de la muestra con iones de Ar^+ , mientras que se continúa analizando la superficie expuesta a través de la colección de los espectros de Auger de los elementos presentes en la muestra.

Supongamos que necesitamos conocer el perfil de profundidad de un sistema creado por una película de SiO_2 sobre un sustrato de Si. La erosión y análisis de la superficie expuesta crea diferentes espectros Auger que son representativos de la profundidad de análisis. Mediante el análisis del área, se puede crear un perfil de profundidad como el mostrado en la Figura 2.14. Como se observa, la composición de la estructura cambia en función del tiempo de erosión. En materiales donde se conoce la tasa de erosión es posible evaluar, aparte del perfil elemental, el espesor de las capas.

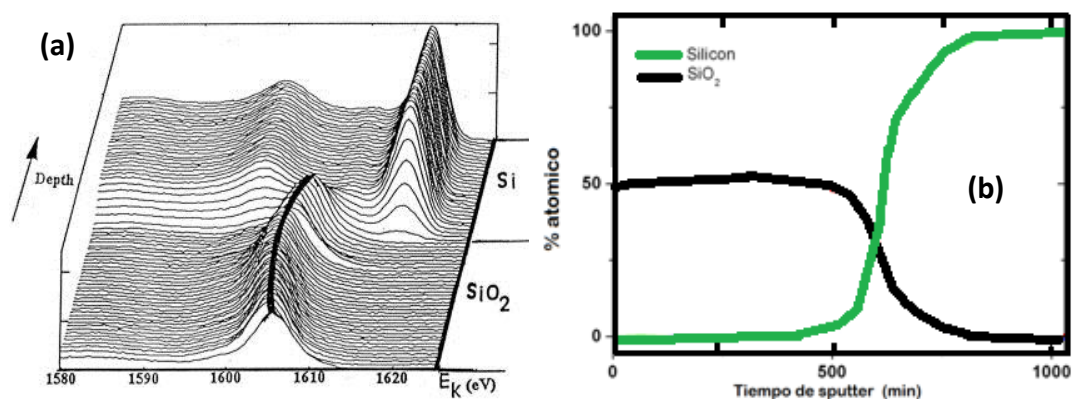


Figura 2.14 a) Espectros Auger de la señal de silicio en función de la profundidad de análisis para una muestra constituida por una capa de SiO_2 sobre Si (izquierda). b) Variación de la composición elemental en función del tiempo de erosión (derecha).

2.6 Espectrometría de Masa de Iones Secundarios (SIMS)

La espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS) es una técnica instrumental de análisis microscópico de composición y estructura de los sólidos, tanto en superficie como en profundidad.³² Se basa en la detección de partículas atómicas y moleculares cargadas las cuales son emitidas desde la superficie de una muestra al ser bombardeada por partículas energéticas, ver Figura 2.15.

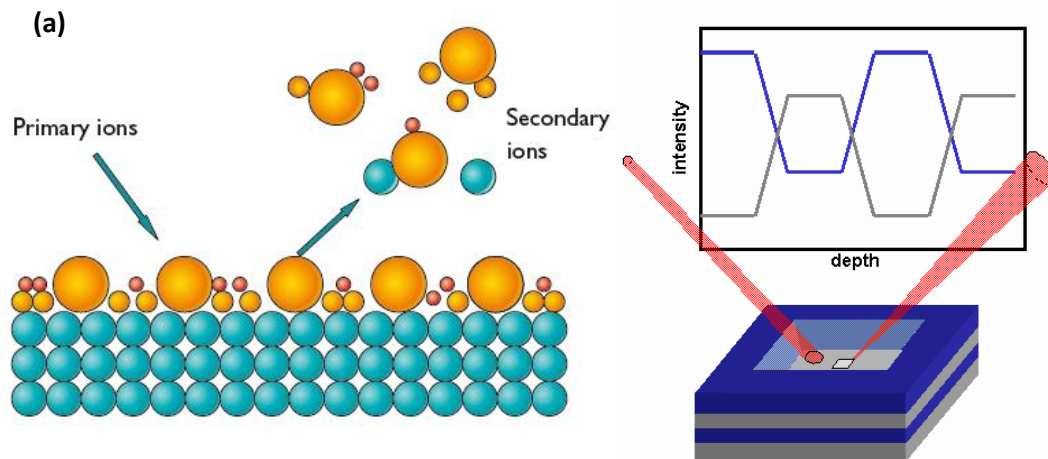


Figura 2.15 a) Diagrama que ilustra el mecanismo de erosión atómica. (b) La detección de los diferentes iones expulsados desde la superficie contribuye a su intensidad en función de la profundidad.

SIMS usa un haz de iones primarios energéticos (0.5-20 KeV) para bombardear la superficie de la muestra, produciendo la emisión de partículas secundarias ionizadas (iones secundarios) que son detectadas mediante un espectrómetro de masas. Los iones primarios pueden ser O_2^+ , O^- , Cs^+ , Ar^+ , Xe^+ , Ga^+ . La fuente de iones de O_2^+ se utiliza típicamente para la detección de especies electropositivas, mientras que la fuente de iones de Cs^+ se utiliza para aquellas especies electronegativas. La fuente de iones de Ar^+ para el análisis de superficies y la fuente de iones de Ga^+ para mejorar la resolución lateral.³³

El haz de iones primario incide sobre la superficie de la muestra a diferentes ángulos de inclinación, típicamente entre 0 a 60° respecto de la normal de la muestra. SIMS provee información sobre la composición elemental, isotópica y molecular de una superficie. Los rendimientos de iones secundarios varían mucho de acuerdo al entorno químico y las condiciones de bombardeo iónico (ion, energía, ángulo). A esto se le puede agregar la complejidad al aspecto cuantitativo de la técnica. Las características más importantes

Capítulo 2 Técnicas de Caracterización

son, en primer lugar, su alta sensibilidad para la detección de la mayoría de los elementos de la tabla periódica (incluidos los más ligeros (<1 ppm)), su capacidad para distinguir isótopos, seguida de una buena resolución topográfica ($< 10 /\mu\text{m}$), su notable resolución en profundidad ($<50 \text{ \AA}$). La combinación de este conjunto de características hacen de SIMS un método analítico atractivo, sin embargo, como inconveniente importante podemos mencionar su carácter de difícil cuantificación debido a que SIMS detecta sólo la fracción ionizada de las especies que se miden, la cual resulta difícil de evaluar en general.

2.7 Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

Un microscopio electrónico de transmisión utiliza electrones de alta energía para proveer información morfológica, composicional y cristalográfica de una muestra. Los electrones incidentes atraviesan una muestra ultradelgada y son enfocados por las lentes del objetivo y de proyección para formar una imagen aumentada sobre una pantalla fluorescente. La operación del microscopio electrónico de transmisión (TEM), depende principalmente de la deflexión de los electrones por los campos magnéticos, de modo que estos pueden ser enfocados. En principio los electrones pueden ser usados de igual manera que la luz es usada para formar una imagen ampliada de un objeto, con la ventaja de que las longitudes de onda de las ondas que representan a los electrones son muy cortas (por ejemplo a 100 keV la longitud de onda es de 0.037 \AA) y, por lo tanto, la resolución que se alcanza es mucho más alta de la que se puede obtener a través de un microscopio óptico. Los microscopios electrónicos operan fundamentalmente en transmisión. El análisis depende de la preparación de la muestra, en algunos materiales la muestra debe ser lo suficientemente delgada para transmitir el haz de electrones sin mucha pérdida de energía. Las lentes magnéticas del microscopio electrónico están formadas por imanes en forma de herradura. El imán puede ser permanente o de tipo electromagnético. Variando la corriente en la lente se consigue el efecto de variar la distancia focal continuamente. Normalmente, los voltajes de aceleración son ajustados entre 40, 60, 80 y 100 KV. Ajustando el voltaje a un valor inferior, se consigue aumentar el contraste.

Capítulo 2 Técnicas de Caracterización

Las imágenes TEM presentadas en este trabajo de tesis fueron obtenidas en un equipo de microscopía electrónica de transmisión (marca JEOL 2010 FEF) instalado en la plataforma de Nanocaracterización del CEA-Leti Campus Minatec en Grenoble Francia.

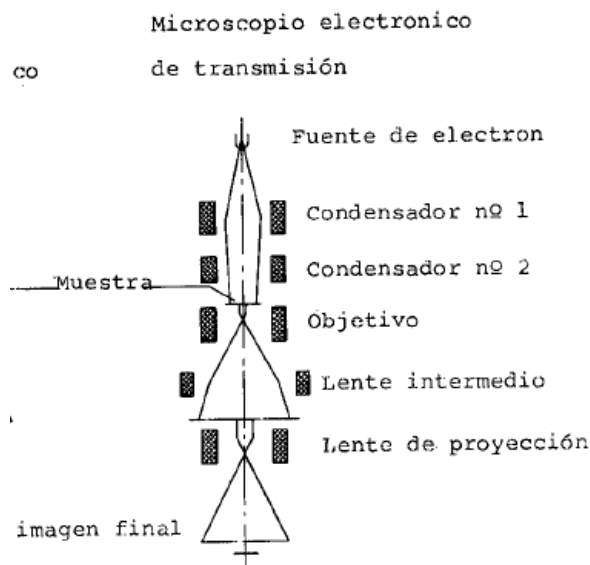


Figura 2.16 Esquema simplificado de un microscopio electrónico de transmisión (TEM).

2.8 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

La espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva (EDS, EDX o XEDS) es una técnica analítica utilizada para el análisis elemental o caracterización química de una muestra. Esta técnica consiste en irradiar una superficie con una fuente de electrones de alta energía. La energía característica de los rayos-X son analizados con un espectrómetro de rayos-X. Para estimular la emisión de rayos-X en un átomo, un haz de electrones de alta energía se irradia sobre la superficie de una muestra. El haz incidente excita los electrones de los niveles profundos. Durante este proceso, un electrón que es expulsado hacia el nivel de vacío deja un hueco que es llenado por otro electrón de un nivel superior. La relajación del sistema lleva a dos fenómenos: la emisión de un electrón Auger y la emisión de rayos-X. Estos últimos son la base de la técnica de EDS. Como la energía de los rayos X emitidos proviene de la diferencia de energía entre los dos niveles electrónicos involucrados, y de la estructura atómica del elemento del que fueron emitidos, es posible realizar un análisis de composición elemental de la muestra. Un espectro de EDS exhibe normalmente los picos que corresponden a las diferentes emisiones de rayos-X. Cada uno de estos picos es representativo de un átomo, y por lo

Capítulo 2 Técnicas de Caracterización

tanto de un elemento. Las posiciones de las líneas dan información sobre los elementos presentes en la muestra, mientras que la altura (número de cuentas) da información de la concentración de un elemento.

Esta técnica generalmente es implementada en equipos como el microscopio electrónico de barrido (SEM) y el microscopio electrónico de transmisión (TEM). Es de notar que para realizar un análisis por EDS en un microscopio electrónico de transmisión es necesario preparar la muestra utilizando una fuente de iones enfocados (FIB). La preparación por FIB consiste en tomar una parte representativa de la muestra y adelgazarla hasta que tenga un espesor <100 nm. Las mediciones de EDS presentadas en este trabajo fueron realizadas en un equipo de microscopía electrónica de transmisión (marca JEOL 2010 FEF) instalado en la plataforma de Nanocaracterización del CEA-Leti Campus Minatec en Grenoble Francia.

2.9 Referencias

-
- ¹ J. F. Watts (2003), *"An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES"*, England: Wiley.
 - ² S. Hifner (2003), *"Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications"*. New York: Springer.
 - ³ C. C. Chusuei, D. W. Goodman, *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 3ra Ed. Vol. 17.
 - ⁴ <http://electrons.wikidot.com/photoelectric-effect>
 - ⁵ D. J. Griffiths (1995), *"Introduction to Quantum Mechanics"*. USA: Prentice Hall.
 - ⁶ C. J. Powell, and A. Jablonsk, *Surf. Interface Anal.* 33, (2002) 211-229.
 - ⁷ J. J. Yeh (1993), *"Atomic Calculation of Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameters"*, USA: Gordon and Breach Science Publishers.
 - ⁸ C. R. Brundle (1978), *"Electron Spectroscopy: Theory, Thechniques and Applications"*. New York: Academic Press.
 - ⁹ G. M. Seabra, I. G. Kaplan, J. V. Ortiz, *J. Chem. Phys.* 123, 114105 (2005).
 - ¹⁰ J. Cooper and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* 48, 942 (1968).
 - ¹¹ Oliver Hemmers, Renaud Guillemin, Dennis W. Lindle, *Radiat. Phys. Chem* 70, (2004) 123-147.
 - ¹² R.F. Reilman, A. Msezane, S.T. Mansor, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 8 (1976) 389-394.
 - ¹³ J.W. Cooper, S.T. Manson, *Phys. Rev.* 177 (1969) 157-163.
 - ¹⁴ A. Herrera-Gomez, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 182 (2010) 81-83.
 - ¹⁵ S. Doniach and M. Sunjic, *J. Phys. C* 3, 285 (1970).
 - ¹⁶ S. Doniach, and M. Sunjic, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 3 285.

Capítulo 2 Técnicas de Caracterización

- ¹⁷ A. Herrera-Gomez (2011), "A double Lorentzian shape for asymmetric photoelectron peaks." Cinvestav-Querétaro: Internal Report. <http://www.gro.cinvestav.mx/~aherrera/reportesInternos/doubleLorentzian.pdf>
- ¹⁸ C.S. Fadley, Prog. Surf. Sci. 16 (1984) 275.
- ¹⁹ A. Herrera-Gomez, J.T. Grant, P. Cumpson, M. Jenko, F.S. Aguirre-Tostado, C.R. Brundle, T. Conard, G. Conti, C.S. Fadley, J. Fulghum, K. Kobayashi, L. Köver, H. Nohira, R.L. Opila, S. Oswald, R. Paynter, R.M. Wallace, W.S.M. Werner, J. Wolstenholme, Surf. Interface Anal. 41 (2009) 840.
- ²⁰ A. Herrera-Gomez, F. S. Aguirre-Tostado, P. G. Mani-Gonzalez, M. Vazquez-Lepe, A. Sánchez-Martinez, O. Ceballos-Sánchez, R. M. Wallace, G. Conti, Y. Uritsky, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 184 (2011) 487– 500.
- ²¹ P. J. Cumpson, J. Electron Spectrosc. 73 (1995) 25–52.
- ²² Eugenie Martinez, Alberto Herrera-Gomez, Mickael Allain, Olivier Renault, Alain Faure, Amal Chabli, and Francois Bertin, J. Vac. Sci. Technol. A 30 (2012).
- ²³ A. Herrera-Gomez. "Self consistent ARXPS Analysis for Multilayer Conformal Films with Abrupt Interfaces". CINVESTAV-Unidad Querétaro: Internal Report. <http://www.gro.cinvestav.mx/~aanalyzer/arxpsAnalysisSharpInterfaces.pdf>.
- ²⁴ A copy of the software can be obtained at <http://www.rdataa.com/XPSGeometry>.
- ²⁵ A. Artemenko, A. Choukourov, D. Slavinska, H. Biederman, Proceedings of Contributed Papers, III, (2009) 175–181.
- ²⁶ J. Zemek, K. Olejnik, P. Klapetek, Surface Science 602, (2008) 1440-1446.
- ²⁷ A.K. Livesey, G. C. Smith, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 67 (1994) 439-461
- ²⁸ R. J. Opila and J. Eng. "Thin films and interfaces in microelectronics: composition and chemistry as function of depth." Prog. Surf. Sci. 69, (2002) 125.
- ²⁹ S. Hofmann (2013), "Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science". New York: Springer.
- ³⁰ J. L. Ong, L. C. Lucas, Biomaterials 19 (1998) 455-464
- ³¹ <http://www.eag.com/mc/aes-auger-depth-profiling.html>

Capítulo 2 Técnicas de Caracterización

³² R. J. Blattner and C. A. Evans (1980), "*Scanning Electron Microscopy*".

³³ A. R. Bayly, A. R. Wangh and K. Anderson, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 218 (1983) 375.

Capítulo 3. Detalles experimentales

Muestras fueron provistas por el Consorcio de Industrias Sematech y se analizaron tanto en estado como se depositó como después de recibir un recocido a 500 °C/120 s y 700 °C/10 s. El recocido se realizó utilizando la técnica de recocido térmico rápido (RTA por sus siglas en inglés). Estos tratamientos térmicos simulan el proceso de fabricación de un dispositivo metal-óxido-semiconductor de efecto de campo (MOSFET). Por lo que los resultados son fuente importante para encontrar los mecanismos de falla en este tipo de dispositivos. La estructura de las muestras se esquematiza en la Figura 4.1. Cada uno de los materiales que integran la estructura representan fuertes candidatos para reemplazar los dispositivos basados en silicio para futuras generaciones. La estabilidad térmica y rendimiento de estos dispositivos representan un factor fundamental para su diseño y construcción.

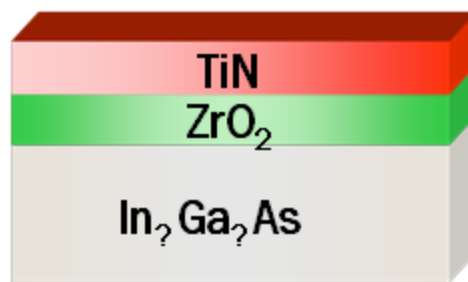


Figura 3.1 Estructura tipo MOS provista por la empresa Sematech para el análisis de su estabilidad térmica.

Los experimentos por XPS con resolución angular (ARXPS) se llevaron a cabo en un espectrómetro marca Omicron-Oxford (Taunusstein, Germany) instalado en la plataforma de Nano-Characterización del CEA-Leti Campus Minatec en Grenoble Francia. Este sistema está equipado con componentes para realizar experimentos por XPS, difracción de fotoelectrones por rayos-X (XPD) y espectroscopía de fotoelectrones ultravioleta (UPS). Para los experimentos por XPS, el equipo está equipado con una fuente monocromática de rayos-X Al K α ($h\nu=1486.7$ eV), una fuente dual de rayos-X (Al/Mg) y un analizador de electrones hemisférico con siete canales (modelo EA125U7 HR) el cual provee una resolución energética de ~ 210 meV. Durante los experimentos, la presión base de la cámara de análisis fue de $\sim 1 \times 10^{-9}$ Torr. Los niveles profundos medidos fueron el In 3d, As 3d, Ga 3p, Ga 3d, Zr 3d, O 1s, Ti 2p, N 1s y C 1s. Todos a un

Capítulo 3 Detalles experimentales

paso de energía de 15 eV. Para reproducir la dependencia angular experimental de las componentes químicas involucradas en el análisis fue necesario caracterizar previamente el equipo de XPS como se describe en la Ref. 1. El ángulo de escape de los fotoelectrones fue controlado a través de la inclinación de la muestra desde 85° a 35°, con pasos de 10° para tener información tanto del sustrato como de la superficie. El manipulador utilizado para la inclinación de la muestra tiene una resolución de 0.1°. La muestra fue montada verticalmente y el eje del espectrómetro está en dirección horizontal. El ángulo que se forma entre el eje del analizador y la fuente monocromática de rayos-X es de 80°, mientras que el ángulo que se forma con la fuente dual es de 60°. Para corregir efectos de carga durante el experimento, todos los espectros fueron alineados con respecto al espectro de C 1s posicionado en 284.8 eV.

Los espectros de XPS se ajustaron utilizando el software AAnalyzer[®],² el cual tiene la ventaja de ajustar de forma simultánea la región del fondo (background) y las componentes químicas involucradas en el proceso de ajuste del pico de XPS.³ Este método de ajuste es único, ya que la mayoría de los softwares comerciales primero substraen el fondo (background) del espectro de XPS y posteriormente deconvolucionan el pico de XPS. Esta forma de ajustar los espectros de XPS no necesariamente es la mejor, ya que la región de fondo contiene información sobre la estructura de la muestra. Otra ventaja de utilizar el Software AAnalyzer es que el área bajo la curva del espectro no depende del intervalo utilizado para la región de fondo (background) en el espectro de XPS. Generalmente, para ajustar un pico primero se seleccionan dos puntos a cada lado del espectro y sobre ese intervalo de energía se crea una línea base que sirve como pauta para remover la señal de fondo (background) y posteriormente reproducir la señal de fotoemisión. Para el caso del Software AAnalyzer, el intervalo de energía utilizado para la región del fondo (background) es indistinto ya que éste es considerado una variable más de ajuste.⁴

La separación espín-órbita, la razón de intensidad y el ancho medio intrínseco de la señal de fotoemisión (Lorentziana) fueron tomados de valores conocidos a partir de la literatura, mientras que el ancho medio asociado al instrumento (Gaussiana) y el centro de los picos se determinaron directamente a partir del proceso ajuste. Es de notar que para el ajuste de los datos se tomó en cuenta las diferentes formas de línea para cada nivel profundo. Por ejemplo, los niveles profundos como el In 3*d*, As 3*d*, Ga 3*p*, O 1*s*, N

Capítulo 3 Detalles experimentales

1s, y C 1s fueron ajustados utilizando formas de línea tipo Voigt, mientras que para los niveles profundos como el Zr 3*d* y Ti 2*p* fue necesario considerar formas de línea asimétricas tipo Doble Lorentziana.⁵

Por otra parte, y con el fin de validar los resultados obtenidos por ARXPS, se realizaron mediciones por espectrometría de masas de iones secundarios por tiempo de vuelo (ToF-SIMS). Estas mediciones se realizaron con el fin de investigar cambios en los perfiles de profundidad elemental. El análisis fue llevado a cabo con una fuente dual de iones ToF-SIMS, utilizando como fuente de análisis iones de Bi₃⁺ a 25 keV y como fuente de erosión iones de Cs⁺ a 500 eV. Con el fin de obtener información de la sección transversal de las películas, se obtuvieron micrografías a través del microscopio electrónico de transmisión (TEM) antes y después del recocido térmico. Otra de las técnicas de caracterización empleadas fue la espectroscopía de electrones Auger (AES) la cual también fue utilizada para obtener información del perfil de profundidad elemental. Los perfiles de profundidad elemental fueron tomados utilizando iones de Ar⁺ a 1 keV. Todos estos experimentos se realizaron en la plataforma de Nanocaracterización del CEA-Leti Campus Minatec en Grenoble Francia.

3.1 Referencias

-
- ¹ E. Martinez, A. Herrera-Gomez, M. Allain, O. Renault, A. Faure, A.Chabli, and F. Bertin, J. Vac. Sci. Technol. A 30, 040605 (2012).
 - ² The peak-fitting data was done with the software AAnalyzer® (<http://www.rdataa.com/AAnalyzer>).
 - ³ J. Muñoz-Flores, A. Herrera-Gomez, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 184, 533 (2012).
 - ⁴ A. Herrera-Gomez, M. Bravo-Sanchez, O. Ceballos-Sanchez, and M. O. Vazquez-Lepe, Surf. Interface Anal. 2014, 46, 897–905.
 - ⁵ A. Herrera-Gomez (2011), “A double Lorentzian shape for asymmetric photoelectron peaks”. Cinvestav-Unidad Querétaro: Internal Report. <http://www.gro.cinvestav.mx/~aherrera/reportesInternos/doubleLorentzian.pdf>

Capítulo 4. Resultados experimentales

4.1 Caracterización por XPS

Con el fin de obtener información sobre los estados químicos de los elementos presentes en la muestra, se realizó espectroscopía de fotoelectrones por rayos-X (XPS). La identificación e interpretación de cada una de las componentes químicas asociadas a los diferentes estados de oxidación de los elementos es fundamental para explicar las propiedades físicas y químicas de las películas. Como se mencionó anteriormente, se recibieron muestras en estado como se depositó y después de recibir un recocido a 500 y 700 °C. En esta sección se discutirán los detalles del proceso de ajuste de los espectros de XPS tratando de identificar cambios en estos como consecuencia del recocido.

4.1.1 TiN/ZrO₂/InGaAs (Sin recocido)

La Figura 4.1 muestra los espectros de In 3d_{5/2} para la muestra en estado como se depositó. Puesto que el nivel profundo del In 3d_{3/2} se encuentra a una distancia de 7.55 eV del nivel profundo del In 3d_{5/2}, para el análisis, solo fue necesario medir la componente principal (es decir, la región de In 3d_{5/2}). El ajuste de esta región se realizó utilizando una función tipo Voigt con un fondo (background) tipo Shirley-Proctor-Sherwood. El ancho medio (FWHM) utilizado para la Lorentziana fue de 0.35 eV. Existen reportes donde se menciona que el nivel profundo de In 3d tiene asimetría.¹ Sin embargo, para estas muestras el espectro resultante fue ajustado utilizando forma de línea simétricas. Como se observa, el ajuste del espectro de In 3d_{5/2} se realizó utilizando dos componentes químicas. La primera se asoció a señal de indio proveniente del sustrato (444.3 eV) mientras que la segunda se asoció a enlaces In-O (445 eV). Kirk *et al.*² sugieren que la presencia de dos picos a la derecha del pico principal en sustratos de (InAs) son componentes químicas con un estado de oxidación de In¹⁺ e In³⁺ en +0.5 eV y +1.1 eV, respectivamente. Galatage *et al.*³ asociaron un pico en + 0.5 eV respecto del pico principal en sustratos de InP a In³⁺. F. L. Lie *et al.* sugieren que una componente a + 1.3 eV, respecto del sustrato (In_{0.53}Ga_{0.47}As), corresponde a In³⁺. Trinh *et al.*⁴ asociaron una componente a +1.2 eV respecto del sustrato (InAs) a In³⁺. Como se observa, existen discrepancias en la asignación correcta de los estados de oxidación para

Capítulo 4 Resultados experimentales

la región del $\text{In } 3d_{5/2}$. Por esta razón, solo asignamos a la componente que aparece en +0.7 eV respecto del sustrato a enlaces In-O.

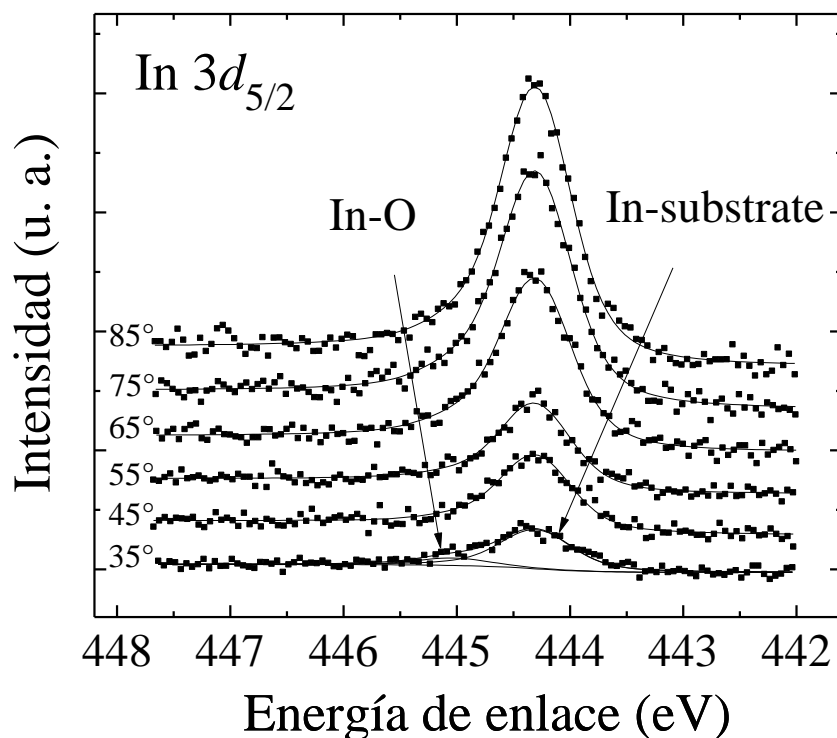


Figura 4.1 Espectros de ARXPS del nivel profundo de $\text{In } 3d_{5/2}$ para la muestra en estado como se depositó.

La Figura 4.2 muestra los espectros de ARXPS para la región de $\text{Ga } 3p$ de la muestra en estado como se depositó. Debido a que la señal de $\text{Ga } 3d$ se traslapa con las señales de $\text{In } 4d$ y $\text{O } 2s$, se utilizó la región de $\text{Ga } 3p$ para el análisis de las muestras. Para el ajuste se emplearon formas de línea tipo Voigt con una separación spin orbita de 3.54 eV y una razón de intensidad de 2:1. Como se observa, el espectro fue ajustado con dos componentes asociadas cada una a señal de galio proveniente del sustrato en 104.55 eV y señal de galio asociada a Ga-O en +1.88 eV. Debido a que en la mayoría de la literatura solo se reporta el nivel profundo de $\text{Ga } 3d$ o $\text{Ga } 2p$, el ajuste e identificación de los estados químicos de la señal de $\text{Ga } 3p$ llega a ser ambigua. El traslape entre la señal de $\text{Ga } 3p_{1/2}$ y la señal de $\text{Ga } 3p_{3/2}$ dificulta el ajuste del espectro. Una componente adicional asociada a enlaces Si-O se observa a una energía de enlace de 102 eV. Puesto que las muestras fueron provistas por la Compañía Sematech, no se conocen las condiciones tanto de crecimiento como de procesamiento de las mismas. Por lo tanto, la componente asociada a Si-O podría estar relacionada con el depósito de polisilicio sobre

Capítulo 4 Resultados experimentales

la capa de nitruro de titanio. El depósito de polisilicio generalmente se utiliza para proteger la estructura de los tratamientos térmicos. Posteriormente, esta capa tiene que ser eliminada completamente. Sin embargo, y como se observa en la Figura 4.2, la eliminación incompleta de este material da lugar a la señal de Si-O.

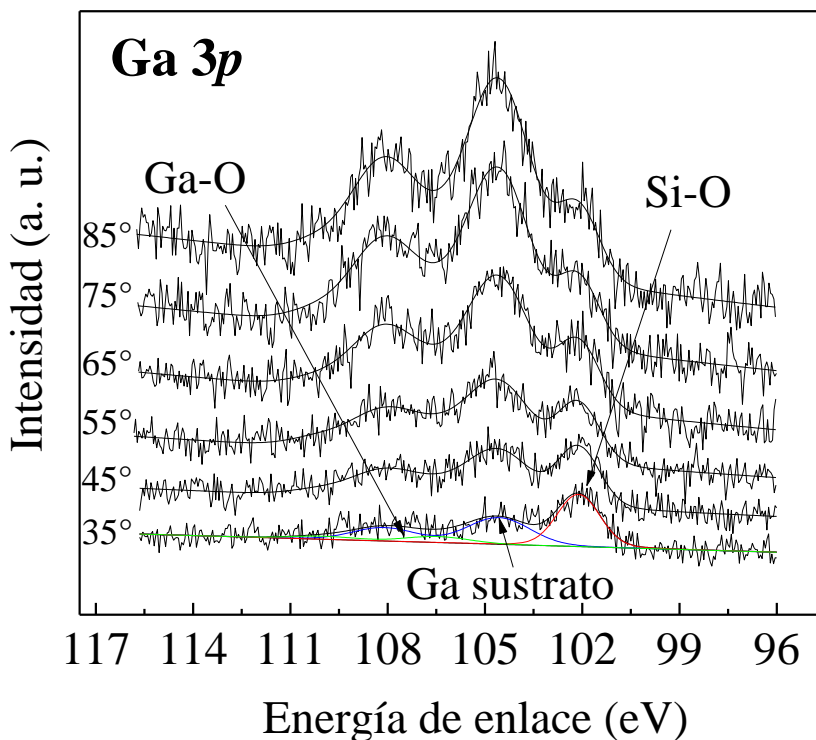


Figura 4.2 Espectros de ARXPS del nivel profundo de Ga 3p para la muestra en estado cómo se depositó.

La Figura 4.3 muestra los espectros de ARXPS de las regiones de As 3d y Ti 3p de la muestra en estado como se depositó. Puesto que ambas regiones se traslapan, estas deben ser ajustadas al mismo tiempo para evitar subestimar el área de los picos. La región de Ti 3p se ajustó utilizando tres dobletes con una separación espín orbita de 0.14 eV y una razón de intensidades de 2:1. Las componentes químicas fueron asociadas a TiN (34.57 eV), TiO_xN_y (36.9 eV) y TiO₂ (39.2 eV), respectivamente. Para la región de As 3d fue necesario utilizar un doblete con una separación espín orbita de 0.7 eV y una razón de intensidad de 3:2. Este doblete se asoció a señal de arsénico proveniente del sustrato en 41.1 eV.⁵ Es de notar que a altas energías de enlace no hay evidencia de óxidos de arsénico (As-O). Es probable que el tratamiento químico empleado para pasivar la superficie del sustrato y/o el depósito del dieléctrico por la técnica de ALD redujera a un nivel cercano al límite de detección del XPS el óxido nativo asociado a

Capítulo 4 Resultados experimentales

enlaces As-O.⁶ Para ajustar la señal de fondo (background) de ambas regiones (As 3*d* y Ti 3*p*) se utilizó una combinación de fondos (backgrounds) tipo Shirley-Sherwood y Slope.⁷

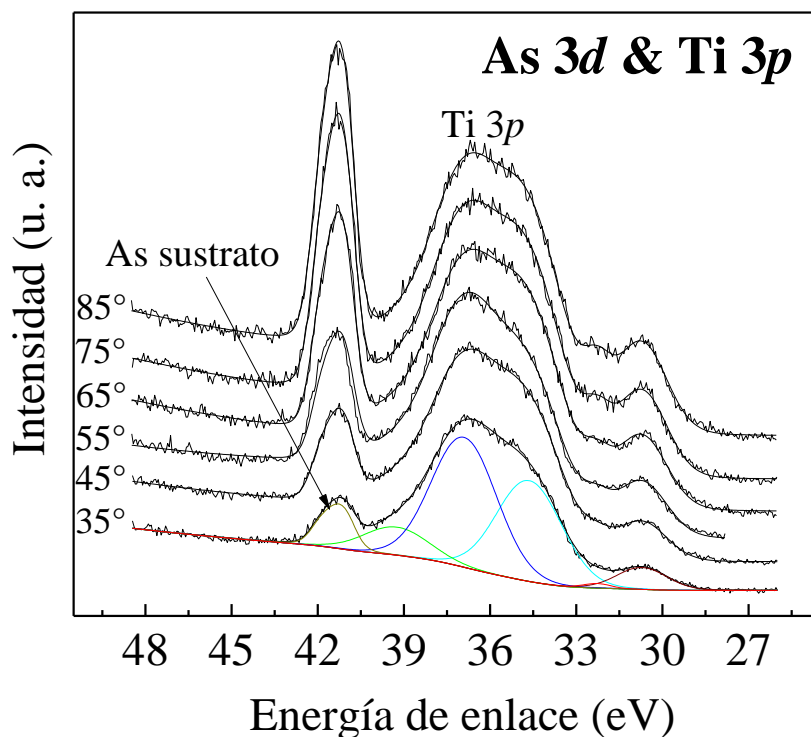


Figura 4.3 Espectros de ARXPS de los niveles profundos de As 3*d* y Ti 3*p* de la muestra en estado como se depositó.

La Figura 4.4 muestra los espectros de ARXPS del nivel profundo de Zr 3*d* de la muestra en estado como se depositó. Los espectros se ajustaron utilizando dobletes con una separación espín-orbita de 2.4 eV, y una razón de intensidad de 3:2.⁸ Debido a que el espectro de Zr 3*d* presenta asimetría, estos se ajustaron utilizando formas de línea asimétricas tipo doble Lorentziana. Los anchos medios (FWHM) resultantes del proceso de ajuste para la Lorentziana, Gaussiana y el parámetro asociado a la asimetría del pico resultaron ser de 0.7 eV, 0.83 eV y 0.85 eV, respectivamente. Como se observa, el espectro fue ajustado con una componente la cual se asoció a zirconio proveniente del ZrO₂. El fondo (background) en ambos lados del espectro fue reproducido utilizando una combinación de fondos: Shirley-Sherwood y Slope.

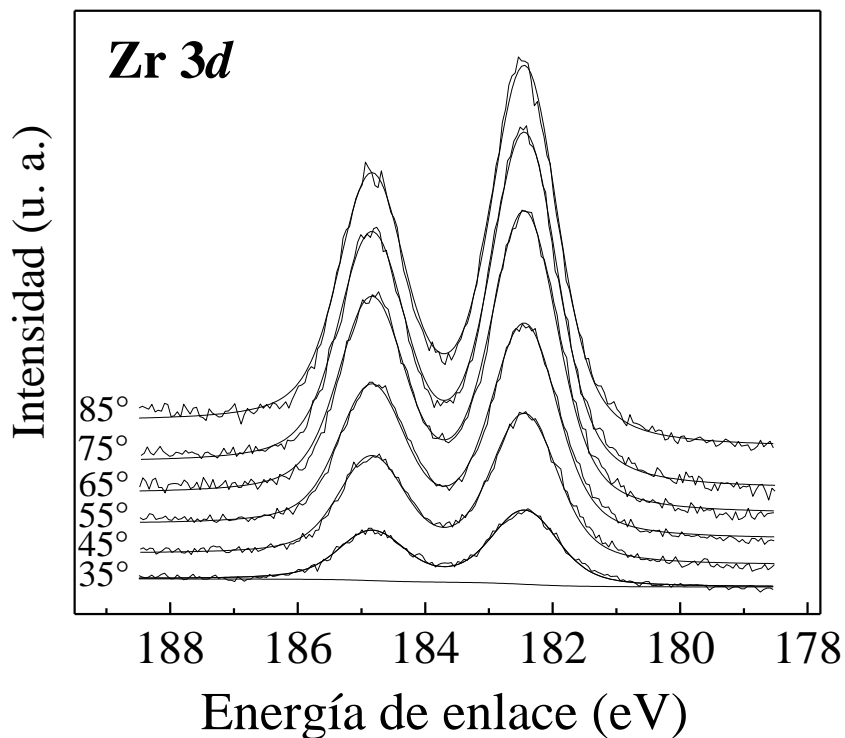


Figura 4.4 Espectros de ARXPS del nivel profundo de Zr 3d de la muestra en estado como se depositó.

La Figura 4.5 muestra los espectros de ARXPS del nivel profundo de Ti 2p de la muestra en estado como se depositó. Los espectros fueron ajustados utilizando tres dobletes tipo Doble Lorentziana con una separación espín orbita de 5.94 eV y una razón de intensidades de 2:1. De acuerdo a la literatura, cada componente se asoció a TiN (454.88 eV), TiON (456.98 eV) y TiO₂ (458.62 eV), respectivamente.⁹ Como se observa, la forma del espectro es complicada, especialmente para ajustar el fondo (background) de la señal. Para reproducir el fondo (background) de la señal del Ti 2p se utilizó una combinación de fondos (backgrounds) tipo Shirley-Sherwood y Slope. La errónea reproducción del fondo añade una incertidumbre en el análisis cuantitativo de la composición y espesor de las capas. A bajas energías de enlace, se observa una componente en 451.88 eV. Esta corresponde a señal de indio proveniente del nivel profundo de In 3d_{3/2}. Es importante tener en cuenta que para poder reproducir el fondo (background) en ambos lados del espectro de Ti 2p es necesario tomar en cuenta esta señal de In 3d_{3/2}, ya que el fondo (background) total es la contribución de la señal de In 3d_{3/2} y la señal de Ti 2p. Una mala toma de datos conlleva a una cuantificación errónea en la cantidad de material observada por XPS.

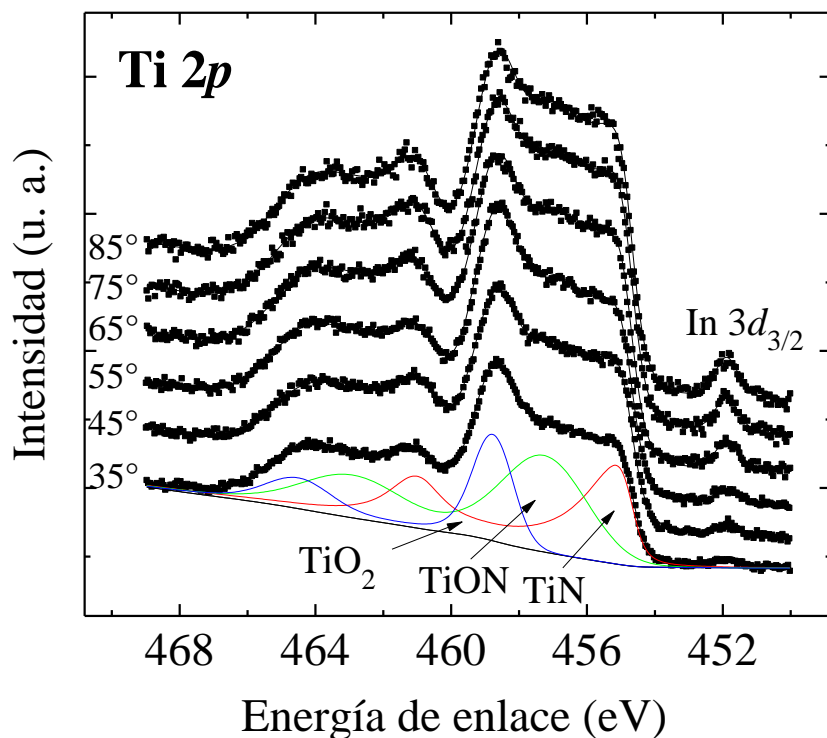


Figura 4.5 Espectros de ARXPS del nivel profundo de Ti 2*p* de la muestra en estado como se depositó.

La Figura 4.6 muestra los espectros de ARXPS del nivel profundo de N 1*s* de la muestra en estado como se depositó. Utilizando formas de línea tipo Voigt, el espectro fue ajustado utilizando tres componentes. La primera se asoció a señal de nitrógeno en nitruro de titanio (TiN) en 396.37 eV, la segunda a nitrógeno en oxinitruro de titanio en 397 eV y la última se asoció a nitrógeno enlazado a oxígeno y/o carbono superficial.¹⁰ El ancho medio (FWHM) para la Lorentziana se mantuvo fijo en 0.3 eV, mientras que el ancho medio (FWHM) para la Gaussiana de las componentes principales (TiN y TiON) resultó ser a partir del proceso de ajuste de 0.9 eV. El fondo (background) de la señal de N 1*s* fue reproducido utilizando un fondo tipo Shirley.

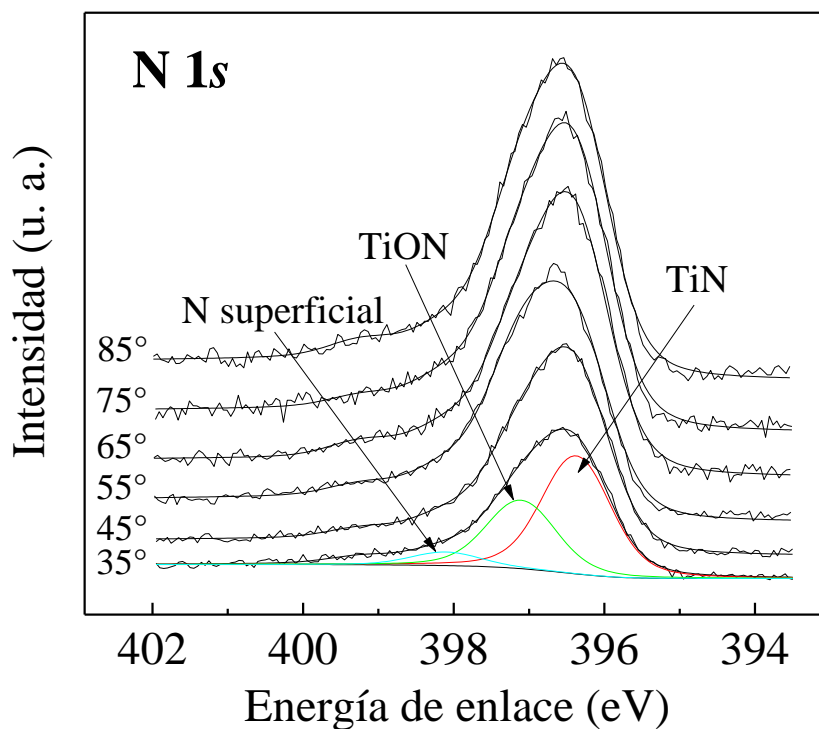


Figura 4.6 Espectros de ARXPS del nivel profundo de N 1s de la muestra en estado como se depositó.

La Figura 4.7 muestra los espectros de ARXPS del nivel profundo de O 1s de la muestra en estado como se depositó. El espectro fue ajustado utilizando dos componentes químicas tipo Voigt. Debido al inherente ancho medio de la región de O 1s y la cercanía en la energía de enlace de cada una de las componentes químicas fue complicado separar la señal de oxígeno para cada compuesto, es decir, oxígeno asociado a In-O, Ga-O, Zr-O, Ti-O, N-O y C-O. Por lo tanto y para cuestiones cuantitativas, el área total del espectro se distribuyó a través de toda la estructura MOS considerando que el óxido de zirconio ZrO_2 y el óxido de titanio TiO_2 son estequiométricos.

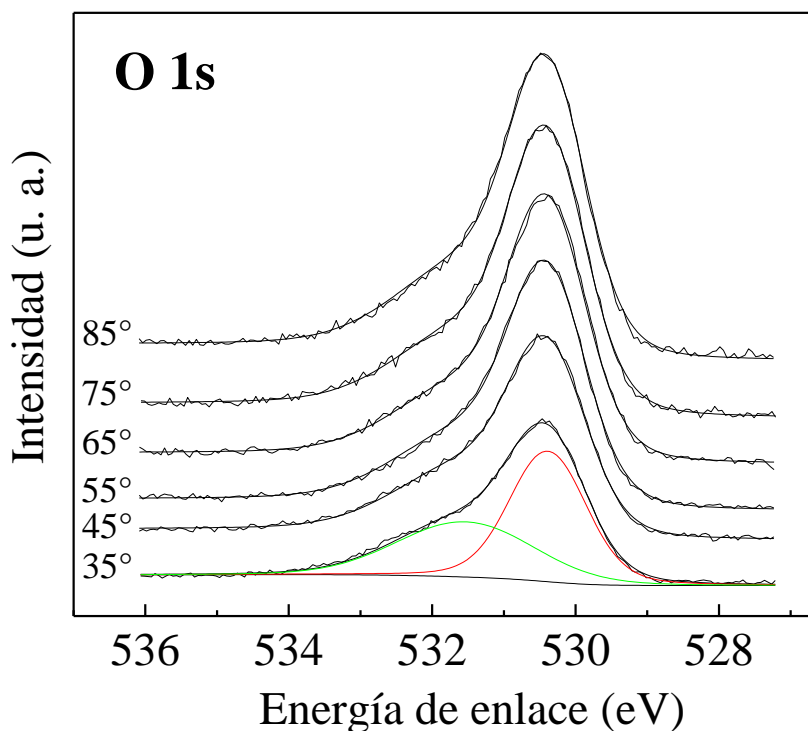


Figura 4.7 Espectros de ARXPS del nivel profundo de O 1s de la muestra en estado como se depositó.

4.1.2 TiN/ZrO₂/InGaAs (500 °C/120 s)

La Figura 4.8 muestra los espectros de ARXPS de los niveles profundos de a) In 3d_{5/2}, b) As 3d, c) Ga 3p y d) Zr 3d de la muestra con recocido a 500 °C por 120 s. Los espectros fueron ajustados utilizando parámetros de ajuste similares a los encontrados para la muestra en estado como se depositó. La Figura 4.8a muestra los espectros de la región del In 3d_{5/2}. Como se observa, y a diferencia del espectro mostrado en la Figura 4.1, el espectro presenta un incremento en la componente asociada a enlaces In-O. Como primera explicación, se podría especular que el recocido incremento la cantidad de óxido de indio en la interfaz óxido semiconductor. Sin embargo, y como se observa en los espectros de ARXPS, esta componente parece ser más prominente a ángulos más rasantes. Esto significa que la señal de fotoemisión proviene de átomos de indio más cercanos a la superficie.

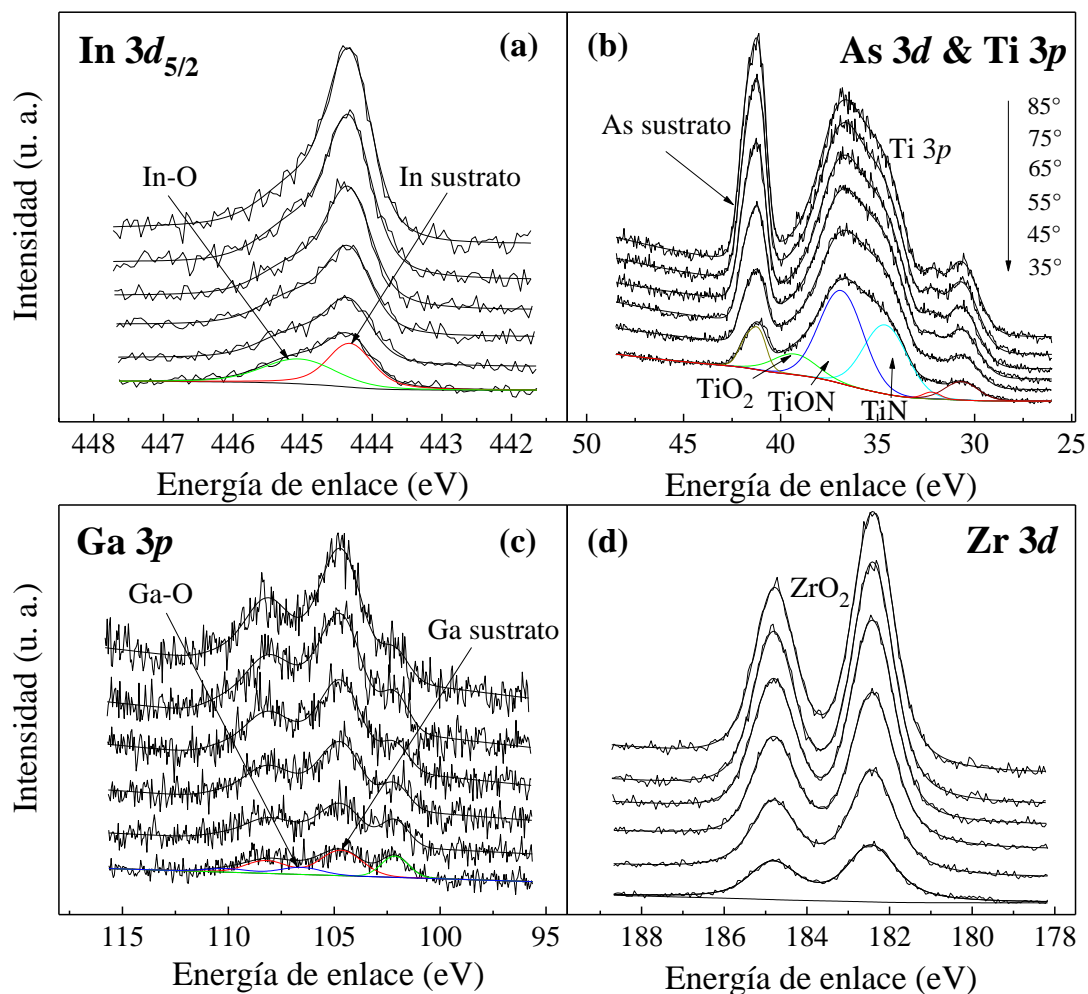


Figura 4.8 Espectros de ARXPS de los niveles profundos de a) $In\ 3d_{5/2}$, b) $As\ 3d$ & $Ti\ 3p$, c) $Ga\ 3p$ y d) $Zr\ 3d$ de la muestra con recocido a $500\ ^\circ C/120\ s$.

La Figura 4.8b muestra los espectros de ARXPS de los niveles profundos de $As\ 3d$ y $Ti\ 3p$. Como se observa las características del espectro de $As\ 3d$ son muy similares a los espectros obtenidos para la muestra en estado como se depositó, Figura 4.3. El espectro de $Ti\ 3p$ muestra cambios en sus características después del recocido. Estos cambios están asociados a la redistribución de oxígeno en esta capa. Por otra parte, las regiones de $Ga\ 3p$ y $Zr\ 3d$ permanecen sin cambios significativos en sus características. Para la región de $Ga\ 3p$, una componente asociada a enlaces Ga-O sigue apareciendo después del recocido. Esto es un punto importante, ya que la pasivación de los óxidos nativos es uno de los problemas más fuertes en la fabricación de dispositivos MOS.^{11,12}

Capítulo 4 Resultados experimentales

4.1.3 TiN/ZrO₂/InGaAs (700 °C/10 s)

En esta sección se describirán los espectros obtenidos para la muestra con recocido a 700 °C por 10 s. Los espectros fueron tomados y ajustados con parámetros similares a los obtenidos para la muestra en estado como se depositó. La Figura 4.9a muestra el espectro de In 3d_{5/2}. Como se observa, el recocido afecta de manera drástica esta región dando lugar a un incremento en la componente asociada a In-O (~ +0.73 eV) y la aparición de una nueva componente en +1.15 eV respecto de la señal proveniente del sustrato. Como se discute en la sección 4.1.1, no existe un consenso sobre la posición exacta de los diferentes estados de oxidación del indio en el espectro de In 3d_{5/2}. Por esta razón, y para evitar etiquetar erróneamente la componente química posicionada en +1.15 eV respecto de la señal del sustrato, esta señal se asignó a enlaces In-O.¹³ Es usual que durante el ajuste de un espectro de XPS se asigne de manera arbitraria el estado de oxidación de una componente a partir de artículos científicos que presentan espectros similares. Sin embargo, es importante considerar que las condiciones de procesamiento de un material no son las mismas y, por lo tanto, no necesariamente tiene el mismo ambiente químico. Cabe mencionar que ambas componentes químicas asociadas a enlaces In-O en la Figura 4.9a resultan ser más prominentes a ángulos rasantes. Esto implica que la señal de fotoemisión proviene de átomos de indio cercanos a la superficie de la muestra. La Figura 4.9b muestra las regiones de As 3d y Ti 3p. A diferencia de la muestra en estado como se depositó y aquella recocida a 500 °C, donde la región de As 3d solo presenta una componente asociada a arsénico proveniente del sustrato, la muestra con recocido a 700 °C muestra claramente una componente adicional. Esta componente química posicionada en +0.7 eV, respecto del pico asociado al sustrato, se asoció a arsénico elemental.¹⁴ Es importante mencionar que para el ángulo de 85° se observa señal de óxido de arsénico (As-O) a nivel de ruido. Sin embargo, y para el resto de los espectros, la señal de As-O tiende a desaparecer. Esto evidencia la presencia de óxido de arsénico en esta muestra.

Capítulo 4 Resultados experimentales

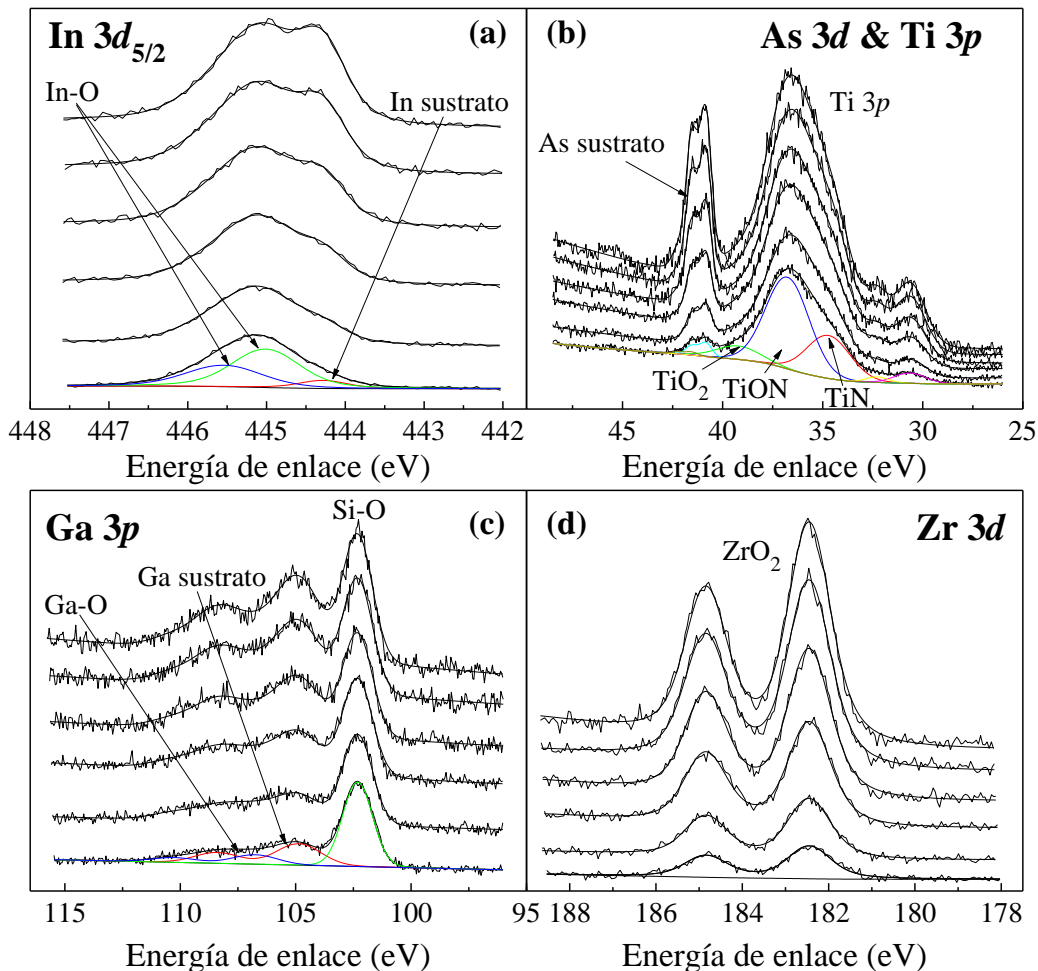


Figura 4.9 Espectros de ARXPS de las señales de a) In $3d_{5/2}$, b) As $3d$, c) Ga $3p$ y d) Zr $3d$ de la muestra recocida a 700 °C por 10 s.

Por otra parte, para la región de Ti $3p$ se observan cambios en la forma del espectro de Ti $3p$. Esto cambios se discuten en la región de Ti $2p$ de la Figura 4.10b. La Figura 4.9c muestra el nivel profundo de Ga $3p$. Como se observa la componente asociada a Si-O es más prominente para esta muestra. Es probable que el tiempo de decapado para remover el poli-Si no haya sido suficiente como alcanzar a remover por completo este material. Cabe mencionar que para corroborar que efectivamente esta componente corresponde a enlaces Si-O, se midió el nivel profundo de Si $2s$ el cual efectivamente muestra un pico asociado a enlaces Si-O en ~ 154 eV. Es de notar que la componente química asociada a enlaces Si-O es más prominente a ángulos rasantes. Esto implica que la señal de fotoemisión proviene de átomos cercanos a la superficie de la muestra. La región del Ga $3p$ muestra, además de la componente asociada al sustrato, una componente asociada a enlaces Ga-O. Esta componente muestra un ligero incremento

Capítulo 4 Resultados experimentales

a 700 °C que, al igual que en la señal de In 3d, puede estar asociado a un aumento en la cantidad de óxidos de galio en la interfaz óxido semiconductor o a la difusión de átomos de galio hacia la superficie de la muestra. Los detalles y análisis de estos comportamientos se discutirán más adelante. La Figura 4.9d muestra la región de Zr 3d la cual no muestra cambios significativos en sus características.

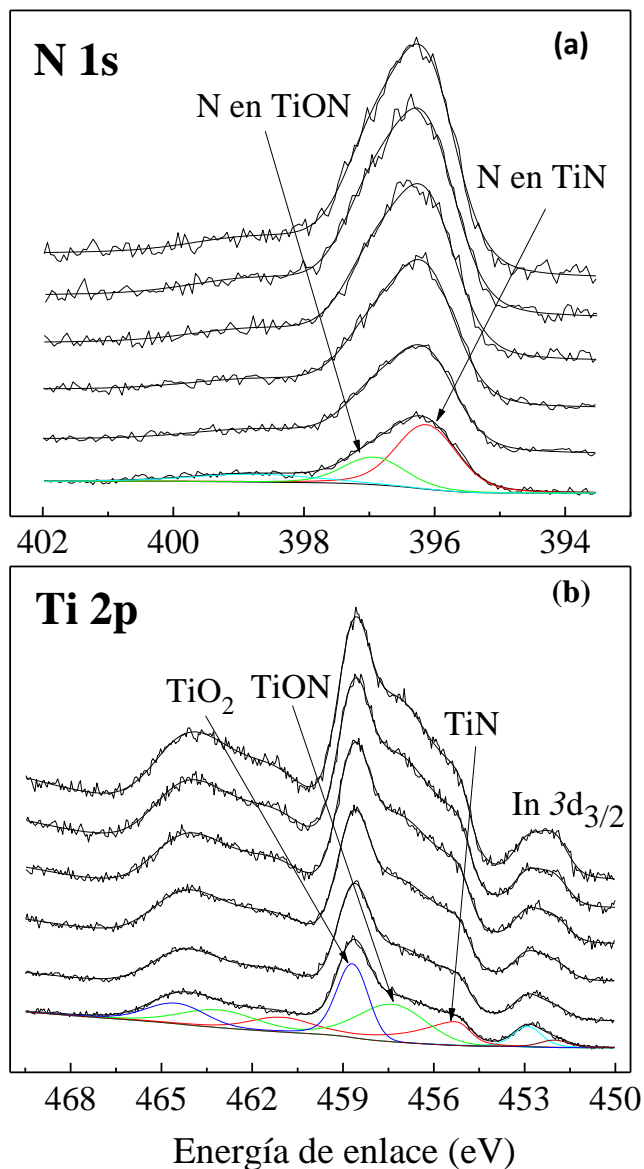


Figura 4.10 Espectros de ARXPS para los niveles profundos de N 1s y Ti 2p de la muestra con recocido a 700 °C/10 s.

La Figura 4.10 muestra los espectros de ARXPS de los niveles profundos de N 1s y Ti 2p de la muestra con recocido a 700 °C/10 s. Al igual que en la muestra sin recocido y tratada a 500 °C/120 s, la región del N 1s presenta tres componentes químicas las cuales fueron asociadas a nitrógeno en TiN, nitrógeno en TiON y nitrógeno superficial. Por otra

Capítulo 4 Resultados experimentales

parte, la región del Ti 2p muestra tres dobletes asociados a titanio en TiN (455.1 eV), titanio en TiON (457.12 eV) y titanio en TiO₂ (458.55 eV). Esta región fue ajustada utilizando formas de línea tipo doble Lorentziana.⁵ Cabe resaltar que para esta muestra se observa un aumento en la altura de la componente asociada a TiO₂. Esto es consecuencia de la incorporación o difusión de oxígeno a esta capa. A energías de enlace más pequeñas aparece el nivel profundo de In 3d_{3/2}. Al igual que en el nivel profundo de In 3d_{5/2}, se observa una componente asociada a enlaces In-O la cual es mucho más prominente a ángulos rasantes en comparación de la señal proveniente de la componente de indio asociada al sustrato (In en InGaAS).

4.2 Caracterización por ARXPS – Modelo multicapas

En las secciones anteriores se discutió sobre las componentes químicas observadas en cada uno de los espectros de XPS así como los cambios en sus características como consecuencia de los tratamientos térmicos a 500 °C y 700 °C. El incremento y/o aparición de nuevas componentes es indicativo de que la estructura de la película está cambiando como consecuencia del recocido. Para estudiar estos y otros efectos, se realizó un análisis detallado del comportamiento angular para cada una de las componentes químicas observadas en los diferentes espectros de XPS. Este comportamiento angular resulta de obtener el área bajo la curva de un espectro de XPS en función del ángulo de escape. En la sección 4.1 se discutió cada uno de los espectros de XPS en el sentido de dar una interpretación física a cada una de las componentes químicas. El conocimiento adquirido sobre el ambiente químico de los elementos presentes en la muestra será utilizado para crear un modelo que simule la estructura de la muestra, como se discutió en el Capítulo 2. La Figura 4.11 muestra un esquema del modelo propuesto para la muestra en estado como se depositó. El modelo consiste en considerar la estructura principal del dispositivo MOS, es decir, considerar el metal, el óxido y el semiconductor a partir de las señales observadas en XPS. Además de esto y como se observó en los espectros existen componentes adicionales que deben ser tomadas en cuenta para este modelo. Por ejemplo, el hecho de observar una señal de carbono es razón para pensar que esta señal proviene de la superficie como consecuencia de la exposición de la muestra al ambiente. También, el hecho de

Capítulo 4 Resultados experimentales

observar señales como In-O y Ga-O es de esperar que estas se coexistan cerca de la interfaz óxido-semiconductor.

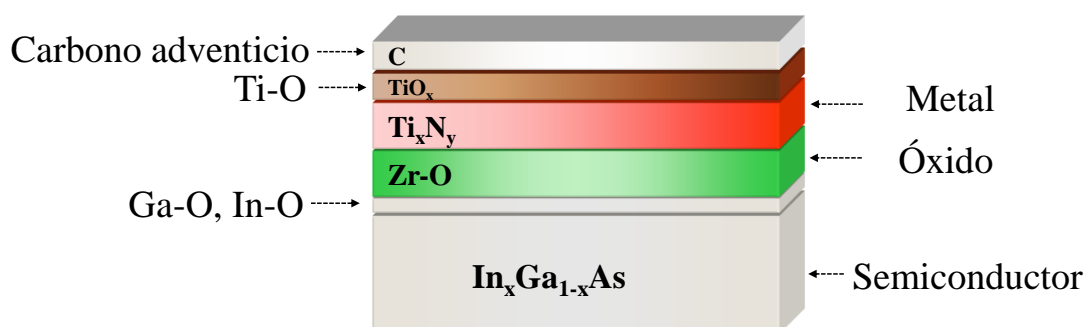


Figura 4.11 Modelo propuesto para el análisis de la estructura de la película en estado como se depositó.

Para empezar a modelar la estructura de la muestra utilizando el software XPSGeometry, es necesario considerar parámetros como el factor de asimetría, la sección eficaz diferencial de fotoemisión y la longitud de atenuación para cada nivel profundo. La Tabla 4.1 resume los parámetros utilizados para el factor de asimetría (β) y la sección eficaz diferencial ($4\pi d\sigma/d\Omega$). Estos parámetros fueron calculados a partir de la Referencia 15.

Tabla 4.1 Parámetros empleados para el factor de asimetría y sección eficaz diferencial.

Nivel profundo	Energía Cinética	β	σ	$4\pi d\sigma/d\Omega$
Ga 3p	1382	1.53	0.0431	0.0539
As 3d	1446	1.05	0.025	0.0293
In 3d	1043	1.20	0.3097	0.3708
Zr 3d	1305	1.16	0.0966	0.1151
Ti 2p	1033	1.39	0.1069	0.1314
O 1s	955	2	0.04	0.0531
N 1s	1088	2	0.0245	0.0325
C 1s	1201	2	0.0136	0.0180

Es importante destacar que la sección eficaz diferencial fue calculada considerando el efecto del monocromador sobre la polarización de los rayos x.¹⁶ El ángulo entre la

Capítulo 4 Resultados experimentales

fuelle de rayos x y el analizador de electrones es de 80° para el equipo Omicron-Oxford de la plataforma de Nanocaracterización del CEA-Leti.

La Tabla 4.2 muestra los valores para la longitud de atenuación efectiva de los fotoelectrones conforme ellos viajan a través de los diferentes compuestos. Estos valores fueron obtenidos considerando las densidades, electrones de valencia y energías de banda prohibida de los materiales que componen el dispositivo MOS. El cálculo de los valores para el EAL se realizó utilizando la base de datos creada por NIST.¹⁷

Tabla 4.2 Longitud de atenuación efectiva para los fotoelectrones conforme viajan a través de los diferentes compuestos.

Nivel profundo	Longitud de Atenuación Efectiva (Å)				
	InGaAs	ZrO ₂	TiN	TiO ₂	C
Ga 3 <i>p</i>	24.859	21.51	21.711	24.512	33.264
As 3 <i>d</i>	26.029	22.488	22.689	25.594	34.598
In 3 <i>d</i>	19.69	17.063	17.16	19.383	26.401
Zr 3 <i>d</i>	23.801	20.587	20.757	23.427	31.759
Ti 2 <i>p</i>	19.467	16.878	16.977	19.182	26.167
O 1 <i>s</i>	18.062	15.688	15.772	17.84	24.468
N 1 <i>s</i>	20.151	17.487	17.616	19.918	27.244
C 1 <i>s</i>	21.911	19	19.164	21.661	29.563

A partir del modelo multicapas propuesto en la Figura 4.11 y utilizando los parámetros de las Tabla 4.1, Tabla 4.2, se simuló la dependencia angular de cada una de las componentes químicas observadas en los espectros de XPS. Es importante destacar que en el modelo, los cationes son utilizados para calcular el espesor de las capas y los aniones para calcular la composición. Es de notar que la estructura final obtenida es el resultado de un proceso iterativo con los parámetros involucrados. Como señal de referencia se utilizó la señal de As 3*d* asociada al sustrato. La intensidad de esta señal está asociada a una constante de normalización la cual cambia la ecuación (2.30) a una igualdad.

4.2.1 Dependencia angular - Muestra sin recocido

La Figura 4.12 muestra los espectros de ARXPS (izquierda) y las dependencias angulares (derecha) para cada una de las componentes químicas encontradas en los espectros de XPS. Particularmente, solo se muestran las señales de As 3d, In 3d_{5/2} y Ga 3p.

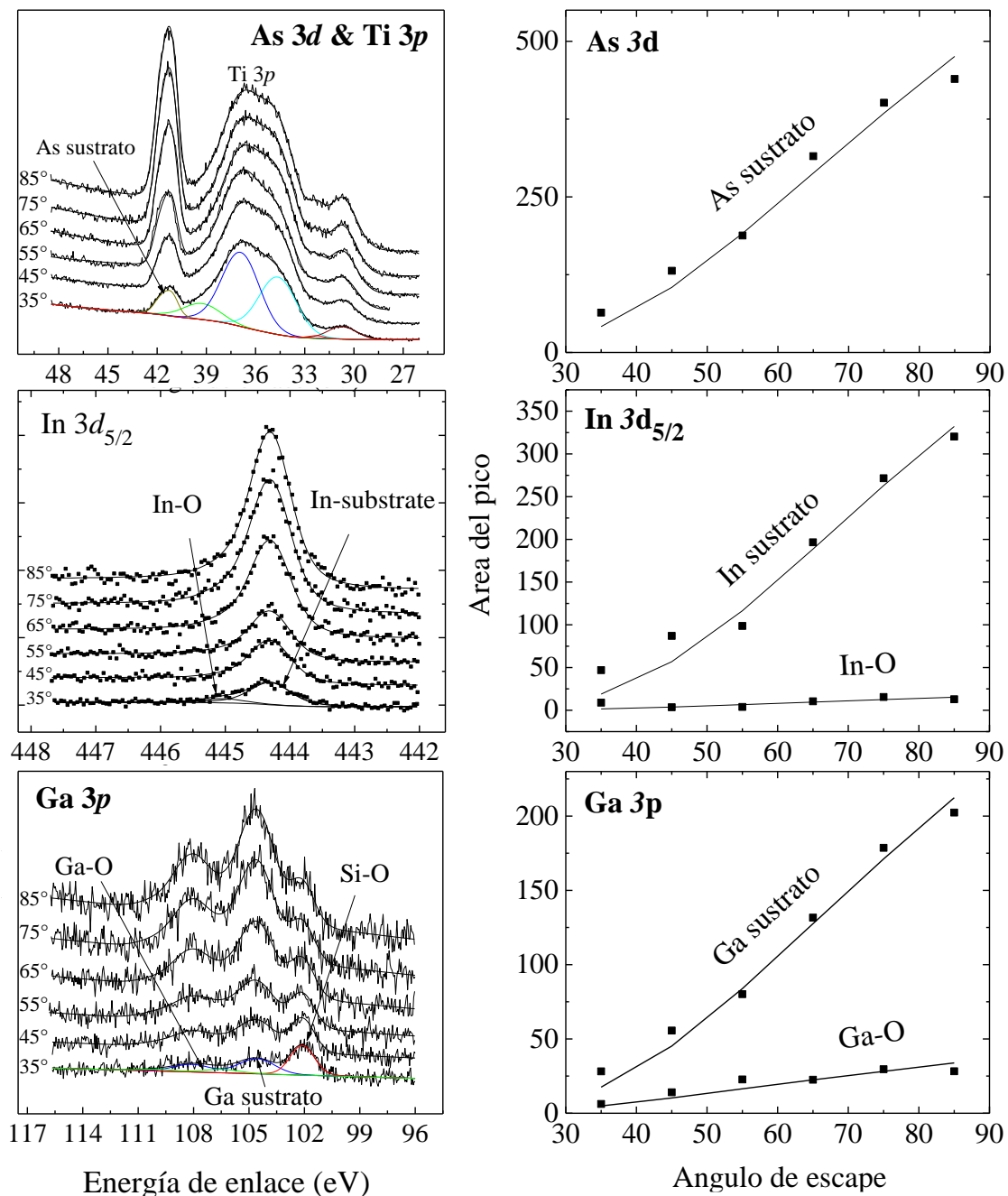


Figura 4.12 Espectros de ARXPS de los niveles profundos de As 3d, In 3d_{5/2} y Ga 3p (izquierda) junto con sus respectivas dependencias angulares (derecha).

Capítulo 4 Resultados experimentales

Es de notar como el comportamiento teórico generado a partir del modelo propuesto en la Figura 4.11 reproduce con gran cercanía los datos experimentales de cada una de las componentes químicas provenientes del sustrato. Para las componentes químicas asociadas a enlaces In-O y Ga-O, se considera que éstas coexisten en la interfaz óxido-semiconductor. El resultado muestra que efectivamente ambas componentes químicas minoritarias provienen de una distribución consistente con la interfaz óxido-semiconductor. Vale la pena aclarar a que nos referimos cuando se habla de especies minoritarias. Durante la simulación de la dependencia angular experimental, la señal que proviene de los cationes se utiliza para calcular el espesor de la película mientras que la señal que proviene de los aniones se utiliza para calcular la composición. Por lo tanto, los cationes y aniones definen la estructura de la película, es decir, el espesor y composición. Las especies minoritarias son aquellas componentes químicas que no alcanzan a formar una capa y por lo tanto no cambian de manera drástica la estructura de la película.

La Figura 4.13 muestra los espectros de XPS para los niveles profundos de N 1s, Ti 2p y Zr 3d (izquierda) junto con sus respectivas dependencias angulares (derecha). Es de notar como la asignación de las componentes principales en el espectro de N 1s (N en TiON y N en TiN) es consistente con el modelo teórico. Si la asignación de los picos en el espectro de N 1s hubiese sido al revés, el modelo teórico generado revelaría que la asignación es incorrecta puesto que la curva generada no correspondería con la pendiente relativa de los datos experimentales. Es en este sentido cuando se dice que el análisis es autoconsistente puesto que la asignación de los picos no se hace a partir de su posición con respecto a la energía de enlace sino a partir de la autoconsistencia entre la curva teórica generada y los datos experimentales. Otra dato importante es que las curvas teóricas generadas no son resultado de un proceso ajuste como la mayoría de los métodos utilizados para calcular la composición y el espesor.¹⁸ Las curvas como se mencionó anteriormente son resultado de la autoconsistencia entre los parámetros utilizados (longitud de atenuación y densidad) y la cantidad de materia observada por XPS. Esto hace del método utilizado un método de análisis robusto, capaz de diferenciar cambios en la distribución de los elementos presentes en la muestra.

Capítulo 4 Resultados experimentales

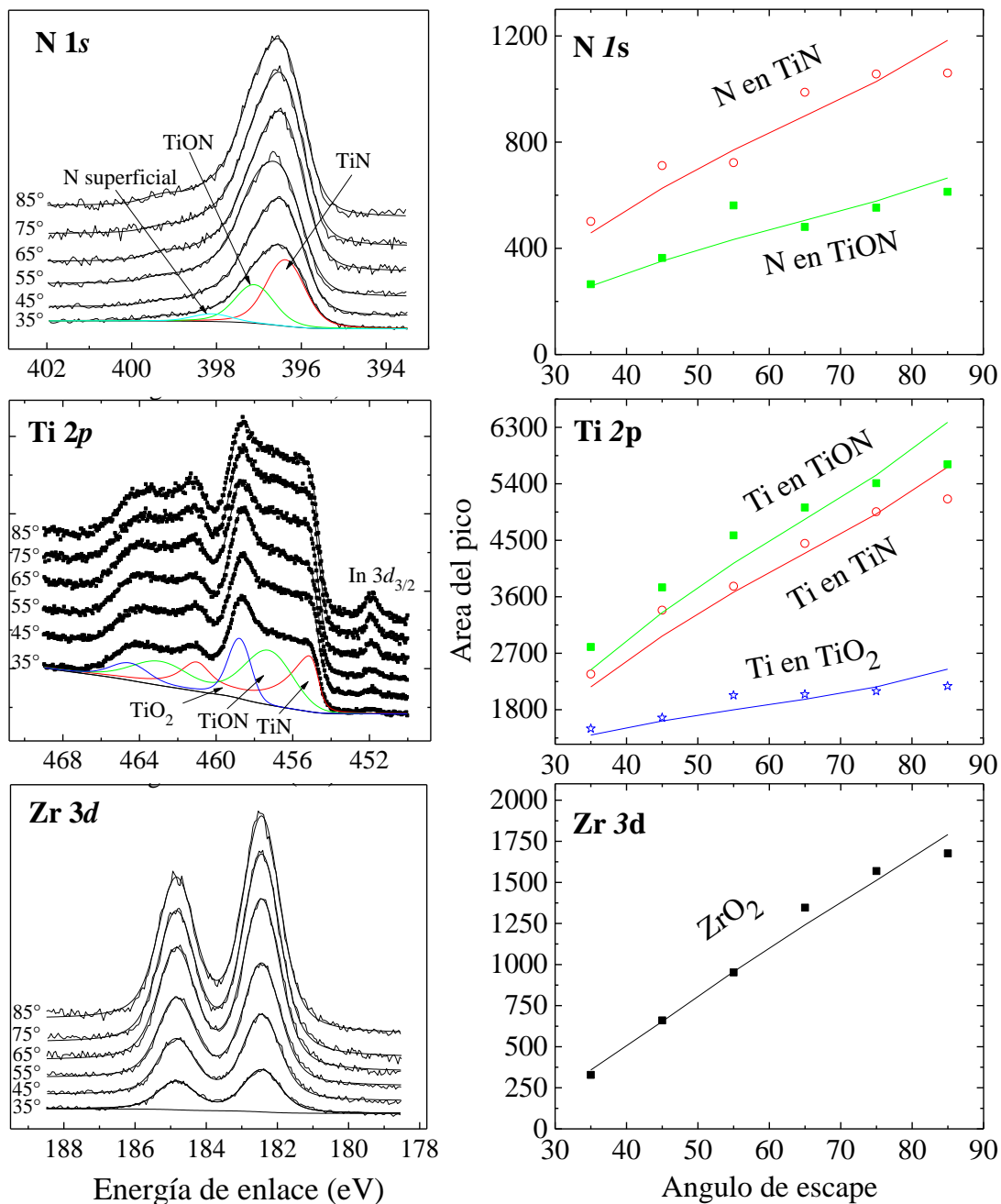


Figura 4.13 Espectros de ARXPS de los niveles profundo de N 1s, Ti 2p y Zr 3d (izquierda) junto con sus respectivas dependencias angulares (derecha).

Como resultado de reproducir las dependencias angulares para cada una de las componentes químicas observadas, la Figura 4.14 muestra un esquema de la estructura final junto con la composición y espesor de cada capa. Para las componentes químicas asociadas a enlaces In-O y Ga-O, el comportamiento teórico generado fue consistente con 0.05 ML y 0.4 ML, respectivamente. El espesor de la capa de óxido de zirconio resultó ser de ~ 2 nm. La capa de nitruro de titanio resultó ser una mezcla de nitruro de

Capítulo 4 Resultados experimentales

titanio (TiN) y oxinitruro de titanio (TiON). Como resultado de la exposición de las muestras al ambiente, la señal de titanio asociada a TiO_2 resultó contribuir con ~ 1.14 ML.

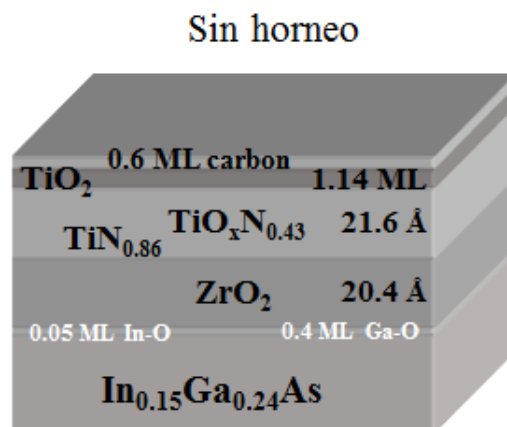


Figura 4.14 Estructura resultante para la muestra en estado como se depositó.

Es de notar que la composición del sustrato no resultó ser una razón estequiométrica. En general la composición del semiconductor, en este caso $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, es gobernada por la ley de Vegard, donde x corresponde a la concentración de átomos de indio y $1 - x$ a la concentración de átomos de galio. La suma de ambas especies debe corresponder a un 50 % atómico si el compuesto es estequiométrico. El otro 50 % está asociado a la cantidad de arsénico en el compuesto. Los resultados por ARXPS muestran que la suma de ambas especies corresponde a una concentración de In y Ga igual al 19.5 % atómico. Esto revela una deficiencia en la razón de In:Ga en la superficie del sustrato. Una explicación de este fenómeno se aborda con más detalle en la sección 5.4.1.

4.2.2 Dependencia angular – Muestra recocida a 500 °C/10 s

Los resultados obtenidos para la muestra recocida a 500°C/120 s son muy similares a aquellos obtenidos para la muestra en estado como se depositó, Figura 4.15. Las dependencias angulares para cada una de las componentes químicas observadas en los espectros de XPS fueron reproducidas utilizando un modelo estructural similar al planteado para la muestra sin recocido.

Capítulo 4 Resultados experimentales

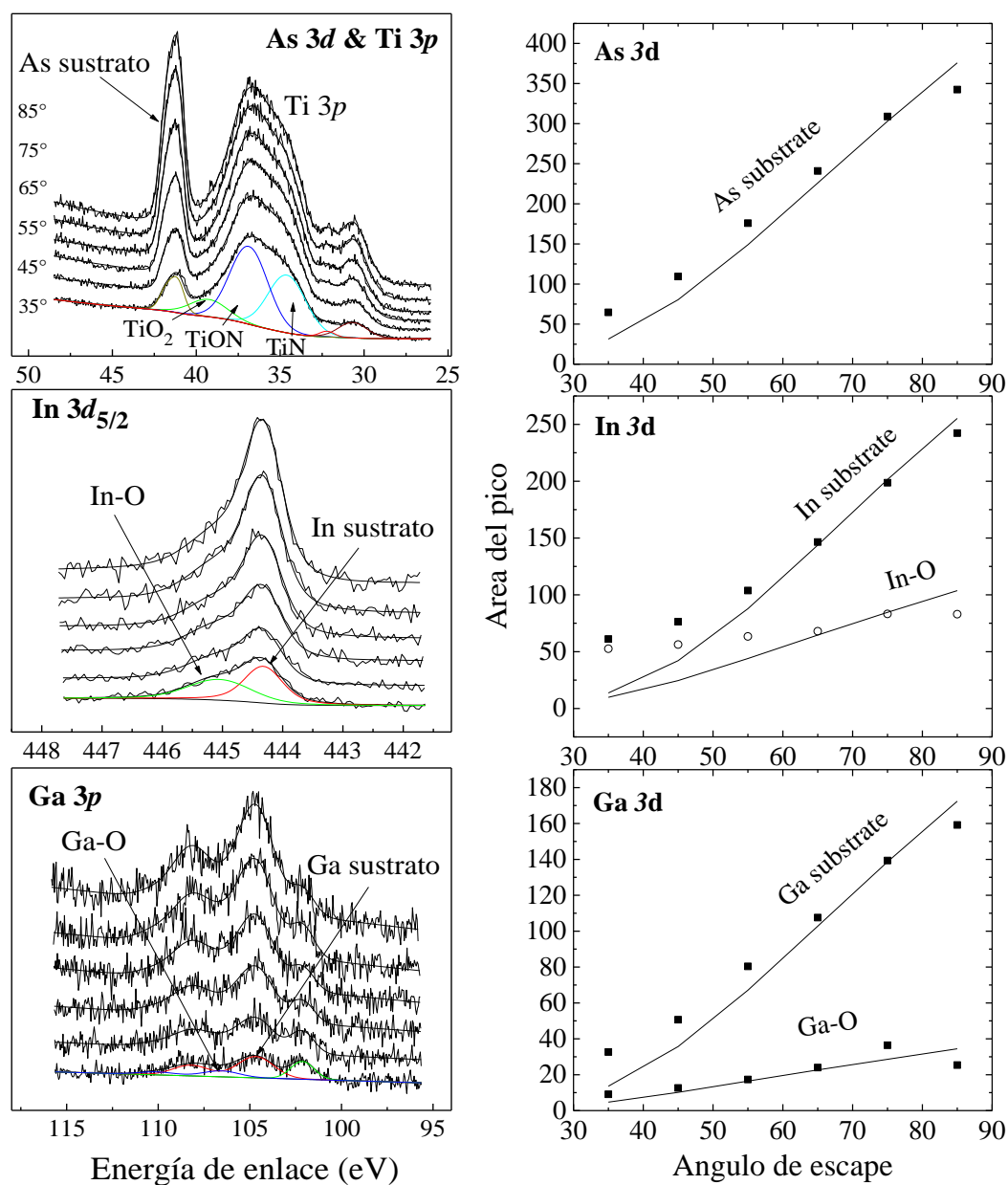


Figura 4.15 Espectros de ARXPS de los niveles profundos de As 3d, In 3d_{5/2} y Ga 3p (izquierda) junto con sus respectivas dependencia angulares (derecha).

El comportamiento teórico generado para las componentes químicas asociadas al sustrato reproduce con gran cercanía los datos experimentales. Por otra parte, la curva teórica generada para la componente asociada a In-O no es consistente con los datos experimentales. Esto sugiere que la señal de In-O proviene de una distribución diferente a aquella propuesta en el modelo de la Figura 4.11. Para este caso es necesario evaluar diferentes distribuciones para esta señal que reproduzcan los datos experimentales. Esta discusión se aborda en el Capítulo 5 en el que a partir del conocimiento de la

Capítulo 4 Resultados experimentales

estructura se plantean diferentes escenarios para la distribución de indio a través de la estructura MOS.

Para el caso de la componente asociada a Ga-O en la región del Ga 3*p*, el comportamiento teórico generado aparentemente reproduce los datos experimentales. Aunque la curva teórica en este caso reproduce cercanamente los datos experimentales, un escenario donde la señal de Ga-O provenga de la capa de ZrO₂ también reproduce los datos experimentales (datos no mostrados en esta sección). Por lo tanto, y específicamente para esta componente, distinguir entre sí la señal preferentemente proviene de la interfaz óxido semiconductor o de la capa de ZrO₂ queda ambiguo debido a la cercanía de ambas curvas teóricas a los datos experimentales. Esta discusión también será abordada en detalle en Capítulo 5, donde se muestran y discuten diferentes distribuciones para esta componente. Por el momento, si la señal proviniera de un perfil de profundidad consistente con la interfaz óxido semiconductor su contribución sería de 0.52 ML.

La Figura 4.16 muestra los espectros de ARXPS (izquierda) junto con sus respectivas dependencia angulares (derecha) de los niveles profundos de N 1*s*, Ti 2*p* y Zr 3*d*. Del mismo modo, y suponiendo un modelo similar al planteado en la Figura 4.11 las curvas teóricas reproducen con gran cercanía los datos experimentales. Es de resaltar que, el modelo logra distinguir claramente el comportamiento angular para cada una de las componentes químicas asociadas a los espectros de N 1*s* y Ti 2*p*.

Capítulo 4 Resultados experimentales

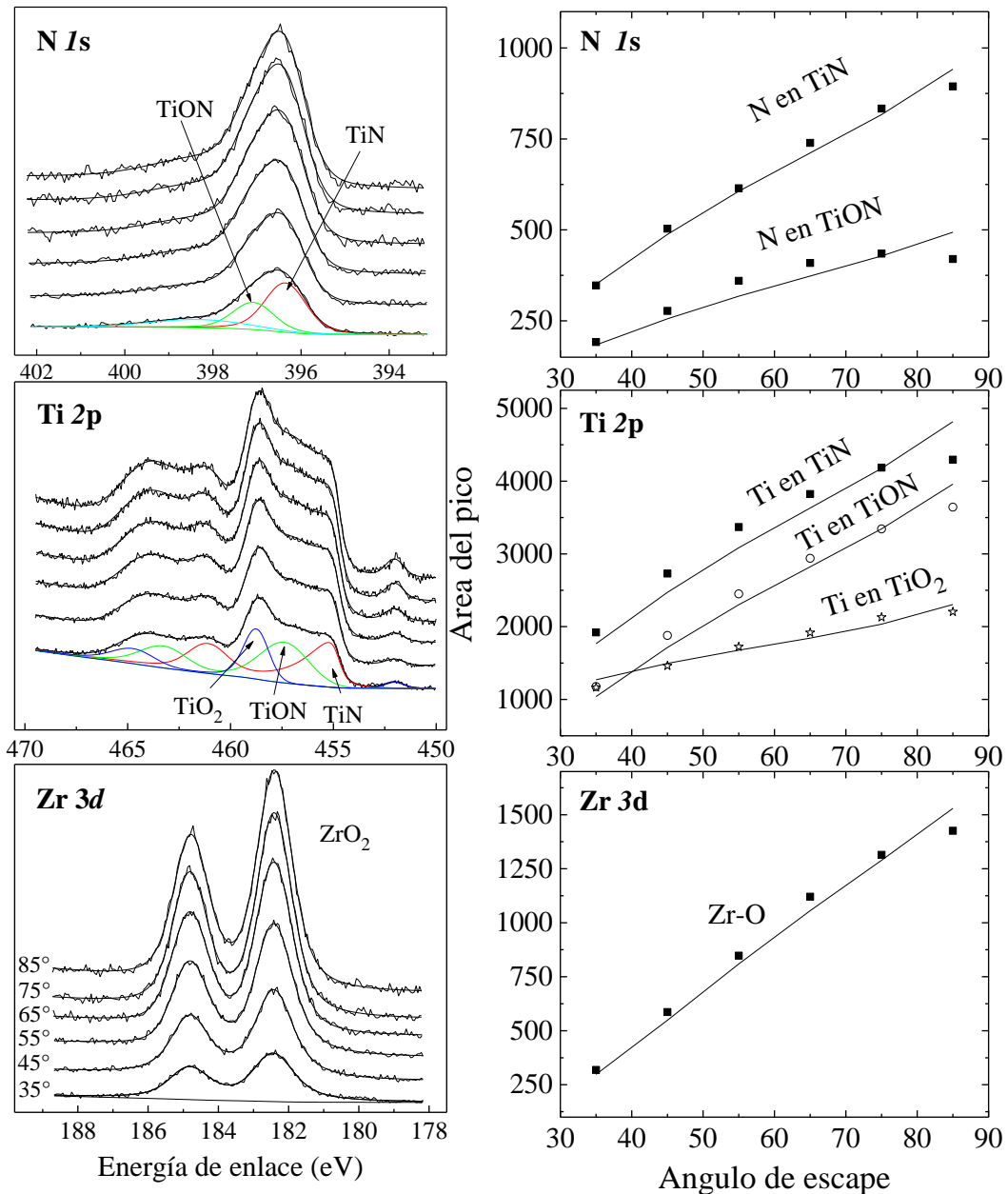


Figura 4.16 Espectros de ARXPS de los niveles profundos de N 1s, Ti 2p y Zr 3d (izquierda) junto con sus respectivas dependencias angulares (derecha).

Como resultado del análisis, la Figura 4.17 muestra la estructura final obtenida para la muestra recocida a 500 °C por 120 s. Como se observa, los espesores de tanto la capa de ZrO₂ y TiN no cambian drásticamente con respecto a los valores obtenidos en la Figura 4.14. La composición resultante para la capa de TiN resultó ser muy similares a la obtenida para la muestra sin recocido. Similarmente a lo observado en la muestra sin recocido, la composición del sustrato resultó ser no estequiometrica. Por otra parte, y como se observó en la Figura 4.15, las curvas teóricas generadas para las componentes

Capítulo 4 Resultados experimentales

de In-O y Ga-O no son consistentes con los datos experimentales. El análisis para conocer la distribución de las componentes de In-O y Ga-O se discute con más detalle en el Capítulo 5.

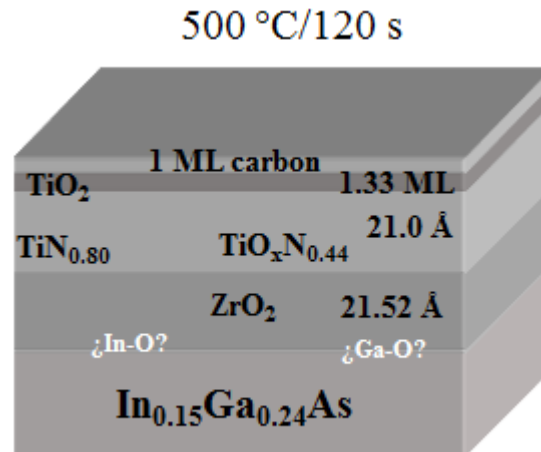


Figura 4.17 Estructura resultante para la muestra recocida a 500 °C por 120 s.

4.2.3 Dependencia angular - Muestra recocida a 700 °C/10 s

En esta sección se discuten los resultados obtenidos para la muestra recocida a 700 °C por 10 s. La Figura 4.18 muestra la dependencia angular junto con sus respectivas curvas teóricas generadas bajo el modelo de la Figura 4.11. La región de As 3*d* mostró cambios en sus características, principalmente debido a la aparición de una componente asociada a arsénico elemental (As-As). Es de esperar que el origen de esta componente sea el resultado de la transformación de los óxidos nativos en la interfaz como consecuencia del tratamiento térmico. Para reproducir esta señal, fue necesario suponer que la señal de fotoemisión de As-As proviene de la interfaz óxido-semiconductor. Para las componentes químicas asociadas a enlaces In-O y Ga-O es claro que los comportamientos teóricos generados para cuando se considera que la señal de fotoemisión de estas componentes químicas proviene de la interfaz óxido semiconductor no reproducen los datos experimentales. Particularmente, si observamos el espectro de In 3*d* notamos que a ángulos rasantes la altura de los picos asociados a enlaces In-O no es consistente con el camino libre medio de los electrones que provienen de átomos profundos como observado para la señal de indio asociada al sustrato. Aunque el fenómeno de difusión de indio es claro a partir de los espectros de ARXPS, es necesario realizar un estudio cuantitativo de la cantidad de indio difundido y

Capítulo 4 Resultados experimentales

su distribución en la estructura MOS. Intencionalmente, en el modelo se consideró que la señal de fotoemisión del indio asociada a enlaces In-O surge desde la interfaz óxido semiconductor.

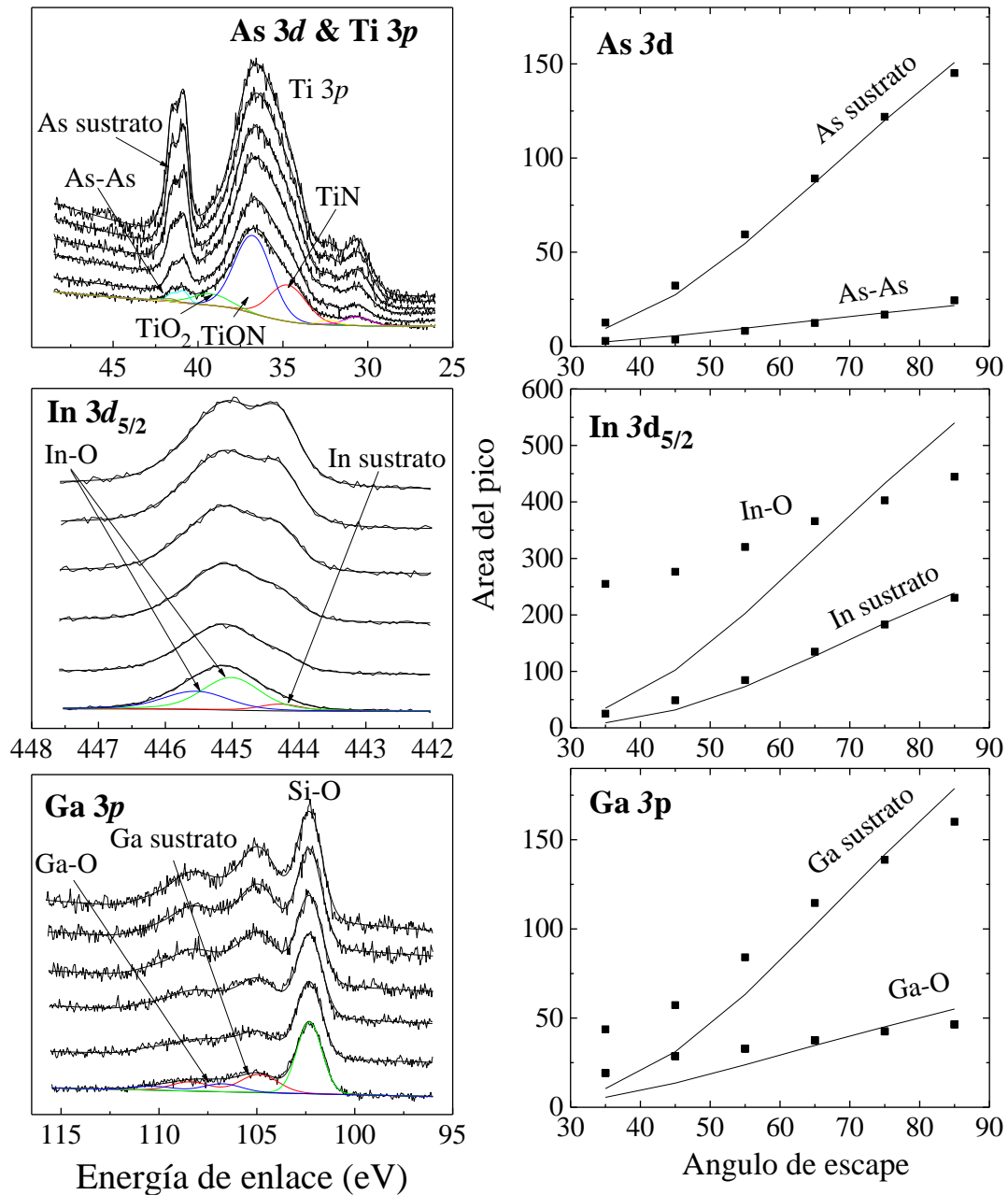


Figura 4.18 Espectros de ARXPS (izquierda) de los niveles profundos de As 3d, In 3d_{5/2} y Ga 3p junto con sus respectivas dependencias angulares (derecha).

El comportamiento teórico resultante para la componente de In-O (Figura 4.18) claramente muestra que la curva generada no reproduce los datos experimentales. Un caso similar ocurre para la componente de Ga-O, donde la curva generada resulta inconsistente con los datos experimentales. A diferencia de la muestra con recocido a

Capítulo 4 Resultados experimentales

500 °C, la dependencia angular de la componente química asociada a Ga-O de la muestra con recocido a 700 °C claramente muestra que el comportamiento teórico generado no es consistente con los datos experimentales. La evaluación de la distribución de estas componentes químicas se discutirá con más detalle en el Capítulo 5.

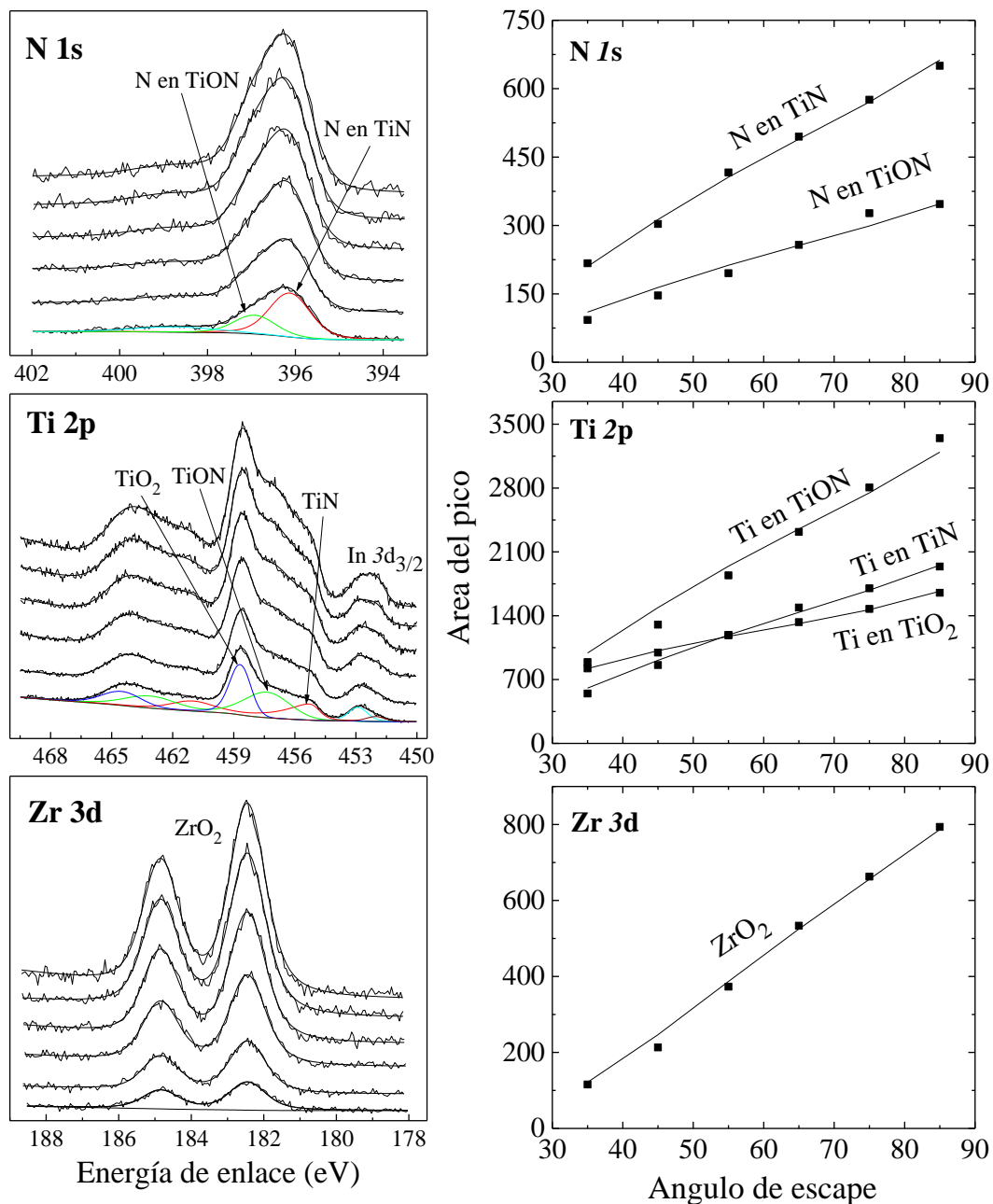


Figura 4.19 Espectros de ARXPS (izquierda) de los niveles profundos de N 1s, Ti 2p y Zr 3d junto con sus respectivas dependencias angulares (derecha).

La Figura 4.19 muestra los espectros de ARXPS (izquierda) de los niveles profundos de N 1s, Ti 2p y Zr 3d junto con sus respectivas dependencias angulares (derecha). Como se

Capítulo 4 Resultados experimentales

observa, el comportamiento teórico generado para cada una de las dependencias angulares reproduce cercanamente los datos los datos experimentales.

Un resumen de los resultados obtenidos se muestra en la Figura 4.20. Para esta muestra, se observa un ligero aumento tanto en el espesor de la capa de óxido de zirconio como en la capa de nitruro de titanio en comparación con los resultados obtenidos para la muestra en estado como se depositó y tratada térmicamente a 500 °C. Alrededor de 1.4 ML de arsénico elemental distribuidas en la interfaz óxido semiconductor resultaron ser consistentes con los datos experimentales. A diferencia de la muestra sin recocido y aquella recocida a 500 °C/120 s, la composición del sustrato resulta ser cercana a la composición de un sustrato estequiometrico. Una discusión sobre la composición del sustrato y la distribución de las componentes In-O y Ga-O a través de la estructura MOS se aborda en el siguiente capítulo.

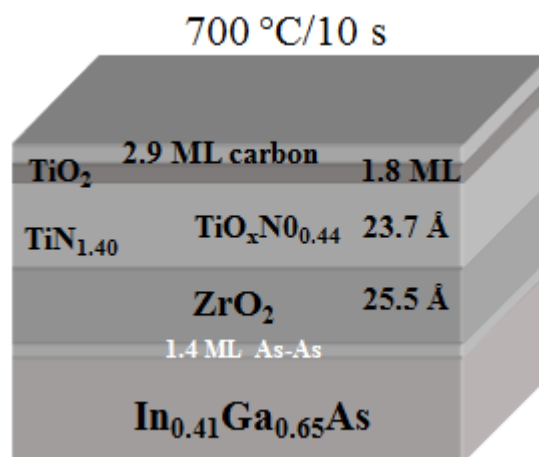


Figura 4.20 Estructura resultante para la muestra recocida a 700 °C por 10 s.

4.3 Referencias

-
- ¹ C. L. Hinkle, M. Milojevic, E. M. Vogel, and M. Wallace, *Appl. Phys. Lett.* 95, 151905 (2009).
 - ² A. P. Kirk, M. Milojevic, J. Kim, and R. M. Wallace, *Appl. Phys. Lett.* 96, 202905 (2010).
 - ³ R. V. Galatage, H. Dong, D. M. Zhernokletov, B. Brennan, C. L. Hinkle, R. M. Wallace, and E. M. Vogel, *Appl. Phys. Lett.* 99, 172901 (2011).
 - ⁴ H.-D. Trinh, Y.-C. Lin, H.-C. Wang, C.-H. Chang, K. Kakushima, H. Iwai, T. Kawanago, Y.-G. Lin, C.-M. Chen, Y.-Y. Wong, G.-N. Huang, M. Hudait, and E. Y. Chang, *Appl. Phys. Express* 5, 021104 (2012).
 - ⁵ Rahul Suri, Daniel J. Lichtenwalner, and Veena Misra, *Appl. Phys. Lett.* 92, 243506 (2008).
 - ⁶ M. Milojevic, F. S. Aguirre-Tostado, C. L. Hinkle, H. C. Kim, E. M. Vogel, J. Kim, R. M. Wallace, *Appl. Phys. Lett.* 93, 202902 (2008).
 - ⁷ A. Herrera-Gomez, M. Bravo-Sanchez, F. S. Aguirre-Tostado, M. O. Vazquez-Lepe, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 189 (2013) 76–80.
 - ⁸ J. Okabayashi, a S. Toyoda, H. Kumigashira, and M. Oshima, K. Usuda, M. Niwa, and G. L. Liu, *J. Vac. Sci. Technol. A* 23, 1554 (2005).
 - ⁹ Naresh C. Saha and Harland G. Tompkins, *J. Appl. Phys.* 72, 3072 (1992).
 - ¹⁰ J. Guillot, A. Jouaiti, L. Imhoff, B. Domenichini, O. Heintz, S. Zerkout, A. Mosser and S. Bourgeois, *Surf. Interface Anal.* 34, (2002) 577–582.
 - ¹¹ L. Lin, and J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.* 98, 082903 (2011).
 - ¹² R. Driad, Z. H. Lu, S. Charbonneau, W. R. McKinnon, S. Laframboise, P. J. Poole, and S. P. McAlister, *Appl. Phys. Lett.* 73, 3, (1998).
 - ¹³ Han Zhao, Jeff Huang, Yen-Ting chen, Jung Hwan Yum, Yanzhen Wang, Fei Zhou, Fei Xue, and Jack C. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 95, 253501 (2009).
 - ¹⁴ Rahul Suri, Daniel J. Lichtenwalner, and Veena Misra, *Appl. Phys. Lett.* 92, 243506 (2008).

Capítulo 4 Resultados experimentales

- ¹⁵ <http://ulisse.elettra.trieste.it/services/elements/WebElements.html>
- ¹⁶ A. Herrera-Gomez, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 182 (2010) 81–83.
- ¹⁷ C. D. Wagner, Alexander V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J. W. Allison, C. J. Powell, and J.R. Rumble Jr., NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database 20, Version 3.4 (Web Version). See: <http://srdata.nist.gov/xps/index.htm>.
- ¹⁸ P. J. Cumson, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 73, (1995) 25-52.

Capítulo 5. Discusión de Resultados

En el Capítulo 4 se mostraron y discutieron cada uno de los espectros de XPS así como también los resultados obtenidos de modelar la estructura utilizando el modelo multicapas. En este capítulo se continuará haciendo una discusión de los espectros resaltando detalles importantes y se abordará el efecto del recocido sobre la estructura de la película. Un estudio sobre la distribución tanto de la señal proveniente de la componente de In-O como de la componente de Ga-O se realiza empleando un método poco convencional (*“método de escenarios”*). Además se realiza un cálculo de la energía de activación del indio a través del dieléctrico. Finalmente, se discuten y comparan los resultados experimentales con algunos reportes científicos.

5.1 Efecto del recocido

La influencia del recocido sobre la estabilidad térmica en estructuras tipo MOS es de gran importancia para la fabricación de dispositivos electrónicos. Estos recocidos principalmente tienen como objetivo activar los dopantes de la fuente y el sumidero en una estructura MOSFET. La duración de cada tratamiento térmico es típicamente unos cuantos segundos (1-100 s) y a temperaturas que van desde 800 a 1200 °C para MOS basados en silicio y de 500 a 1000 °C para MOS basados en sustratos de InGaAs.^{1,2} Sin embargo, durante estos tratamientos la estructura del dispositivo sufre cambios importantes. Estos cambios se ven reflejados principalmente en el rendimiento eléctrico del dispositivo.

Particularmente, la estructura analizada en este trabajo representa una estructura fundamental de un dispositivo electrónico. Los materiales utilizados representan fuertes candidatos para la fabricación de dispositivos electrónicos en futuras generaciones. Por lo tanto, la influencia de los tratamientos térmicos rápidos en la estabilidad térmica de las estructuras MOS representa un motivo de estudio.

La Figura 5.1 muestra una comparación de los espectros de XPS en función de los tratamientos térmicos para las regiones de In $3d_{5/2}$, Ga $3p$, As $3d$ y Zr $3d$ a un ángulo de escape de 85°. La forma del espectro de In $3d_{5/2}$ cambia drásticamente como la temperatura del recocido aumenta. Especialmente, se observa que la componente de In-O posicionada en 445.0 eV incrementa drásticamente como se incrementa la

Capítulo 5 Discusión de Resultados

temperatura de recocido. Como se discutió en el capítulo anterior, este incremento en la señal de In-O (posicionada en 445 eV) y la aparición de una componente adicional en 445.55 eV se debe a la difusión de átomos de indios desde el sustrato hacia la superficie de la muestra como consecuencia del recocido. En un caso hipotético donde solo se hubiera tomado un ángulo de escape, por ejemplo 90°, la interpretación de los datos sería totalmente diferente. En este caso hipotético, se estaría pensando que el recocido térmico fomenta la formación de enlaces In-O en la interfaz óxido-semiconductor, lo cual no es el caso. La literatura sugiere que el óxido nativo menos estable térmicamente es el óxido de arsénico (As^{3+}) con una energía libre de Gibbs de $\Delta G = -137.7$ kcal/mol seguido por el óxido de indio (In^{3+}) con una energía libre de Gibbs de $\Delta G = -198.6$ kcal/mol.³ Por lo tanto, es de esperar que en lugar de aumentar estos enlaces de As-O tiendan a disminuir con la temperatura como lo sugieren los diagramas de fase para el sistema In-As-O.⁴ Para la región de Ga 3p se observa un ligero desplazamiento del espectro de $\Delta E = 0.31$ eV a altas energías de enlace, además de un ligero aumento en la componente asociada a Ga-O. Este aumento en la señal de galio proveniente de la componente química asociada a enlaces Ga-O está relacionado con la difusión de átomos de galio a la superficie y no por el aumento de enlaces Ga-O en la interfaz óxido semiconductor. Si consideramos de nuevo el caso hipotético mencionado anteriormente, el óxido de galio es el óxido más estable y difícil de remover en superficies III-V. Debido a su alta energía libre de Gibbs ($\Delta G = -238.6$ kcal/mol), el Ga^{3+} tiene una alta estabilidad térmica.⁵ En algunos casos, se ha observado que esta componente tiende a aumentar como resultado de la descomposición del óxido de arsénico, como lo muestra la siguiente reacción:⁶



Aunque no se descarta este fenómeno en la interfaz óxido semiconductor, el aumento observado en la componente de Ga 3p se debe principalmente al fenómeno de difusión de átomos de Ga hacia las capas superiores. Por otra parte, a bajas energías de enlace se observa un pico asociado a enlaces Si-O. Esta componente, es resultado de la eliminación incompleta de poli-silicio sobre la superficie del TiN. A diferencia de las componentes de In-O y Ga-O, el incremento en la intensidad del pico de SiO_2 sí está

Capítulo 5 Discusión de Resultados

asociado con una mayor cantidad de material puesto que el análisis de los espectros a ángulos rasantes muestra que esta señal proviene de la superficie.

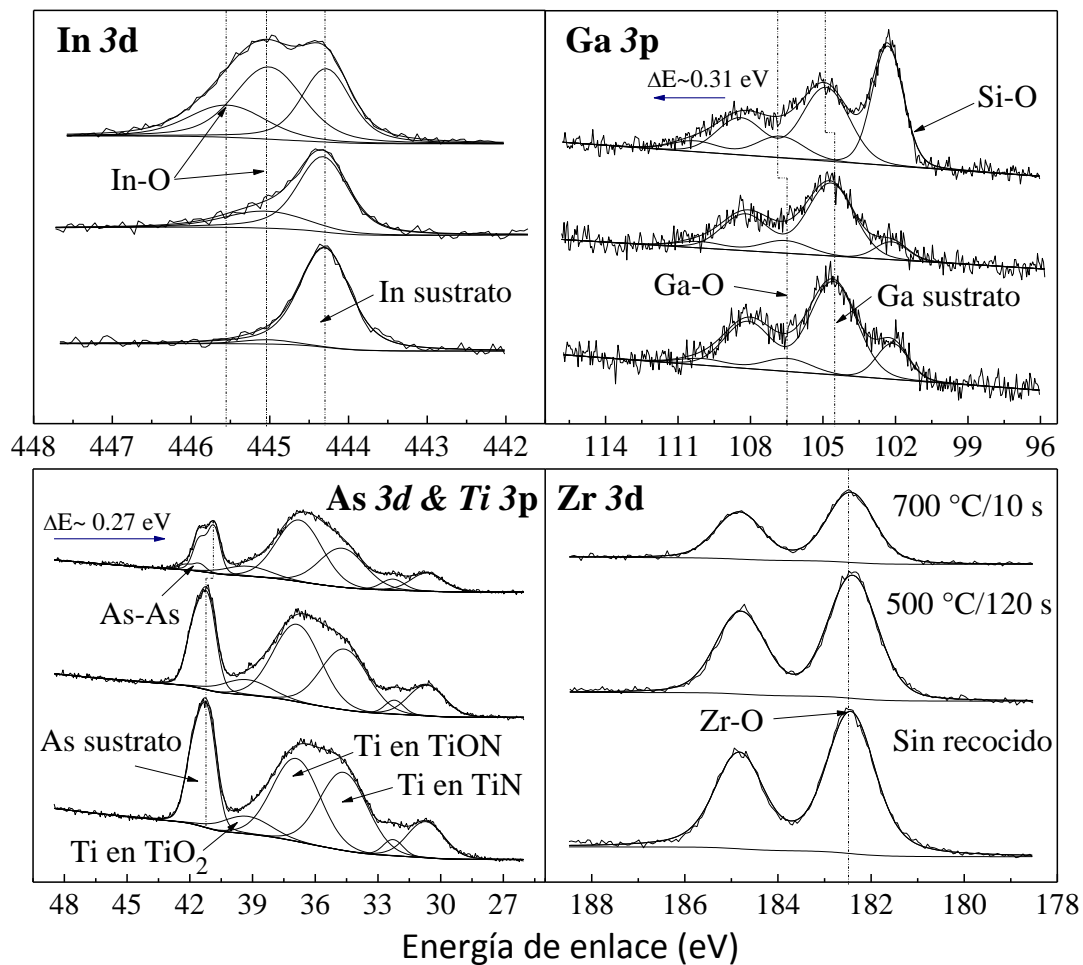


Figura 5.1 Comparación de los espectros de XPS de las regiones de In 3d, Ga 3p, As 3d y Zr 3d en función del tratamiento térmico.

Cabe notar que aunque la región de As 3d no muestra señal de óxido de arsénico (As-O), este óxido podría estar por debajo del límite de detección del XPS. Es probable que la reducción de estos óxidos sea debido al método de limpieza utilizado antes del depósito del dieléctrico o debido al fenómeno de auto limpieza que ocurre cuando el dieléctrico es depositado por la técnica de ALD.⁷ Como una consecuencia del recocido, se observa que el espectro de As 3d sufre un desplazamiento de 0.27 eV a bajas energías de enlace. Este desplazamiento puede estar correlacionado con la aparición de arsénico elemental. Es de esperar que el recocido induzca una competencia entre los óxidos nativos que coexisten en la interfaz óxido-semiconductor y como productos secundarios sea la formación de arsénico elemental en la muestra recocida a 700 °C como lo sugiere

Capítulo 5 Discusión de Resultados

la reacción química de la ecuación (5.1). Por otra parte, la componente asociada a óxido de zirconio permanece sin cambios aparentes en sus características.

5.2 Análisis cualitativo de la región de In $3d_{5/2}$

Con el fin de evidenciar cualitativamente el fenómeno de difusión de átomos de indio hacia las capas superiores, la Figura 5.2 muestra un comparativo de la región de In $3d_{5/2}$ (a diferentes ángulos de escape) antes y después del recocido a 700 °C. Para el caso de la Figura 5.2a, la disminución de intensidad en las componentes de In-O e In asociado al sustrato como el ángulo de escape cambia de 85° a 35° es consistente con la atenuación que sufren los electrones al salir por la presencia de las capas superiores. Sin embargo, para la muestra recocida a 700 °C se observa un fenómeno anormal. La atenuación en la señal de fotoemisión de ambas señales de In-O no corresponde a una distribución de átomos de indio similar a la observada en la muestra sin recocido.

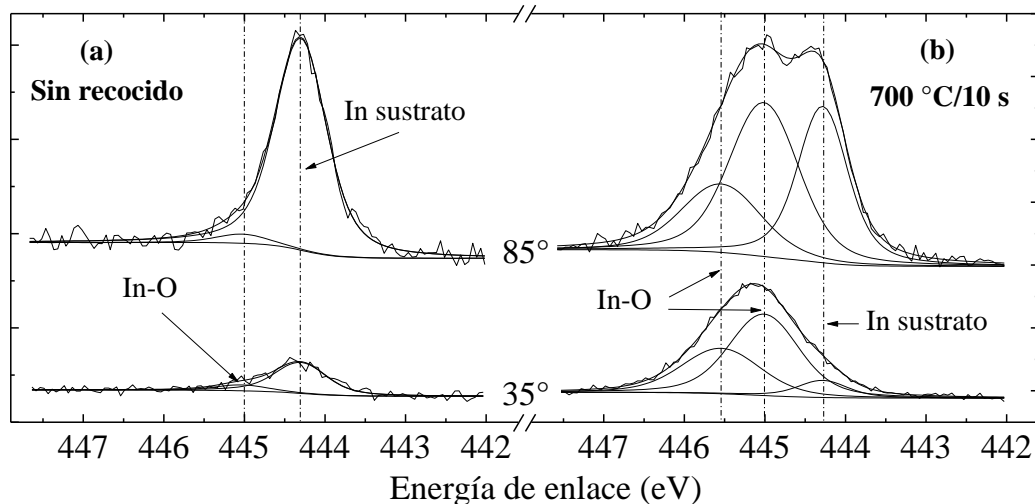


Figura 5.2 Espectros de XPS de la región de In $3d_{5/2}$ antes y después del recocido.

Para explicar el fenómeno que se observa en el espectro de In $3d_{5/2}$, haremos uso de la Figura 2.6. Cuando se realiza XPS con resolución angular la intensidad de la señal depende del ángulo de escape con el que los fotoelectrones salen de la muestra. Por lo tanto, conforme se varía el ángulo de escape los electrones que salen de átomos profundos tienen una fuerte dependencia con el ángulo en comparación con aquellos electrones que salen de átomos que están más cerca de la superficie. Esto debido a la distancia que ellos recorren cuando atraviesan el sólido y se dirigen hacia el analizador. Por lo tanto, para aquellos electrones que salen de átomos superficiales la intensidad

Capítulo 5 Discusión de Resultados

no cambiara drásticamente conforme el ángulo de escape se hace más rasante. Básicamente, la Figura 5.2 muestra cualitativamente que átomos de indio difunden hacia la superficie como consecuencia del recocido. Algunos reportes hacen uso de esta forma para presentar los datos experimentales y concluir que existe difusión de las especies atómicas del sustrato.^{8,9,25,26} Sin embargo, no dan más información sobre la distribución, mecanismos de difusión y cantidad de material difundido los cuales son determinantes para abordar este problema.

5.3 Método de Escenarios

Aunque en el Capítulo 4 se presentaron esquemas de la estructura final para cada muestra, quedó pendiente evaluar la profundidad de distribución para las componentes químicas de In-O y Ga-O en las muestras tratadas térmicamente. Como se mostró en la Figura 4.12 para la muestra sin recocido, el comportamiento teórico generado para las componentes químicas asociadas a In-O y Ga-O es consistente con los datos experimentales. En el modelo se considera que los óxidos nativos coexisten en la interfaz óxido-semiconductor. Aproximadamente 0.05 ML y 0.4 ML de In-O y Ga-O son consistentes con los datos experimentales, respectivamente. Para el caso de las muestras tratadas térmicamente, los espectros de In $3d_{5/2}$ reflejan cambios interesantes los cuales fueron discutidos a partir de la Figura 5.2. Aunque el fenómeno de difusión de indio es claro a partir de los espectros de XPS de la región de In $3d_{5/2}$, es necesario conocer la distribución y cantidad de materia que se difundió como consecuencia del recocido. Con el fin de cuantificar e investigar la distribución tanto para la señal proveniente del pico asociado a In-O como para la señal de Ga-O, se hará uso del *método de escenarios*. Este método consiste en generar diferentes curvas teóricas para la distribución de una especie química en función del conocimiento adquirido de la muestra. Es decir, una vez que el espesor y composición de las capas es conocido, es posible generar diferentes escenarios (curvas teóricas) para la distribución de una especie minoritaria. Como se mencionó anteriormente, una especie minoritaria es aquella componente química que no alcanza a formar una capa.

La Figura 5.3 muestra una comparación entre las curvas teóricas generadas y los datos experimentales para la distribución de indio en la estructura MOS. Con el fin de correlacionar la dependencia angular con su respectiva componente química, a la

Capítulo 5 Discusión de Resultados

izquierda se muestran los espectros de XPS de la región de $\text{In } 3d_{5/2}$ a un ángulo de escape de 85° . Es claro que para ambas muestras recocidas, el comportamiento teórico generado (línea) que reproduce la dependencia angular experimental de la componente de In-O (puntos) es aquel en el cual se considera que la señal de In-O proviene de la capa de TiO_2 . Cuando se considera que la señal de galio proviene de la interfaz óxido-semiconductor o de la capa de ZrO_2 , el comportamiento teórico no es consistente con los datos experimentales.

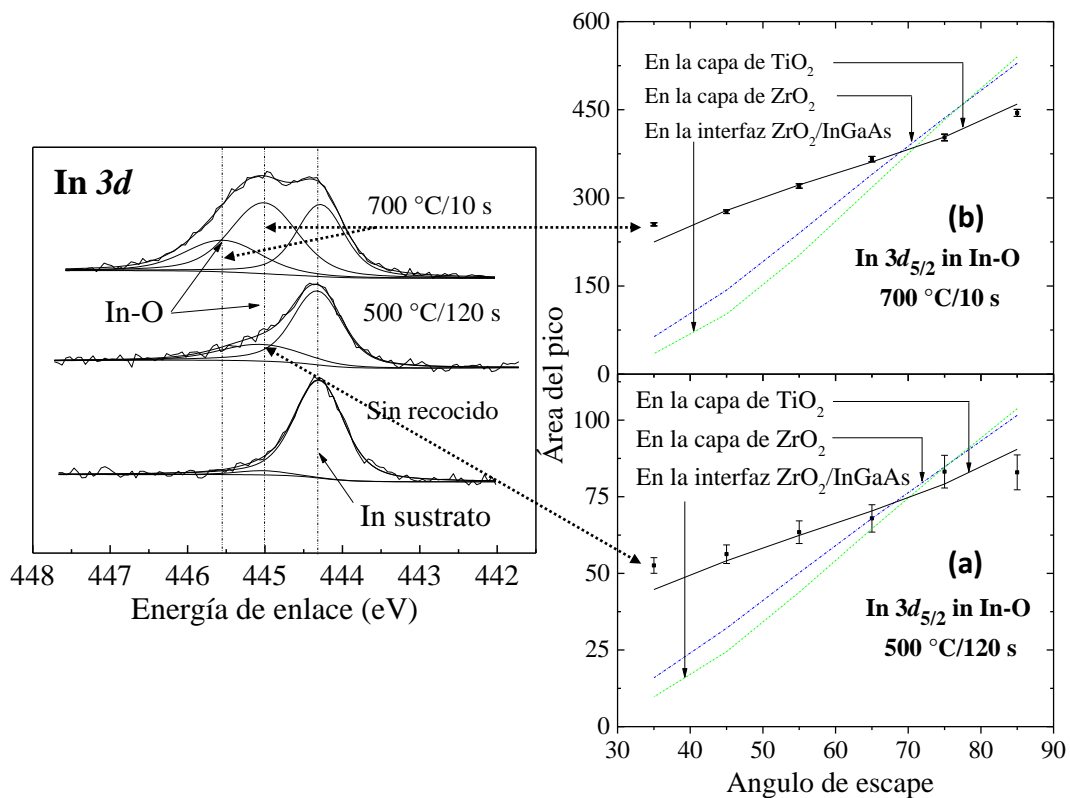


Figura 5.3 Área del pico en función del ángulo de escape para la componente de In-O. Además se comparan diferentes escenarios para la distribución de átomos de indio en la estructura MOS.

A partir de la dependencia angular, se observa una clara evidencia de difusión de átomos de indio hacia la capa de TiO_2 como consecuencia de los tratamientos térmicos. Aunque en los espectros de ARXPS se había observado este fenómeno, no es hasta ahora que efectivamente se corrobora haciendo uso de su dependencia angular. Para el caso de la muestra recocida a 700°C , donde existen dos componentes asociadas a enlaces In-O, el análisis de sus dependencias angulares mostró que ambas componentes comparten una profundidad de distribución similar. Por lo tanto, la dependencia angular experimental mostrada en la Figura 5.3b representa la suma de ambas componentes químicas. Puesto

Capítulo 5 Discusión de Resultados

que la estructura de la muestra ha sido calculada, es posible cuantificar la cantidad de material difundido en función de las curvas teóricas generadas para la distribución de indio a través de la estructura MOS. Para el caso de la muestra recocida a 500 °C, el comportamiento teórico generado fue consistente con 0.02 ML. Para la muestra recocida a 700 °C, aproximadamente 0.26 ML fueron consistentes con los datos experimentales. En ambos casos, la señal de In-O proviene de la capa de TiO₂.

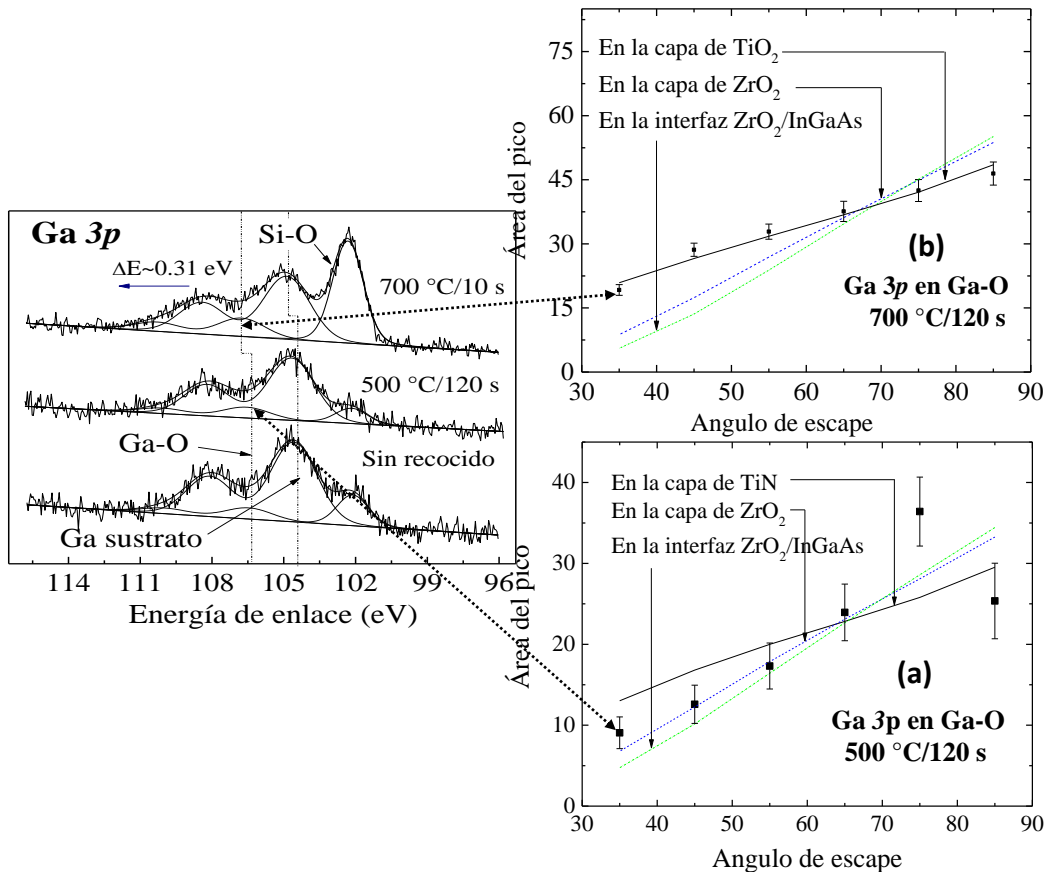


Figura 5.4 Área del pico en función del ángulo de escape para la componente de Ga-O. Además se comparan diferentes escenarios (líneas) para la distribución de galio en la estructura MOS.

Para el caso de la componente de Ga-O, la Figura 5.4 muestra una comparación entre su dependencia angular experimental y diferentes escenarios para su distribución. Para el caso de la muestra recocida a 500 °C, los escenarios para la distribución de galio en la estructura MOS resultaron ser muy cercanos, Figura 5.4a. Por lo que no es posible asociar una profundidad de distribución debido a esta ambigüedad. En la literatura existen reportes donde se menciona que a 500 °C existe difusión de galio. En nuestro caso y debido a la dispersión en la dependencia angular no es posible asegurarlo. A diferencia de la componente de In-O (donde el espectro de In 3d_{5/2} refleja el fenómeno

Capítulo 5 Discusión de Resultados

de difusión (Figura 5.2)), la señal de Ga 3p no muestra evidencia de que la señal de Ga-O provenga de una región cercana a la superficie. En un caso hipotético donde pensáramos que existe difusión de átomos de galio hacia la capa de ZrO₂ o incluso hasta la capa de TiN en la muestra recocida a 500 °C, la contribución de esta componente en cada capa sería de 0.29 ML y 0.06 ML, respectivamente. Para el caso de la muestra recocida a 700 °C/10 s, el fenómeno de difusión de Ga fue claramente observado a partir de su dependencia angular. La Figura 5.4b muestra que el escenario que mejor reproduce su dependencia angular experimental es aquel en el cual se considera que la señal de Ga-O proviene de la capa de TiO₂. Por lo tanto, para este escenario ~ 0.12 ML de Ga-O son consistentes con los datos experimentales.

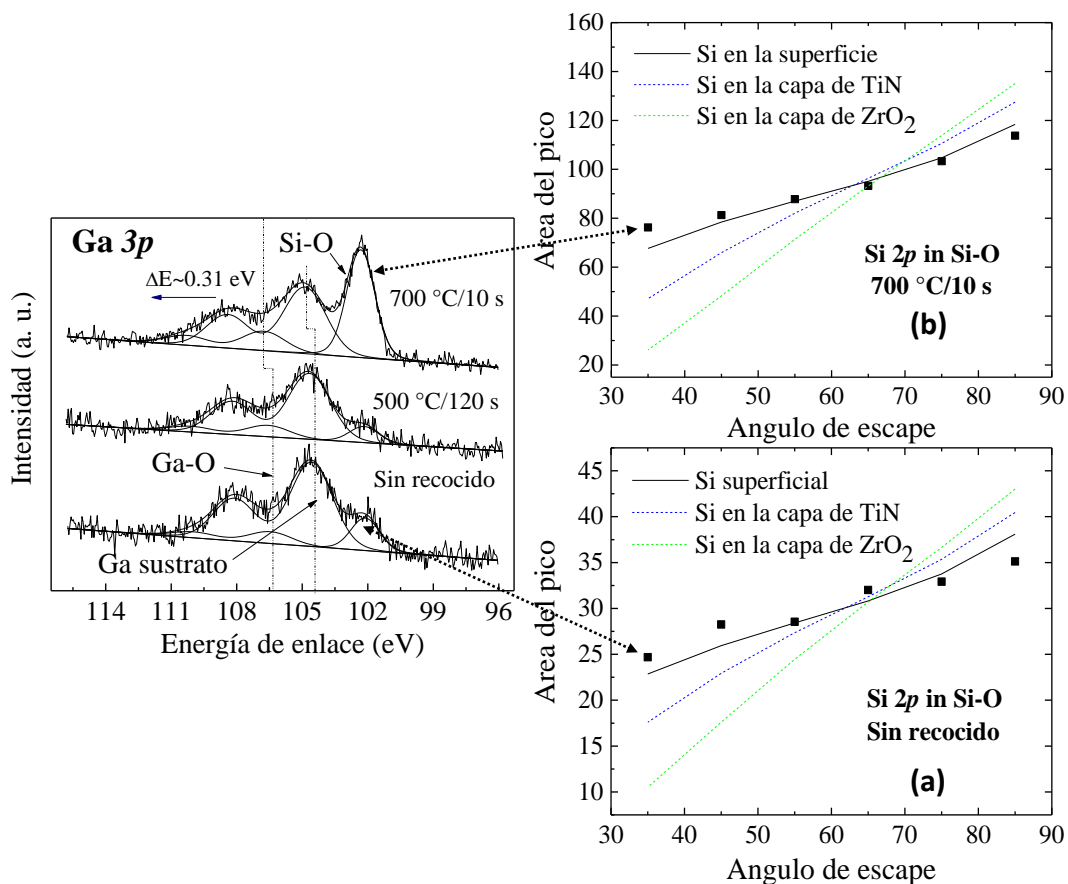


Figura 5.5 Área del pico en función del ángulo de escape para la componente de Si-O. Además se comparan diferentes escenarios (líneas) para la distribución de átomos de silicio en la estructura MOS.

Con el fin de mostrar que efectivamente la señal de silicio observada en la región cercana del Ga 3p proviene de la superficie de la muestra, la Figura 5.5 muestra el área del pico en función del ángulo de escape para la componente de Si-O de las muestras sin recocido y con recocido a 700 °C. La muestra recocida a 500 °C/120 s refleja un comportamiento

Capítulo 5 Discusión de Resultados

similar. Además, se comparan diferentes escenarios para su distribución en función de la profundidad. Como se observa en las Figura 5.5 a-b, el escenario que mejor reproduce la dependencia angular experimental en ambos casos es aquel en el cual se considera que la señal de silicio proviene de la superficie. Para los casos donde se considera que la señal de silicio proviene de la capa de ZrO_2 o de la capa de TiN, el modelo no es consistente con los datos experimentales. Los resultados muestran que ~ 0.16 ML de SiO_2 son consistentes con los datos experimentales para la muestra sin recocido, ~ 0.09 ML para la muestra recocida a $500\text{ }^\circ\text{C}/120\text{ s}$ y ~ 0.79 ML para la muestra recocida a $700\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ s}$. Como vemos, la cantidad de material cuantificada es consistente con la altura de los picos de Si-O, donde la mayor cantidad se observa en la muestra recocida a $700\text{ }^\circ\text{C}$.

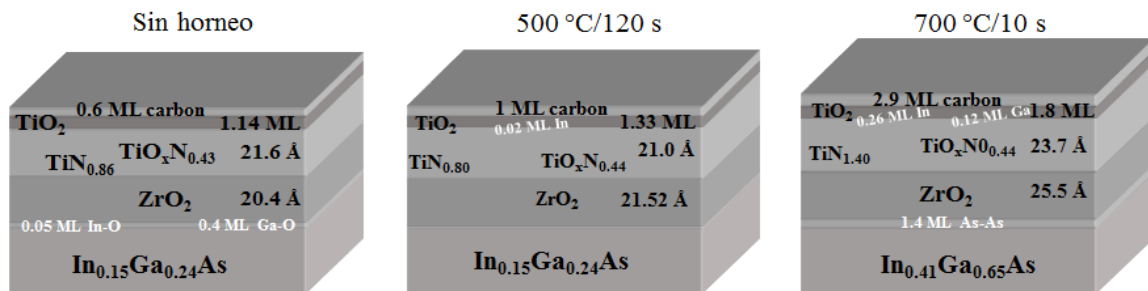


Figura 5.6 Estructuras obtenidas para cada una de las muestras. El espesor, composición y distribución elemental se presenta en función del recocido.

La Figura 5.6 muestra un resumen del espesor y composición obtenido para cada capa. Los resultados reflejan un ligero aumento en el espesor de la capa de óxido de zirconio. Es de esperar que conforme aumenta la temperatura de recocido el dieléctrico tienda a cristalizarse, lo cual lleva a que la película tienda a ser más densa y por lo tanto que el espesor disminuya. Entonces el aumento del espesor no podría ser explicado por cambios estructurales dentro de la película dieléctrica por sí misma. En vez de esto, este cambio puede ser consecuencia de la evolución de la capa interfaz o probablemente por la incorporación de los elementos del sustrato a la película dieléctrica. Esta última suposición no se descarta en este análisis, sin embargo la señal de indio y galio en la superficie de la muestra enmascara la señal de fotoemisión de estos átomos en la interfaz y en el dieléctrico. Para el caso de la capa de nitruro de TiN, se observa también un ligero aumento en el espesor, además de un cambio en su composición. Este cambio

Capítulo 5 Discusión de Resultados

puede ser asociado a la incorporación de oxígeno en esa capa. Finalmente se esquematiza con letras blancas la cantidad y distribución para las componentes de In-O y Ga-O en las tres muestras. Cabe señalar que aunque en la Figura 5.3 y Figura 5.4 se encontró una profundidad distribución para las componentes de In-O y Ga-O, no se excluye la posibilidad de que existan átomos de indio y galio incorporados en la capa dieléctrica. Esta posibilidad surge porque si existieran átomos de indio y galio en el dieléctrico (o en la interfaz), su señal de XPS sería enmascarada por la señal que surge de átomos más cercanos a la superficie.

Con el fin de comparar los resultados obtenidos por ARXPS, la Figura 5.7 muestra una imagen TEM de la muestra recocida a 700 °C/10 s. Como se observa, el espesor resultante por ARXPS es consistente con el espesor observado en la micrografía TEM. Además, podemos observar que la capa de ZrO₂ permanece amorfa. Esto es importante puesto que la cristalización del dieléctrico lleva a un aumento en la corriente de fuga.

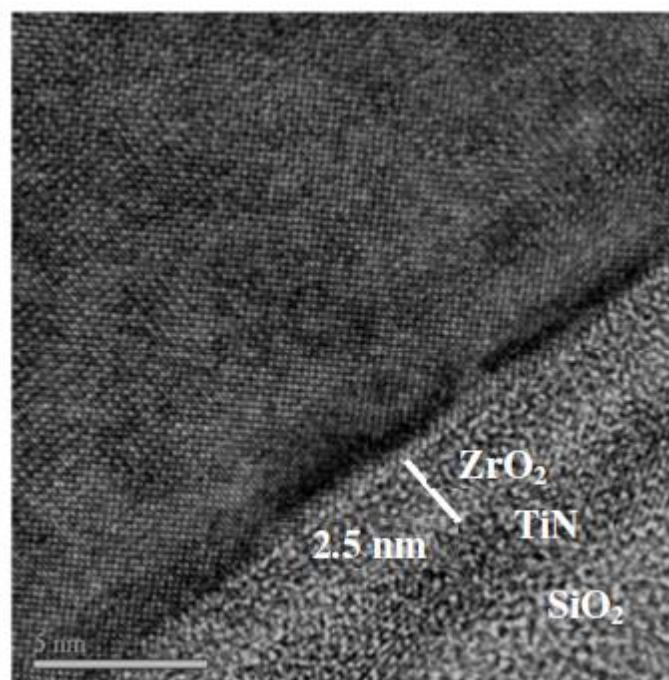


Figura 5.7 Micrografía de la sección transversal de la muestra recocida a 700 °C.

En la literatura existen varios reportes donde se aborda el fenómeno de difusión de los elementos del sustrato como una consecuencia del recocido.¹⁰⁻¹² En algunos casos mediante el uso de XPS y la correlación entre las características eléctricas del dispositivo concluyen que existe difusión de los elementos del sustrato.¹³ *Suri et al.*¹⁴ sugieren la difusión de átomos de galio hacia la superficie del dieléctrico como consecuencia del

Capítulo 5 Discusión de Resultados

recocido a 500 °C. El análisis consistió en estudiar las propiedades de películas de HfO₂ y HfAlO depositadas por ALD sobre sustratos de GaAs. Al comparar los espectros de XPS del Ga 2p_{3/2} (medidos a 90°, 30° y 10°) y correlacionar las propiedades eléctricas entre ambas estructuras concluyeron que el crecimiento de nanoláminas de HfAlO bloquea la difusión de galio hacia la superficie. *Trinh et al.*¹⁵ observaron que el óxido de arsénico se reducen a un nivel por debajo del límite de detección del XPS cuando el recocido se lleva a cabo a 500 °C. Ellos observaron a través de la inspección de los espectros de XPS que átomos de indio y arsénico difunden a la capa de óxido de hafnio conforme la temperatura del recocido aumenta (~550 °C). Como resultado de éste fenómeno las propiedades eléctricas se degradan.

Por otra parte existen reportes donde a través de XPS y técnicas destructivas se concluyen que las especies atómicas del sustrato difunden hacia las capas superiores como consecuencia del recocido.^{16,17,18} *Krylov et al.*¹⁹ sugieren la difusión de átomos de indio como una consecuencia del recocido a 400 °C/30 min en UHV (~10⁻⁸ Torr). Tras un análisis de las propiedades eléctricas, las muestras no revelan cambios significativos. Sin embargo, utilizando ToF-SIMS encuentran que átomos de indio difunden completamente a través del óxido de aluminio y se fijan en la interfaz Ni/Al₂O₃/InGaAs. Para una estructura tipo Au/Ti/Al₂O₃/InGaAs observaron que los átomos de indio penetran hasta la capa de oro. En otro estudio similar, *Krylov et al.*²⁰ evaluaron el fenómeno de difusión de indio en estructuras tipo Al₂O₃/InGaAS bajo diferentes condiciones de atmosfera (vacío, oxígeno (O₂), nitrógeno (N₂) y forming gas (FG)).^c Una comparación entre los espectros de XPS de la región de In 3d_{5/2} muestra que existe formación de In-O cuando FG y N₂ se utilizan como atmosfera para el recocido. Cuando el recocido se realiza en vacío u oxígeno, la señal de XPS asociada a In-O está por debajo del límite de detección del XPS. Los perfiles ToF-SIMS corroboran la difusión de átomos de indio al utilizar FG y N₂ como atmosfera para el recocido. Es de notar que en los experimentos no se observó difusión de arsénico pero si de átomos de galio. *Cabrera et al.*²¹ observaron que después de un recocido en N₂ y FG existe difusión de los elementos del sustrato en estructuras tipo HfO₂/InGaAS. Antes del recocido, es importante notar que se observó óxido de arsénico sobre la superficie del HfO₂, mientras que después de

^c Forming gas: es una mezcla de H₂ (10%) y N₂ (90%).

Capítulo 5 Discusión de Resultados

un recocido a 350 °C, ésta señal fue desorbido de la superficie de HfO₂. Mediante la comparación de los espectros de In 3d_{5/2}, Ga 2p_{3/2} y As 2p_{3/2} medidos a 90° concluyeron que el recocido induce principalmente la difusión de indio a través del dieléctrico hasta la superficie de la muestra. Mediante la técnica de dispersión de iones de baja energía (LEIS) observaron la difusión de átomos de indio a la superficie del dieléctrico. *Kang et al.*²² estudiaron las estructuras tipo HfO₂/Al₂O₃/InGaAs y Al₂O₃/HfO₂//InGaAs y observaron la acumulación de galio en la interface Al₂O₃/HfO₂ después de un recocido a 700 °C por 1 min en ambiente de N₂. Empleando un cañón de iones de Ne⁺ para erosionar la superficie de la muestra y consecutivamente analizar la superficie expuesta por XPS observaron que la capa de alúmina sirve como barrera de difusión para los elementos del sustrato. *Dalapati et al.*,²³ utilizando la espectrometría de dispersión de energía de rayos-X (EDX) y la espectrometría de masas por iones secundarios (ToF-SIMS), mostraron que un dieléctrico del tipo TiAlO sobre GaAs actúa como barrera de difusión para los elementos del sustrato. *An et al.*²⁴ observaron la difusión de átomos de indio durante el depósito del dieléctrico (HfO₂) sobre sustratos de InP. Tras depositar el óxido de hafnio por ALD a diferentes temperaturas de sustrato observaron por XPS y TOF-SIMS que a una temperatura por encima de 250 °C existe difusión de indio hacia la capa de HfO₂. *Dong et al.*²⁵ observaron la difusión de átomos de indio en estructuras HfO₂/InP y Al₂O₃/InP después de un recocido a 400 °C en ultra alto vacío. Mediante la comparación de los espectros de In 3d_{5/2} a ángulos de 80° y 45°, observaron que después del recocido la intensidad del pico asociado a In-O no disminuye en comparación con la intensidad del pico asociado al sustrato. Empleando la técnica de dispersión de iones de baja energía (LEIS) mostraron el fenómeno de difusión de indio hacia el dieléctrico. Es de destacar que no se observó difusión de fósforo después del recocido como en algunos reportes se sugiere. *Dong et al.*²⁶ observaron la difusión de indio en estructuras Al/InP y Hf/InP. Tanto el aluminio como el hafnio metálico fueron evaporados utilizando una fuente de electrones. Al comparar la región de In 3d_{5/2} a ángulos de 80° y 45°, observaron que después de un recocido en UHV a 250 °C la componente de In-O es más prominente a ángulos rasantes. Utilizando la técnica de dispersión de iones de baja energía (LEIS) mostraron que existe difusión de indio a través de estos metales.

El fenómeno de difusión ha sido observado por varios grupos de investigación. Sin embargo, no existen reportes que aborden el problema de la difusión de los elementos

Capítulo 5 Discusión de Resultados

del sustrato de forma cuantitativa. La mayoría de estos reportes basan sus resultados en técnicas destructivas como SIMS o LEIS. En un análisis semicuantitativo, Weiland *et al.*²⁷ reportaron la difusión de átomos de galio y arsénico hacia la superficie del dieléctrico utilizando espectroscopía de fotoelectrones con rayos-X fuertes (HAXPES por sus siglas en inglés). En éste estudio, las muestras fueron recocidas a 400, 500 y 700 °C en una atmosfera de N₂. Mediante la comparación de los espectros de In 3d_{5/2}, As 2p_{3/2}, Ga 2p_{3/2}, O 1s y Al 1s y la creación de un modelo para la incorporación de átomos de galio y arsénico a la capa dieléctrica concluyeron que el galio difunde más que el arsénico hacia el dieléctrico. Además, sus resultados no evidenciaron difusión de indio hacia el dieléctrico.

A diferencia de los estudios reportados en la literatura, en este trabajo de tesis se realiza un estudio cuantitativo del fenómeno de difusión de los elementos del sustrato como consecuencia del recocido utilizando una técnica de análisis *no destructiva*. La cuantificación de la cantidad de indio difundido hacia la superficie permitió calcular un valor aproximado para la energía de activación del indio a través del dieléctrico. Las consideraciones para éste cálculo se discuten en detalle en la sección 5.5.

5.4 Técnicas de análisis complementarias

Con el fin de complementar los resultados obtenidos por ARXPS y corroborar el fenómeno de difusión de los elementos del sustrato hacia la superficie de la muestra se utilizaron técnicas de caracterización complementarias como: espectroscopía de electrones Auger (AES), espectroscopía de energía dispersiva (EDS) y espectrometría de masas de iones secundarios por tiempo de vuelo (TOF-SIMS).

5.4.1 Espectroscopía de electrones Auger (AES)

La Figura 5.8 muestra los perfiles de concentración elemental asociados a las muestras a) sin recocido térmico, b) recocida a 500 °C/120 s y c) recocida a 700 °C/10 s. Los perfiles fueron obtenidos alternando los procesos de erosión y análisis de la muestra por AES. Las condiciones a las cuales se crearon estos perfiles son las siguientes: 1 keV para el cañón de iones de argón (Ar⁺), un ángulo de inclinación de 0° respecto de la posición del cañón de Ar⁺ y la superficie de la muestra, un intervalo de tiempo de erosión de 0.1 min

Capítulo 5 Discusión de Resultados

y un tiempo de relajación después de la erosión de 5 s. Las líneas espectrales medidas fueron O (503 eV), Ti (416 eV), N (375 eV), Zr (146 eV), In (407 eV), Ga (1066 eV) y As (1222 eV). Al inicio los experimentos se realizaron utilizando una energía para el ion de Ar⁺ de 250 eV. Esto con el fin evitar cambios bruscos en el ambiente químico y profundidad de los elementos presentes en la muestra. Sin embargo después de varias horas de análisis de la superficie no fue posible crear los perfiles de profundidad elemental. Posteriormente, se aumentó la energía del cañón de Ar⁺ a 500 eV. Sin embargo, tampoco fue posible obtener los perfiles. Al final se optó por emplear una energía relativamente alta (1 keV) en el cañón de Ar⁺, la cual produjo los perfiles pero con el sacrificio en la resolución en profundidad.

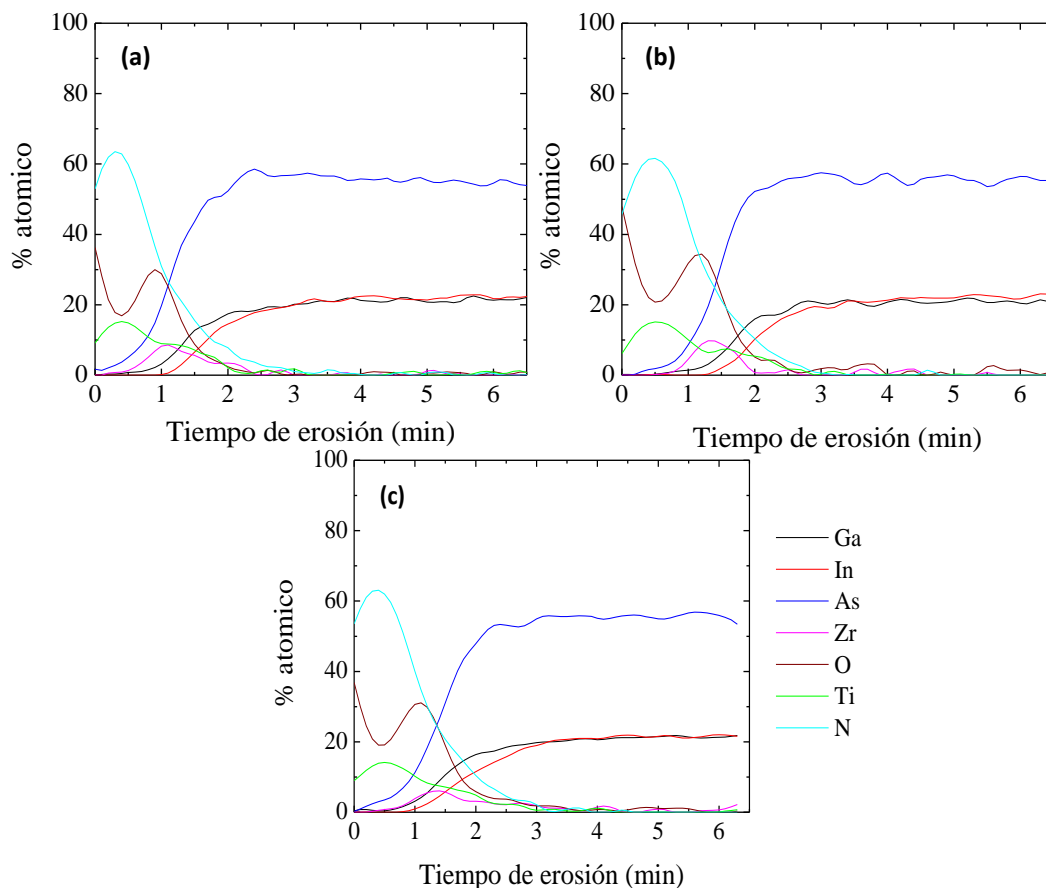


Figura 5.8 Perfiles de profundidad elemental para las muestras de TiN/ZrO₂/InGaAs: a) sin recocido, b) recocidas a 500 °C/120 s y c) recocidas a 700 °C/10 s.

Bajo ciertos estándares, AES puede alcanzar una resolución en profundidad de hasta 1 nm.²⁸ Para alcanzar esta resolución es necesario optimizar las condiciones de análisis con el fin de obtener un proceso de erosión suave en la superficie de la muestra. En nuestro caso, y como se observa en cada uno de los insertos de la Figura 5.8, los perfiles

Capítulo 5 Discusión de Resultados

de profundidad elemental no resultaron ser abruptos. Esto limita la información que se puede obtener en relación a las interfaces y principalmente del fenómeno de difusión de los elementos del sustrato hacia las capas superiores.

El límite de detección atómico de AES está entre 0.1-1 en porcentaje atómico. Por lo que si la cantidad de indio difundido en las muestras con recocido está cerca o por debajo de ese límite de concentración será complicado observar la difusión de los elementos del sustrato utilizando esta técnica. Sin embargo, a partir de los perfiles resultantes es posible extraer información general de las muestras. La señal de oxígeno en las tres muestras forma dos crestas bien definidas. La primera, y como se propuso en el modelo de la Figura 4.11, corresponde a señal de oxígeno en óxido de titanio, mientras que la segunda proviene de la señal de oxígeno en óxido de zirconio. Puesto que se analizó gran parte del sustrato es posible extraer información sobre su composición. De acuerdo a las Figura 5.8a-c, la composición del sustrato ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$) corresponde a $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$. Es de notar que cerca de la interfaz óxido-semiconductor el porcentaje atómico de las especies del sustrato no permanece constante. Esto da una pauta para pensar que en la región cercana a la superficie del sustrato su composición no se conserva. Esta reportado que la composición del sustrato no se conserva bajo ciertos tratamientos de pasivación. Lalit Chauhan *et al.*²⁹ observaron por radiación de sincrotrón que la razón In:Ga disminuye un 33 % cuando la superficie del InGaAs se pasiva con azufre (S). Las muestras fueron sometidas a un recocido de 480 °C. F. S. Aguirre-Tostado *et al.*³⁰ estudiaron la desorción de los óxidos nativos en la superficie del InGaAs por exposición de hidrogeno a 390 °C. Ellos observaron que la estequiometría del InGaAs no se preserva después de este procedimiento. La razón In:Ga resulta ser un 33 % menor a la razón de In:Ga inicial en el sustrato. En la sección 4.2.1 se discute brevemente este fenómeno. A partir de los resultados obtenidos por ARXPS, se encontró que la composición del sustrato es deficiente por un 30.5 % atómico. La explicación a esta deficiencia en la concentración de In y Ga puede estar relacionada directamente con el método utilizado para pasivar la superficie del sustrato. De acuerdo con los resultados obtenidos por Lalit Chauhan y F. S. Aguirre-Tostado, es probable que el tipo de enlace que se forma en la interfaz óxido semiconductor después de la pasivación de la superficie sea la parte responsable de la pérdida de In y Ga en la región cercana a la superficie de la muestra.

5.4.2 Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

Los perfiles de profundidad elemental mostrados en la Figura 5.9 fueron obtenidos por la técnica de espectroscopía de energía dispersiva (EDS) implementada en el microscopio de electrónico de transmisión (TEM). Como se observa en cada uno de los insertos de la Figura 5.9, la resolución atómica que se obtiene por ésta técnica no es suficiente para evidenciar el fenómeno de difusión de los elementos del sustrato hacia las capas superiores. Al igual que en AES, EDX alcanza una resolución atómica de entre 0.1-1 en porcentaje atómico.

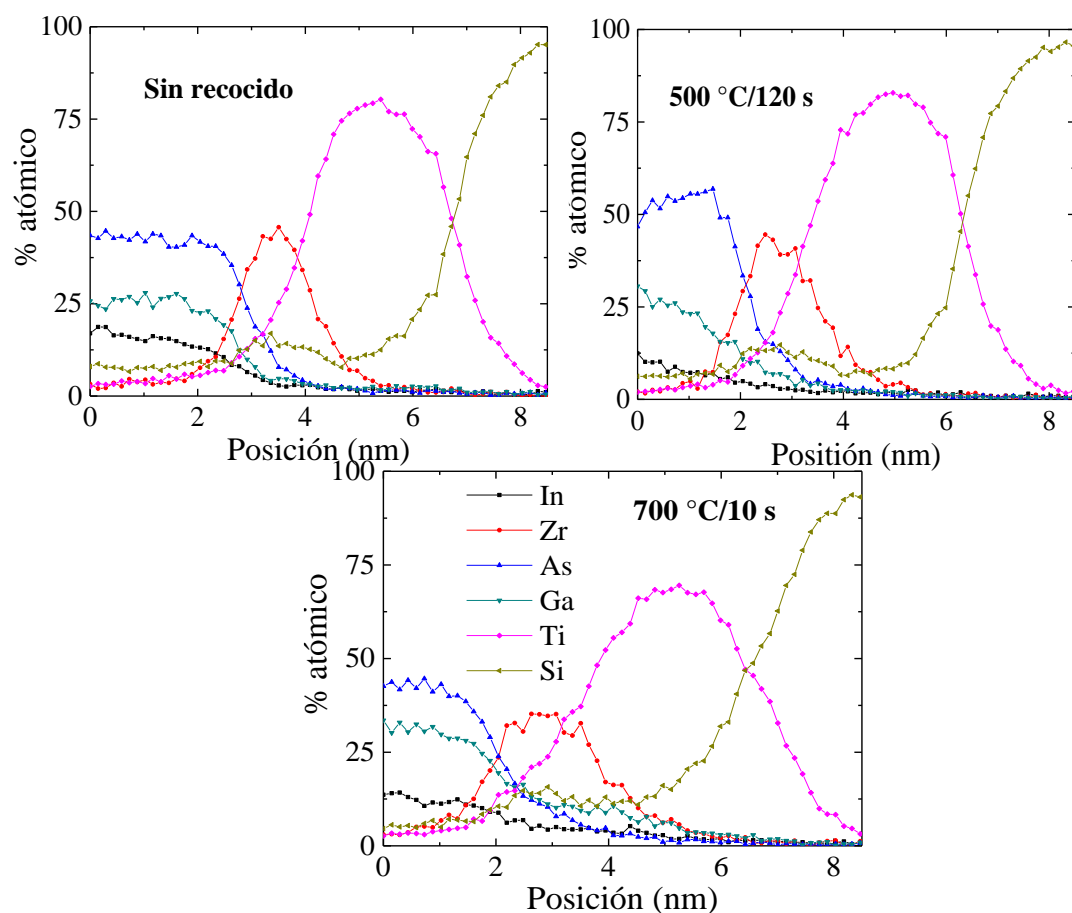


Figura 5.9 Perfiles EDX de las muestras de TiN/ZrO₂/InGaAs (a) Sin recocido, (b) con recocido a 500 °C/120 s y (c) con recocido a 700 °C/10 s.

A partir de los perfiles de profundidad elemental obtenidos por EDS se pueden observar cambios en el espesor de las capas, especialmente de la capa de ZrO₂. Éste incremento es consistente con los resultados observados por ARXPS. El perfil de profundidad del silicio muestra claramente que existen trazas de éste material en la superficie de la muestra. Esto es consistente con los resultados obtenidos por ARXPS.

5.4.3 Espectrometría de masas de iones secundarios por tiempo de vuelo (TOF-SIMS)

Con el fin de evidenciar el fenómeno de difusión de los elementos del sustrato hacia las capas superiores, se optó por realizar espectrometría de masas de iones secundarios por tiempo de vuelo (TOF-SIMS). A diferencia de las técnicas de caracterización mencionadas anteriormente, SIMS alcanza una resolución atómica de $\sim 7 \times 10^7$ átomos/cm², es decir, SIMS alcanza a detectar cantidades de una especie del orden de partes por millón.

Los perfiles TOF-SIMS fueron adquiridos empleando una fuente de análisis de Bi₃⁺ a 25 keV y una fuente de erosión con iones de Cs⁺ en modo negativo a 500 eV. La Figura 5.10 muestra los perfiles de profundidad para los iones de InO⁻, GaO⁻ y AsO⁻ en función de la temperatura de recocido. La razón por la cual se muestran los iones de InO⁻, GaO⁻ y AsO⁻ y no los iones de In⁻, Ga⁻ y As⁻ es porque en SIMS la eficiencia de análisis se mejora cuando el oxígeno forma parte del ion analizado.

La Figura 5.10 muestra claramente que existe difusión de los elementos del sustrato hasta la superficie de la muestra. Esto ratifica los resultados obtenidos por ARXPS, donde a través de una técnica *no destructiva* se evidenció el fenómeno de difusión de los elementos del sustrato hacia capas superiores como consecuencia del recocido. Mediante ARXPS se logró mostrar que átomos de indio y galio difunden hasta la superficie de la muestra. En este caso, TOF-SIMS no solo evidencia la difusión de átomos de indio y galio sino también la difusión de átomos de arsénico. Recordemos que los resultados obtenidos por XPS sólo mostraron componentes químicas asociadas a óxidos de indio y galio, y no de óxido de arsénico (As³⁺ o As⁵⁺). El hecho de que no hayamos observado señal de óxido de arsénico en los espectros de XPS podría deberse a que estos óxidos están por debajo de su límite de detección.

Los perfiles TOF-SIMS de la muestra sin recocido revelan que existe señal de los elementos del sustrato en la superficie de la muestra. Esta señal puede explicarse si se considera que el depósito del polisilicio sobre la superficie del TiN induce la difusión de los elementos del sustrato. La temperatura de depósito de este material está entre 580-650 °C.³¹ Esta temperatura es suficiente para generar el fenómeno de difusión de los elementos del sustrato hacia las capas superiores antes del tratamiento térmico rápido

Capítulo 5 Discusión de Resultados

(RTA). Aunque esta temperatura puede considerarse alta, el efecto que tiene sobre la muestra no se compara con el proceso que se lleva a cabo durante el recocido térmico rápido. La forma en la que actúan sobre la estructura de la muestra es diferente. El recocido térmico rápido actúa de forma *agresiva* sobre la estructura de la muestra en cuestión de segundos induciendo efectos que por un recocido normal no se llevan a cabo.

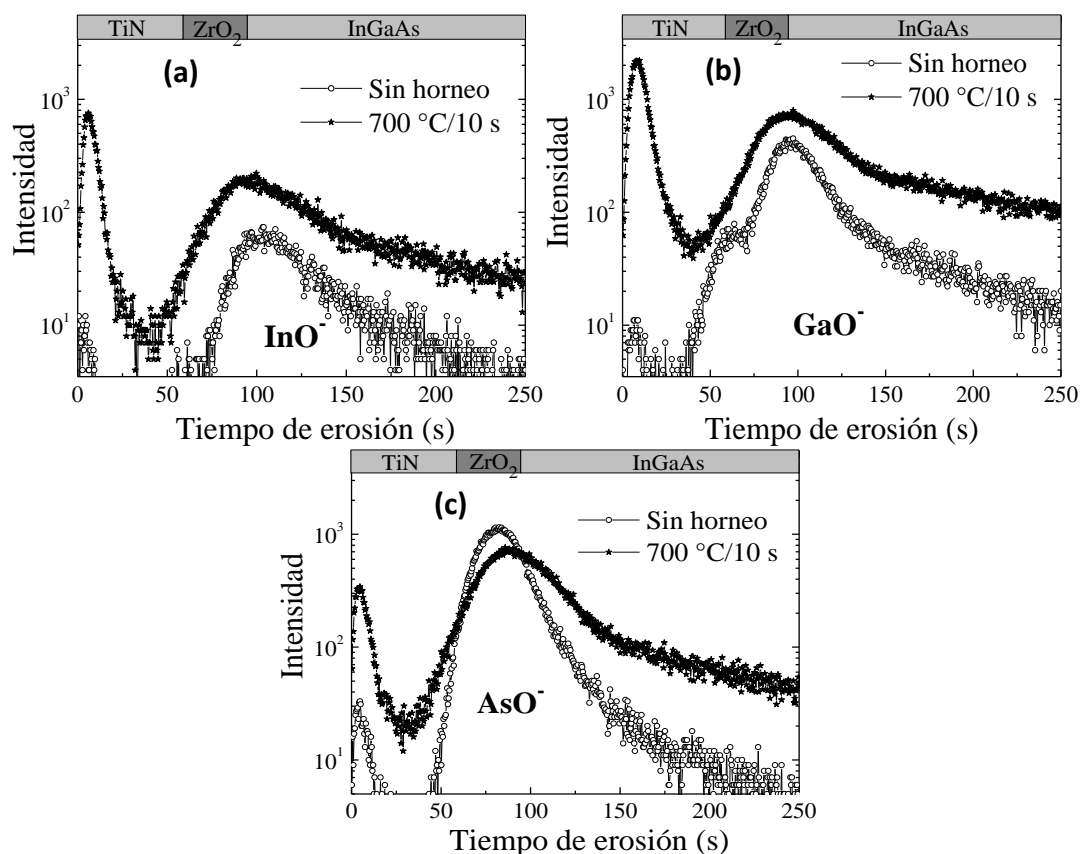


Figura 5.10 Perfiles de profundidad de los iones de (a) InO^- , (b) GaO^- y (c) AsO^- de en función de tiempo de erosión. Además, se comparan los perfiles tanto antes como después del recocido.

Por otra parte, el perfil asociado al ion de GaO^- en la muestra sin recocido muestra un cambio de pendiente en ~ 65 s. Este hombro en la señal de GaO^- es indicativo de acumulación de átomos de galio en la interfaz metal/óxido. Para después del recocido, claramente la intensidad de las señales de InO^- , GaO^- y AsO^- incrementa en la región cercana a la superficie de la muestra. Esto complementa y ratifica los resultados obtenidos por ARXPS sobre la difusión de los elementos del sustrato hacia la superficie de la muestra. Además, se puede observar que entre 90-110 s existe un máximo para todos los perfiles (tanto antes como después del recocido). Esta cresta puede ser

Capítulo 5 Discusión de Resultados

asociada a la presencia de óxidos nativos en la interfaz óxido semiconductor. Es importante aclarar que la razón por la cual las señales de InO^- , GaO^- y AsO^- disminuyen (conforme el tiempo de erosión aumenta) se debe a que dentro del sustrato no hay átomos de oxígeno y, por lo tanto, la eficiencia de análisis de los iones tiende a ser menor. Si se grafican los iones de In^- , Ga^- y As^- observaríamos que conforme aumenta el tiempo de erosión dentro del sustrato la señal permanece constante. Sin embargo, el hecho de utilizar iones que contengan oxígeno mejora eficiencia de análisis, y por lo tanto, la información que se puede extraer de los perfiles.

5.5 Energía de activación para el transporte de indio en ZrO_2

Como se mostró en la Figura 5.3, el método de escenarios permitió encontrar una distribución para los átomos de indio asociados a la señal de In-O. Puesto que para cada tratamiento térmico se cuantificó la cantidad de indio difundido hacia la capa de TiO_2 , es posible calcular un valor aproximado para la energía de activación del indio a través del dieléctrico. El cálculo para la energía de activación sólo será enfocado al fenómeno de difusión de indio a través del dieléctrico, ya que para el caso del galio no fue posible cuantificar la cantidad de galio difundido a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Empezaremos el análisis haciendo uso de un modelo sencillo pero representativo del fenómeno de difusión. Para su validez, se tomarán ciertas consideraciones que discutiremos a continuación. En la Figura 5.11 se muestra un modelo del fenómeno de difusión en estado estacionario. Esto permite considerar un gradiente de concentración lineal, donde se origina un flujo irreversible de materia desde altas a bajas concentraciones. Es importante destacar que el proceso de difusión de indio a la capa de TiO_2 no modifica significativamente la concentración de indio móvil en el sustrato. Para calcular el flujo, es necesario considerar que los átomos de indio se fijan cuando alcanzan la capa de TiO_2 , es decir, quedan inmóviles. Por lo tanto, la concentración de indio móvil en la capa de Ti es cero, y el gradiente de concentración de indio en el dieléctrico es de la forma $-C/d$. En este caso, C es la concentración de indio libre (móvil) en la interfaz óxido-semiconductor y d es el espesor de la capa dieléctrica.

Capítulo 5 Discusión de Resultados

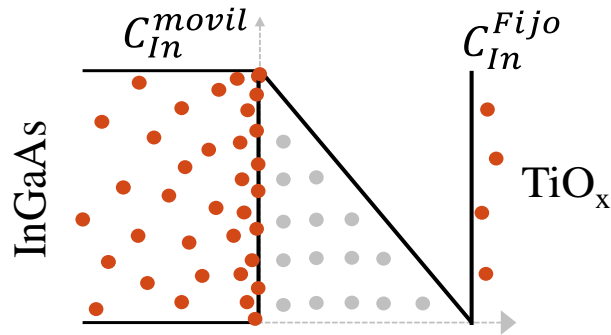


Figura 5.11 Diagrama representativo del gradiente de difusión en estado estacionario. Los círculos rojos representan la concentración de impurezas libres (indio) en el sustrato, mientras que del lado derecho los círculos rojos representan impurezas de indio fijas en la capa de TiO_2 .

A partir de la primera ley de Fick y despreciando los efectos transitorios,^d el flujo se define como:

$$J = D \frac{C}{d}, \quad (5.2)$$

Donde D es el coeficiente de difusión. Ya que el fenómeno de difusión es un fenómeno térmicamente activado, tanto D como C dependen de la temperatura. Por lo tanto, la ecuación (5.2) puede ser reescrita de la siguiente forma:

$$J = D_0 \text{Exp}(-E_A / kT) \frac{C_0 \text{Exp}(-E_C / kT)}{d}. \quad (5.3)$$

Donde E_A es la energía de activación para el transporte de indio a través del dieléctrico, E_C es la energía de activación que gobierna la concentración de indio móvil en la interfaz óxido-semiconductor, k es la constante de Boltzmann y T la temperatura de recocido. Es importante distinguir entre ambas energías de activación ya que E_C representa la energía necesaria para la creación y movimiento de un defecto (i.e., In intersticial), mientras que E_A representa la energía necesaria para mover ese defecto a través de la capa de zirconia. Si consideramos que el fenómeno de difusión está limitado por estas dos energías, entonces la energía de activación total es de la forma:

^d Los transientes son aquellos fenómenos donde el gradiente de concentración en ambos lados del sistema no es constante.

Capítulo 5 Discusión de Resultados

$$E_T = E_A + E_C. \quad (5.4)$$

Para calcular la energía de activación total (ecuación (5.4)) que describe la diferencia en el transporte de masa entre ambas temperaturas, es necesario considerar que el mecanismo que gobierna el fenómeno de difusión de indio a través del dieléctrico es el mismo para ambas temperaturas (500 °C y 700 °C). Por lo tanto, el cociente J_1/J_2 que hay a $T_1 = 773 K$ y $T_2 = 973 K$ es de la forma:

$$\frac{J_{773}}{J_{973}} = e^{\frac{E_a}{k} \left(\frac{1}{773} - \frac{1}{973} \right) - \frac{E_c}{k} \left(\frac{1}{773} - \frac{1}{973} \right)}, \quad (5.5)$$

Para ser consistente con las unidades, la temperatura de recocido es utilizada en Kelvin. Resolviendo la ecuación (5.5) para E_A , tenemos que:

$$E_A = \frac{752129}{200} k \ln \left(\frac{J_{973}}{J_{773}} \right) - E_c. \quad (5.6)$$

Como se observa en la ecuación (5.6), para calcular E_A es necesario conocer el flujo de materia para cada temperatura y la energía de activación necesaria para la creación de indio móvil en la interfaz óxido semiconductor. El flujo (J) se define como la cantidad de materia que atraviesa un cuerpo por unidad de tiempo y por unidad de área, es decir, $J = c/t$. A partir de los resultados experimentales, es posible calcular J de la manera siguiente:

$$J_{773} = \frac{0.02 \text{ ML}}{120 \text{ s}} = 1.666 \times 10^{-4} \text{ ML / s}, \quad (5.7)$$
$$J_{973} = \frac{0.26 \text{ ML}}{10 \text{ s}} = 0.026 \text{ ML / s}.$$

Utilizando los valores de J_{773} y J_{973} en la ecuación (5.6), obtenemos que E_A resulta ser:

$$E_A = 1.63 \text{ eV} - E_C \quad (5.8)$$

Si comparamos la ecuación (5.8) con la ecuación (5.4), observamos que el primer término de la ecuación (5.8) corresponde a la energía de activación total que gobierna el fenómeno de difusión, es decir, $E_T = 1.63 \text{ eV}$.

Capítulo 5 Discusión de Resultados

Para terminar con el cálculo de E_A sólo falta conocer la energía de activación que gobierna la concentración de indio móvil en la interfaz óxido/semiconductor. Para esto, es necesario considerar que la concentración de indio móvil en la interfaz óxido-semiconductor es afectada por dos procesos activados térmicamente. El primero referido a la formación de indio móvil y el segundo referido a su transporte a través del sustrato. Cada uno de estos procesos tiene asociada una energía de activación. Si definimos a E_G como la energía de activación necesaria para la formación de un defecto en el sustrato (intersticio o vacancia) y a E_S como la energía de activación necesaria para su transporte dentro del sustrato, entonces la energía de activación que gobierna la concentración de indio móvil en la interfaz resulta ser $E_C = E_G + E_S$.

Tabla 5.1 Energía de activación necesaria para llevar un átomo de In o Ga desde la posición de la red cristalina a una posición intersticial dejando atrás una vacancia.

Impureza	E_G (eV)
In	0.4403
Ga	0.8493

Para calcular E_C fue necesario simular el proceso de difusión de indio en un cristal de InGaAs utilizando teoría funcional de la densidad (DFT).^e Los resultados muestran que la energía de formación (E_G) es de ~ 0.44 eV. Este valor representa la energía necesaria para llevar un átomo de indio de un sitio de la red a una posición intersticial. Como comparativo, podemos observar que es más fácil crear defectos de indio en el sustrato que de galio puesto que la energía de formación es casi la mitad, Tabla 5.1.

Para su transporte dentro del sustrato, la Tabla 5.2 resume los valores calculados para impurezas móviles dentro del InGaAs. Como comparativo, podemos observar que el mecanismo de difusión por vacancia requiere vencer una barrera de energía mayor en comparación del mecanismo de difusión por intersticios. Entonces, y de acuerdo a los cálculos obtenidos por DFT, el mecanismo de difusión por vacancias dentro del sustrato queda descartado. Así, el mecanismo que domina el transporte de indio dentro del

^e Los cálculos de DFT para simular el proceso de difusión de indio en InGaAs son resultado de la colaboración con el Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Texas A&M en College Station. Los experimentos fueron realizados por el estudiante T. Duong y el Dr. R. Arroyave.

Capítulo 5 Discusión de Resultados

sustrato es la difusión por intersticios el cual tiene una energía de activación $E_S = 0.21$ eV.³² Considerando que $E_G = 0.44$ eV y $E_S = 0.21$ eV, entonces la energía de activación que gobierna la concentración de indio móvil en la interfaz óxido-semiconductor es $E_C \cong 0.65$ eV.

Por lo tanto, la energía de activación del indio a través del ZrO_2 , retomando la ecuación (5.8), es $E_A \cong 1.63$ eV $- 0.65$ eV = 0.97 eV. Es importante destacar que para calcular la energía de activación de indio a través del dieléctrico fue indispensable conocer la cantidad de material difundido en cada temperatura de recocido. De aquí la importancia en realizar estudios cuantitativos que permitan evaluar aspectos que repercuten directamente en la estructura de la película.

Tabla 5.2 Energía de activación (E_S) para impurezas móviles en un sustrato de InGaAs.

Mecanismo	Impureza	E_S (eV)
Intersticio	In	0.2185
	Ga	0.3095
Vacancia	In	2.8056
	Ga	1.9715

Es importante destacar que los valores particulares de la energía de activación son característicos de los mecanismos de difusión. Es útil recordar que dentro del sólido pueden tener lugar varios mecanismos de difusión simultáneamente, y que cada mecanismo tiene una energía de activación característica. El hecho de que una energía de activación sea representativa de los datos experimentales significa simplemente que existe un mecanismo de difusión dominante.

En estudios previos,^{32, 33} se analizaron estructuras tipo TiN/ Al_2O_3 /InGaAs y TiN/ HfO_2 /InGaAs mediante XPS con resolución angular. Para ambas estructura se observó el fenómeno de difusión de indio y se cuantificó la cantidad de material difundido a través del dieléctrico con temperaturas de recocido iguales a las descritas en este trabajo. Para el caso donde el dieléctrico fue alúmina, la cantidad de indio

Capítulo 5 Discusión de Resultados

difundido a 500 °C/120 s fue de aproximadamente 0.16 ML, mientras que para la muestra recocida a 700 °C/10 s la cantidad de indio difundido fue de ~0.73 ML. Para el caso donde el dieléctrico fue óxido de hafnio, la cantidad de indio difundido en la muestra recocida a 500 °C/120 s fue de ~ 0.02 ML, mientras que para la muestra recocida a 700 °C/ 10 s la cantidad resultante fue de ~ 0.16 ML. A través de un estudio similar al desarrollado en este trabajo, se calculó la energía de activación para la difusión de indio a través del Al₂O₃ y HfO₂. Los valores resultaron ser de ~ 0.63 eV y ~ 0.78 eV, respectivamente. Es de notar que las tres energías de activación encontradas para la difusión de indio a través de los diferentes dieléctricos (Al₂O₃, HfO₂ y ZrO₂) fueron muy similares, lo que sugiere que el mecanismo que domina el fenómeno de difusión a través de dieléctricos podría ser el mismo, Tabla 5.3.

Tabla 5.3 Energía de activación para diferentes materiales dieléctricos de alta k. Estos valores fueron calculados en función de la cantidad de indio difundido a la superficie.

Dieléctrico	Impureza	E _A (eV)
Al ₂ O ₃	In	0.63
HfO ₂	In	0.78
ZrO ₂	In	0.97

Con el fin de conocer el mecanismo que gobierna la difusión de indio a través del Al₂O₃ y HfO₂, en las Ref. 32 y 33, se realizaron cálculos por DFT para encontrar un valor de la energía de activación. Estos cálculos consideran que no existen defectos iónicos y que la difusión ocurre a través del transporte de impurezas (In, Ga) neutras desde un sitio intersticial a otro. Los resultados encontrados para la energía de activación son mucho mayores a los mostrados en la Tabla 5.3. Para el caso del Al₂O₃, la energía de activación E_A resultó ser de ~ 12.69 eV, mientras que para el HfO₂ la energía de energía resultó ser de ~ 2.73 eV. Estos valores encontrados para la energía de activación de indio en ambos dieléctricos hace imposible que el mecanismo de difusión ocurra, puesto que requieren una energía de activación muy grande, especialmente para el caso del indio a través de la alúmina. Una de las causas por las que la energía de activación en ambos dieléctricos

Capítulo 5 Discusión de Resultados

resultó con valores grandes podría ser el hecho de que en la simulación se consideraron impurezas neutras. Si comparamos el radio atómico r_A de un átomo de indio con su radio iónico r_i , observaremos que r_i es 1.8 veces menor que r_A . En otras palabras, r_A para un átomo de indio eléctricamente neutro es de 166 pm, mientras que para un ión de indio (In^{3+}) $r_i = 92$ pm. Esto podría ser la razón por la cual por DFT se obtuvieron valores muy grandes para las energías de activación.

Existen reportes donde se aborda el fenómeno de difusión. Algunos de los autores proponen modelos para explicar este fenómeno, sin embargo, ninguno de ellos da una evidencia clara sobre el mecanismo que gobierna la difusión de indio a través del dieléctrico.

Cabrera en su reporte²¹ sugiere que la descomposición de los óxidos nativos es la fuente para que átomos de indio difundan a través de la capa dieléctrica. Primero, la muestra sin recocido revela una gran concentración de átomos de As en la superficie del HfO_2 en forma de óxido de arsénico (As-O). Debido a la difusión de arsénico durante el depósito del dieléctrico, la capa interfaz contiene menos óxido de arsénico que el óxido nativo original debido a la pérdida de oxígeno durante el proceso de ALD.³⁴ Tal agotamiento de átomos de arsénico resulta en una capa interfaz relativamente rica en átomos de In y Ga. Durante el recocido en N_2 , el arsénico superficial se descompone, al mismo tiempo, átomos de In y Ga desde la capa interfaz migran hacia la superficie a través de la capa de HfO_2 .

Weiland *et al.*²⁷ sugieren un modelo para explicar el fenómeno de difusión de Ga y As en estructuras tipo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InGaAs}$. Durante el depósito del dieléctrico, se forma en la interfaz óxido-semiconductor una capa rica en óxido de arsénico y óxido de galio. Esto es evidenciado por la presencia de enlaces Ga-O y As-O en los espectros de XPS. Después del recocido entre 400 y 500 °C, el espesor de la interfaz incrementa, así como los enlaces Ga-O. En este punto, algunos átomos de As y Ga pueden difundir. Sin embargo, el recocido a 700 °C causa aún más la difusión de átomos de Ga hacia la capa de Al_2O_3 , mientras el espesor de la capa interfaz permanece constante.

An *et al.*²⁴ estudian el efecto de la temperatura del sustrato durante el crecimiento del HfO_2 por ALD sobre sustratos de InP. Ellos sugieren que la descomposición de la capa interfaz conforme el depósito del dieléctrico por ALD avanza promueve la creación de átomos de indio móviles y su difusión hacia la superficie del HfO_2 formando

Capítulo 5 Discusión de Resultados

especialmente enlaces In-O. Ellos mencionan que la energía de enlace que tiene el In-O (82.8 kcal/mol) en comparación con el P-O (191 kcal/mol) es menor y, por lo tanto, el óxido de indio se descompone y tiende a difundir más fácilmente. Los defectos y las vacancias en el dieléctrico probablemente proveen caminos de difusión con bajas barreras de energía. *Kang et al.*²² sugieren que el horneado induce la descomposición de los óxidos nativos y su subsecuente difusión hacia las capas superiores.

La mayoría de los reportes sugieren mediante análisis cualitativos que el recocido induce la descomposición de los óxidos nativos localizados en la interfaz y su subsecuente difusión hacia las capas superiores. Hasta este momento, el mecanismo que gobierna el fenómeno de difusión de los elementos del sustrato a través del dieléctrico es un problema abierto que merece ser comprendido a detalle para evitar posibles mecanismos de falla en la estructura MOS.

En este trabajo, se calcula un valor aproximado para la energía de activación del indio a través de la capa dieléctrica. Esta estimación se realiza suponiendo que los átomos de indio alcanzan la capa de TiO₂ se fijan como consecuencia probablemente del exceso de aniones en esa capa. El valor para la energía de activación resultó ser muy parecido a aquellos valores obtenidos para cuando átomos de indio difunden a través del HfO₂ y Al₂O₃. A diferencia de lo reportando en la literatura, en este trabajo se sugiere que el tratamiento térmico induce la creación de indio y galio móvil en el sustrato y que estos son la fuente principal. Esto es confirmado por la siguiente observación: aunque hay mayor cantidad de Ga-O (0.4 ML) que In-O (0.05 ML) en la interfaz óxido semiconductor para la muestra sin tratamiento térmico, la cantidad de átomos de In⁺ que difunde hacia la capa de TiO₂ es mayor para la muestra recocida a 700 °C (~0.26 ML de In-O). La mayor disponibilidad de átomos de indio libres se debe a la baja energía de activación para la creación y movilidad de átomos de indio en la superficie (en comparación con el galio). Por lo tanto, es importante notar que existe una fuerte dependencia de la temperatura de recocido con la movilidad de las especies atómicas del sustrato. De hecho, se ha observado que el indio tiende a difundir durante el depósito del dieléctrico por ALD.²⁴ Esto es un punto importante ya que la temperatura de ALD determina la estructura final y las propiedades eléctricas del dieléctrico.

5.6 Referencias

-
- ¹ F. Roozeboom (1996), *“Advanced in Rapid Thermal and Integrated Processing”* USA: Klumer academic publisher.
 - ² S. J. Pearton, C. R. Abernathy, and F. Ren (1996), *“Topics in Growth and Device Processing of III-V Semiconductors”* USA: World scientific publishing.
 - ³ C. L. Hinkle, E. M. Vogel, P. D. Ye, R. M. Wallace, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci* 15, (2011) 188–207.
 - ⁴ G. P. Schwartz, W. A. Sunder, J. E. Griffiths and G. J. Gualtieri, *Thin Solid Films* 94, (1982) 205-212.
 - ⁵ C. L. Hinkle, M. Milojevic, B. Brennan, A. M. Sonnet, F. S. Aguirre-Tostado, G. J. Hughes, E. M. Vogel, and R. M. Wallace, *Appl. Phys. Lett.* 94, 162101 (2009).
 - ⁶ G Hollinger, R. Skheytaabbani, M. Gendry, *Phys. Rev. B* 49, (1994) 11159.
 - ⁷ C. L. Hinkle, A. M. Sonnet, E. M. Vogel, S. McDonnell, G. J. Hughes, M. Milojevic, B. Lee, F. S. Aguirre-Tostado, K. J. Choi, H. C. Kim, J. Kim, and R. M. Wallace, *Appl. Phys. Lett.* 92, 071901 (2008).
 - ⁸ Rahul Suri, Bongmook Lee, Daniel J. Lichtenwalner, Nivedita Bismas, and Veena Misra, *Appl. Phys. Lett.* 93, 193504 (2008).
 - ⁹ T. Das, C. Mahata, C. K. Maiti, G. Sutradhar, and P. K. Bose, *Appl. Phys.* 98, 022901 (2011).
 - ¹⁰ R. Winter, I. Krylov, J. Ahn, P. C. McIntyre, and M. Eizenberg, *Appl. Phys. Lett.* 104, 202103 (2014).
 - ¹¹ Chee-Hong An, Young-Chul Byun, Myung Soo Lee, and Hyoungsub Kim, *J. Electrochem. Soc.* 158 (12), G242-G245 (2011).
 - ¹² Liwang Ye, and Theodosia Gougousi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, (2013) 8081-8087.
 - ¹³ G. K. Dalapati, Y. Tong, W. Y. Loh, H. K. Mun, and B. J Cho, *IEEE Trans. Electron Devices* 54, 8, (2007).

Capítulo 5 Discusión de Resultados

- ¹⁴ R. Suri, B. Lee, D. J. Linchtenwalner, N. Biswas, and V. Misra, *Appl. Phys. Lett.* 93, 193504 (2008).
- ¹⁵ H.-D. Trinh, Y.-C. Lin, H.-C. Wang, C.-H. Chang, K. Kakushima, H. Iwai, T. Kawanago, Y.-G. Lin, C.-M. Chen, Y.-Y. Wong, G.-N. Huang, M. Hudait, and E. Y. Chang, *Appl. Phys. Express* 5, 021104 (2012).
- ¹⁶ Y. S. Kang, C. Y. Kim, M. H. Cho, K. B. Chung, C. H. An, H. Kim, H. J. Lee, C. S. Kim, and T. G. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 97, 172108 (2008).
- ¹⁷ C. H. Sn, Y. C. Byun, M. S. Lee, and H. Kim, *J. Electrochem. Soc.* 158 (12), G242-G245 (2011).
- ¹⁸ P. T. Chen, Y. Sun, E. Kim, P. C. McIntyre, W. Tsai, M. Garner, P. Pianetta, Y. Nishi, and C. O. Chui, *J. Appl. Phys.* 103, 034106 (2008).
- ¹⁹ I. Krylov, A. Gavrilov, M. Eizenberg, and D. Ritter, *Appl. Phys. Lett.* 103, 053502 (2013).
- ²⁰ Igor Krylov, Roy Winter, Dan Ritter, and Moshe Eizenberg, *Appl. Phys. Lett.* 104, 243504 (2014).
- ²¹ W. Cabrera, B. Brennan, H. Dong, T. P. O'Regan, I. M. Povey, S. Monaghan, E. O. Connor, P. K. Hurley, R. M. Wallace, and Y. J. Chabal, *Appl. Phys. Lett.* 104, 011601 (2014).
- ²² Y. S. Kang, D. K. Kim, K. S. Jeong, M. H. Cho, C. Y. Kim, K. B. Chung, H. Kim, and D. C. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013, 5, 1982–1989.
- ²³ G. K. Dalapati, C. K. Chia, C. C. Tan, H. R. Tan, S. Y. Chiam, J. R. Dong, A. Das, S. Chattopadhyay, C. Mahata, C. K. Maiti, and D. Z. Chi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013, 5, 949–957.
- ²⁴ C. H. An, Y. C. Byun, M. S. Lee, and H. Kim, *Phys. Status Solidi RRL* 6, No. 5, (2012) 211-213.
- ²⁵ H. Dong, W. Cabrera, R. V. Galatage, Santosh KC, B. Brennan, X. Qin, S. McDonnell, D. Zhernokletov, C. L. Hinkle, K. Cho, Y. J. Chabal, and R. M. Wallace, *Appl. Phys. Lett.* 103, 061601 (2013).

Capítulo 5 Discusión de Resultados

- ²⁶ H. Dong, Santosh KC, A. Azcatl, W. Cabrera, X. Qin, B. Brennan, D. Zhernokletov, K. Cho, and R. M. Wallace, *J. Appl. Phys.* 114, 203505 (2013).
- ²⁷ C. Weiland, P. Lysaght, J. Price, J. Huang, and J. C. Woicik, *Appl. Phys. Lett.* 101, 061602 (2012).
- ²⁸ Klaus Röhl, Christoph Hammer, *Thin Solid Films* 57, 2 (1979) 209-212.
- ²⁹ Lalit Chauhan and Greg Hughes, *Phys. Status Solidi A* 210, No. 3, 519–522 (2013).
- ³⁰ F. S. Aguirre-Tostado, M. Milojevic, C. L. Hinkle, E. M. Vogel, R. M. Wallace, S. McDonnell, and G. J. Hughes, *Appl. Phys. Lett.* 92, 171906 (2008).
- ³¹ N. Sharma, M. Hooda, and S. K. Sharma, *Journal of Materials* 2014, (2014).
<http://dx.doi.org/10.1155/2014/954618>
- ³² O. Ceballos-Sanchez, A. Sanchez-Martinez, M. O. Vazquez-Lepe, T. Duong, R. Arroyave, F. Espinoza-Magaña, and A. Herrera-Gómez, *J. Appl. Phys.* 112, 053527 (2012).
- ³³ A. Sanchez-Martinez, O. Ceballos-Sanchez, M. O. Vazquez-Lepe, T. Duong, R. Arrollave, F. Espinoza-Magaña, and A. Herrera-Gomez, *J. Appl. Phys.* 114, 143504 (2013).
- ³⁴ Rahul Suri, Daniel J. Lichtenwalner, and Veena Misra, *Appl. Phys. Lett.* 96, 112905 (2010).

Capítulo 6. Conclusiones

A través de una técnica de caracterización *no destructiva* se logró evaluar la estabilidad térmica de las estructuras tipo TiN/ZrO₂/InGaAs. El análisis de los datos de XPS y la creación de un modelo para reproducir la dependencia angular fue fundamental para observar cambios sutiles en la distribución de algunas componentes químicas. Para poner de manifiesto los alcances de este trabajo de tesis, los puntos más importantes se resumen a continuación.

- El espesor y distribución elemental se evaluó en función de los tratamientos térmicos realizados a 500 °C y 700 °C.
- Se observó la presencia de óxidos nativos (In-O y Ga-O) en la interfaz óxido semiconductor para la muestra sin recocido. El óxido de arsénico estuvo (As-O) por debajo del límite de detección del XPS.
- El análisis de los datos de ARXPS muestra que el recocido induce la difusión de las especies atómicas del sustrato hacia la superficie de la muestra.
- Para la muestra recocida a 500 °C/120 s, los resultados por ARXPS muestran claramente la difusión de indio hacia la capa de TiO₂. El comportamiento teórico generado para la dependencia angular asociada a la componente de In-O muestra que ~0.02 ML de In-O son consistentes con los datos experimentales.
- Para la muestra recocida a 700 °C, los resultados por ARXPS muestran claramente la difusión tanto de indio como de galio hacia la capa de TiO₂. El análisis de sus dependencias angulares sugiere que ~ 0.12 ML de Ga-O y ~0.26 ML de In-O están distribuidas en la capa de TiO₂.
- Como consecuencia de los cambios en la interfaz óxido-semiconductor, el espectro de Ga 3*p* mostró un corrimiento hacia altas energías de enlace de 0.31 eV, mientras que el espectro de As 3*d* mostró un corrimiento hacia bajas energías de enlace de 0.27 eV. Esto puede ser debido a la evolución de la capa interfaz óxido-semiconductor como resultados del tratamiento térmico a 700 °C.
- La pérdida de átomos de In y Ga en la región cercana a la superficie del sustrato lleva a la formación de arsénico elemental, tal como lo muestran los espectros de ARXPS de la región de As 3*d* de la muestra recocida a 700 °C.

Capítulo 6 Conclusiones

- Se encontró que la composición del sustrato no es estequiométrica en la región cercana a su superficie. Esto es consistente con los perfiles Auger. Reportes muestran que la disminución en la razón de In:Ga se debe al tipo de enlace que se forma después del método de pasivación de la superficie del sustrato.
- A través de un análisis cuantitativo de la cantidad de indio difundido a la capa de TiO_2 , se estimó un valor para la energía de activación del indio a través del óxido de zirconio. El valor 0.97 eV resultó ser similar al reportado para cuando átomos de indio difunden a través del Al_2O_3 (0.63 eV) y HfO_2 (0.78 eV). El mecanismo de difusión aún es desconocido.
- El análisis cuantitativo permitió encontrar que la desorción de los óxidos nativos en la interfaz como consecuencia del tratamiento térmico no es la fuente principal de átomos de indio y galio que difunden hacia las capas superiores sino se debe a la difusión de átomos de In y Ga provenientes del sustrato.
- La mayor habilidad de difusión del indio en comparación con el galio se debe a la baja energía de activación requerida para su creación y movilidad en el sustrato. Por lo tanto, existe una fuerte dependencia de las especies que difunden con respecto a la temperatura de recocido.
- TOF-SIMS evidencio la difusión de átomos de indio y galio hacia la superficie de la muestra. Además, evidenció la difusión de átomos de arsénico.
- El espesor medido a través de la micrografía TEM resultó ser consistente con el espesor obtenido por ARXPS para la capa de ZrO_2 .
- La componente química de Si-O se correlaciono a la eliminación incompleta de poli-silicio sobre la capa de TiN. El análisis de la dependencia angular muestra que trazas de este material efectivamente provienen desde la superficie de la muestra.
- El ajuste simultáneo fue una herramienta fundamental para el análisis de los datos de ARXPS, así como el modelo multicapas para el análisis de las dependencias angulares. Además, la caracterización del equipo de XPS fue crucial para disponer de los parámetros geométricos del equipo.

Capítulo 7. Perspectivas

El estudio de las estructuras MOS es fundamental para el desarrollo tecnológico de dispositivos electrónicos. Comprender los fenómenos que ocurren antes y después de su fabricación es primordial para evitar mecanismos de falla en el dispositivo. En este trabajo de tesis se evaluó la estabilidad térmica de las estructuras tipo TiN/ZO₂/InGaAs. La experiencia adquirida durante este trabajo de tesis me permite proponer algunos experimentos enfocados al entendimiento y mejora de este tipo de estructuras.

- Estudiar la composición del sustrato (InGaAs) en función del método de pasivación y temperaturas de recocido.
- A través de un estudio sistemático, evaluar la cinética de crecimiento en etapas tempranas de los óxidos nativos sobre la superficie del sustrato (InGaAs).
- Estudiar el efecto de nitruración sobre la superficie del sustrato.
- Evaluar el efecto de la nitruración del dieléctrico en las propiedades eléctricas del dieléctrico a través de las curvas I-V, C-V y curvas de histéresis.
- Evaluar el efecto de la nitruración en el espesor y composición del dieléctrico.
- Evaluar el perfil de distribución del nitrógeno en función de los parámetros de nitruración y de los tratamientos térmicos a diferentes atmosferas.
- Evaluar la difusión de los elementos del sustrato en función del grado de nitruración del dieléctrico.
- Evaluar la constante dieléctrica en función del grado de nitruración del dieléctrico.
- Estudiar el efecto de la difusión de los elementos del sustrato en la función de trabajo del metal.
- Estudiar la influencia de la incorporación de nitrógeno en la interfaz óxido-metal evitar la difusión de oxígeno.
- Evaluar la difusión de los elementos del sustrato a través del depósito de nanolaminas de Al₂O₃, HfO₂ y ZrO₂.