

Cinvestav-Querétaro

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD QUERETARO

**La Estabilidad Térmica de Nanopelículas de TiN / HfO<sub>2</sub> sobre  
InGaAs**

Tesis que presenta

**Lic. Araceli Sánchez Martínez**

Para obtener el Grado de

**Maestra en Ciencias**

En la Especialidad de:

**Materiales**

Director de Tesis:

**Dr. Alberto Herrera Gómez**



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y  
DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL  
INSTITUTO POLITÉCNICO  
NACIONAL**

**COORDINACIÓN GENERAL DE  
SERVICIOS BIBLIOGRÁFICOS**

Santiago de Querétaro, Qro.

Diciembre, 2010

**CINVESTAV**  
**ABUNDACIÓN**  
**DE LIBROS**

CLASIF. 74-0000-000
ADQUIS. 751170
FECHA: 19/05/2011
PROCESO: 7421
\$

19.194520-1001

## **Agradecimientos**

A mis padres y hermanos que siempre han creído en mí y me han apoyado en todas mis decisiones.

A Oscar, que ha sido la persona que me ha ayudado a superar cualquier dificultad.

Al Dr. Alberto Herrera Gómez, por darme la oportunidad de trabajar con él y brindarme el conocimiento necesario para desarrollar mi proyecto de tesis.

A mis compañeros de grupo, por brindarme el apoyo y motivación.

Al Dr. Milton Oswaldo Vázquez Lepe, por apoyarme en la medición de las muestras y en el tiempo brindado a la aclaración de dudas.

A mis revisores de tesis, Dr. Rafael Ramirez Bon, Dr. Yuri Vorobiev Vasilievitch y Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán, por el tiempo y comentarios que enriquecieron mi tema de tesis.

- Al CONACYT, por ayudarme a continuar con mis estudios apoyándome con una beca de dos años.
- Al CINVESTAV-Querétaro, por darme la oportunidad de realizar mis estudios de maestría, apoyándome con laboratorios, técnicos de laboratorio y doctores que me han servido de guía para mi formación académica.

## Resumen

En este trabajo de tesis se analizaron tres muestras, las cuales fueron crecidas en SEMiconductor MANufacturing TECHnology (SEMATECH), el cual es un consorcio de compañías de la industria semiconductoras. La descripción nominal de cada una de las muestras se menciona a continuación:

Muestra InGaAs-HfO<sub>2</sub>-TiN (J4a) sin tratamiento térmico con 2 nm de óxido de hafnio (HfO<sub>2</sub>) y 3 nm de nitruro de titanio (TiN).

Muestra InGaAs-HfO<sub>2</sub>-TiN (J4b) con tratamiento térmico a 500 °C durante dos minutos con 2 nm de óxido de hafnio (HfO<sub>2</sub>) y 3 nm de nitruro de titanio (TiN).

Muestra InGaAs-HfO<sub>2</sub>-TiN (J4c) con tratamiento térmico a 700 °C durante diez segundos con 2 nm de óxido de hafnio (HfO<sub>2</sub>) y 3 nm de nitruro de titanio (TiN).

Para las tres muestras se estudió la composición de cada uno de los materiales presentes en la interfaz así como la estabilidad térmica al compararlas, Ya que las películas son de espesores muy pequeñas, la técnica que empleamos para caracterizar fue la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X con Resolución Angular (Angle Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopy, ARXPS) ya que, además de proveer de información química, permite diferenciar la excitación de electrones en átomos localizados en la superficie ó de átomos localizados más profundamente en la película.

Los datos experimentales fueron analizados empleando dos softwares. El primero es AAnalyzer que permite realizar la deconvolución de cada uno de los espectros y obtener el área de los picos identificados en cada espectro. El segundo es XPSGeometry el cual permite realizar un análisis autoconsistente de los datos de ARXPS y extraer el perfil estequiométrico proponiendo un modelo de multicapas. A través de estos se logró identificar la composición y espesor de las distintas capas que conforman las películas y establecer los efectos de los tratamientos térmicos, tales como la difusión de indio y la degradación del óxido de arsénico, entre otras. La información que se obtuvo tiene un grado de detalle sin precedentes en la literatura.

## Abstract

The work reported in this thesis consisted on the analysis of three samples grown by SEMiconductor MANufacturing TECHNOLOGY (SEMATECH), which is a consortium of companies of the semiconductor industry. The nominal structures are the following:

- Sample InGaAs-HfO<sub>2</sub>-TiN (J4a) without thermal treatment with 2 nm of hafnium oxide (HfO<sub>2</sub>) and 3 nm of titanium nitride (TiN).
- Sample InGaAs-HfO<sub>2</sub>-TiN (j4b) annealed at 500 °C for two minutes with 2 nm of hafnium oxide (HfO<sub>2</sub>) and 3 nm of titanium nitride (TiN).
- Sample InGaAs-HfO<sub>2</sub>-TiN (J4c) annealed at 700 °C for ten seconds with 2 nm of hafnium oxide (HfO<sub>2</sub>) and 3 nm of titanium nitride (TiN).

The composition and the materials at the interface, as well as the thermal stability the comparing the three samples, being that the thickness of the films is very thin, the technique we use to characterize each one of the films is Angle Resolved X-Ray Photoemission Spectroscopy (ARXPS), allowing us to differentiate whether are electrons excited the atoms located on the surface or of an atom profound into the film.

Characterized each of the films, the data are analyzed using two analysis tools: the first is the AAnalyzer that allows us to perform the deconvolution of each of the spectra and obtain the area of each of the peaks identified in each spectrum, and second is the XPSGeometry which allows self-consistent analysis of the ARXPS data and to extract the profile stoichiometric proposing a multi-layer model. Using these two analysis tools you could be identified the composition and thickness of the different layers that conforms the samples. This way they were possible to establish the effects of the thermal treatments, such as diffusion of indium and arsenic oxide degradation among others. The information obtained has a level of detail unprecedented in the literature.

# Índice

RESUMEN	IV
ABSTRACT	V
ÍNDICE	VI
LISTA DE TABLAS .....	VIII
LISTA DE FIGURAS .....	VIII
ACRÓNIMOS	XIV
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1 ANTECEDENTES.....	1
1.2 JUSTIFICACIÓN .....	2
1.3 OBJETIVO .....	3
1.4 METAS .....	3
<b>CAPÍTULO 2. ANÁLISIS DE SUPERFICIE.....</b>	<b>5</b>
2.1 TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE SUPERFICIE.....	6
2.2 ESPECTROSCOPIAS.....	8
2.2.1 Espectroscopia fotoelectrónica.....	11
2.2.2 Espectroscopia visible-ultravioleta (V-UV).....	13
2.2.3 Espectroscopias vibracionales .....	14
<b>CAPÍTULO 3. INTRODUCCIÓN AL XPS.....</b>	<b>16</b>
3.1 ¿QUÉ ES LA TÉCNICA XPS? .....	16
3.1.1 Conceptos básicos .....	16
3.2 FUNCIONAMIENTO .....	20
3.3 ¿EN QUE CONSISTE LA TÉCNICA? .....	24
3.4 INSTRUMENTACIÓN.....	25
3.5 ¿QUÉ ES EL ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES POR RAYOS-X CON RESOLUCIÓN ANGULAR (ARXPS)?.....	32
3.5.1 Dependencia angular.....	33
<b>CAPÍTULO 4. CARACTERIZACIÓN DEL EQUIPO DE XPS.....</b>	<b>37</b>
4.1 EJE DE ROTACIÓN - TAMAÑO Y FORMA DEL HAZ DE RAYOS-X MÉTODO RUDIMENTARIO.....	38
4.1.1 Eje de rotación por método rudimentario.....	38
4.1.2 Tamaño y forma del haz de rayos-X método rudimentario .....	41
4.2 EJE DE ROTACIÓN - TAMAÑO Y FORMA DEL HAZ DE RAYOS-X MÉTODO ANALÍTICO UTILIZANDO EL SOFTWARE XPSGEOMETRY.....	43
4.2.1 Tamaño del punto focal del analizador método analítico .....	44
4.2.2 Tamaño del haz de rayos-X método analítico.....	45
4.2.3 Eje de rotación método analítico .....	45
4.3 SOFTWARE AANALYZER .....	49
4.4 SOFTWARE XPSGEOMETRY.....	55
<b>CAPÍTULO 5. RESULTADOS EXPERIMENTALES .....</b>	<b>58</b>
5.1 DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS .....	58
5.2 ESPECTRO DE INSPECCIÓN XPS (SURVEY) .....	59
5.3 ANÁLISIS ARXPS: SOFTWARE AANALYZER .....	61
5.3.1 Muestra J4a sin tratamiento térmico.....	63
5.3.2 Muestra J4b y J4c con tratamiento térmico a 500°C y 700°C respectivamente.....	72

<b>CAPÍTULO 6. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS .....</b>	<b>83</b>
6.1 ANÁLISIS ARXPS: SOFTWARE XPSGEOMETRY .....	84
6.2 COMPOSICIÓN .....	90
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>94</b>
<b>TRABAJO A FUTURO.....</b>	<b>96</b>

## Lista de Tablas

TABLA 2.1	MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS.....	6
TABLA 2.2	MÉTODOS NO ESPECTROSCÓPICOS.....	8
TABLA 2.3	ESCALAS DE TIEMPO ASOCIADAS CON ALGUNAS TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS. ....	10
TABLA 3.1	LA RADIACIÓN QUE SE PUEDE PRODUCIR CON UN MONOCROMADOR DE CRISTAL DE CUARZO, TENGA EN CUENTA QUE EN EL CASO DEL CR KA LA LÍNEA DE LA LONGITUD DE ONDA NO CUMPLE CON LA CONDICIÓN DE BRAGG Y ES MÁS DÉBIL, ES POR ESTO QUE SE UTILIZA LA CR KB. ....	29
TABLA 4.1	VALORES UTILIZADOS PARA EL ANÁLISIS DE ESPECTROS XPS A VARIOS ÁNGULOS DE LA MUESTRA SIN TRATAMIENTO TÉRMICO. ....	53
TABLA 4.2	VALORES UTILIZADOS PARA EL ANÁLISIS DE ESPECTROS XPS A VARIOS ÁNGULOS DE LA MUESTRA CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 500° POR DOS MINUTOS. ....	54
TABLA 4.3	VALORES UTILIZADOS PARA EL ANÁLISIS DE ESPECTROS XPS A VARIOS ÁNGULOS DE LA MUESTRA CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 700° POR DIEZ SEGUNDOS. ....	54
TABLA 4.4	VALORES DE ENERGÍA CINÉTICA, FACTOR DE ASIMETRÍA Y SECCIÓN EFICAZ DE LAS NANOPÉLÍCULAS DE TIN-HFO <sub>2</sub> -INGAAS. QUE INVOLUCRA EL XPSGEOMETRY PARA PODER REALIZAR EL CALCULO ESTEQUIOMÉTRICO .....	56
TABLA 4.5	TRAYECTORIA LIBRE MEDIA ( $\lambda$ ) DE LOS COMPUESTOS FORMADOS EN CADA UNA DE LAS NANOPÉLÍCULAS DE TIN-HFO <sub>2</sub> -INGAAS.....	56
TABLA 5.1	CARACTERÍSTICAS GENERALES DE CADA UNA DE LAS NANOPÉLÍCULAS. ....	58
TABLA 5.2	VALORES DE SHIFT UTILIZANDO COMO REFERENCIA AL C1S.....	64



## Lista de Figuras

FIGURA 2.1	RANGO ESPECTRAL.....	9
FIGURA 2.2	ESQUEMA GENERAL DE LOS NIVELES ELECTRÓNICOS. SE MUESTRAN EJEMPLOS DE TRANSICIONES XPS, UPS Y V-UV.....	12
FIGURA 2.3	EL IR ES UNA ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA. UNA MOLÉCULA CON UN MODO NORMAL DE VIBRACIÓN DE FRECUENCIA $\omega$ Y DIFERENCIA DE ENERGÍA ENTRE NIVELES VIBRATORIOS $h\omega$ ABSORBE UN FOTÓN DE ENERGÍA $h\nu$ CUANDO $\omega = \nu$ . LA ABSORCIÓN REPRESENTADA EN LA FIGURA CORRESPONDE A UNA BANDA FUNDAMENTAL ( $V = 0 \rightarrow V = 1$ ) .....	14
FIGURA 3.1	DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DONDE SE ILUSTRAN QUE SÓLO LOS ELECTRONES QUE SON EMITIDOS DE LA SUPERFICIE DE UNA MUESTRA Y QUE NO HAN PERDIDO ENERGÍA, CONTRIBUIRÁN AL PICO DE FOTOEMISIÓN. LOS ELECTRONES QUE SON EMITIDOS DE LA ZONA DE LA SUPERFICIE Y QUE HAN PERDIDO ENERGÍA POR COLISIONES INELÁSTICAS, CONTRIBUIRÍAN AL <i>BACKGROUND</i> .....	17
FIGURA 3.2	PROCESO DE FOTOEMISIÓN PARA UN ÁTOMO AISLADO. (A) UN ÁTOMO QUE POSEE EN SU ESTADO INICIAL N ELECTRONES, ES IMPACTADO POR UN FOTÓN DE RAYOS X QUE LE TRANSFIERE SU ENERGÍA A UN ELECTRÓN DE UN NIVEL PROFUNDO, CONDUCIENDO A LA FOTOEMISIÓN DE DICHO ELECTRÓN. (B) EL ÁTOMO AHORA EN UN ESTADO DE N-1 ELECTRONES PUEDE REORGANIZARSE POR LA CAÍDA DE UN ELECTRÓN DE UN NIVEL DE ENERGÍA MÁS ALTO AL HUECO FORMADO EN EL NIVEL PROFUNDO. PUESTO QUE EL ELECTRÓN CAE A UN ESTADO DE ENERGÍA MENOR, EL ÁTOMO PUEDE DISMINUIR EL EXCESO DE ENERGÍA EXPULSANDO UN SEGUNDO ELECTRÓN (ELECTRÓN AUGER) O EMITIENDO UN FOTÓN DE RAYOS X. ....	21
FIGURA 3.3	ESQUEMA DEL EFECTO FOTOELÉCTRICO EN UN SÓLIDO METÁLICO. UN FOTÓN DE RAYOS X CON SUFICIENTE ENERGÍA INCIDE SOBRE UN SÓLIDO Y LE TRANSFIERE TODA SU ENERGÍA A UN ELECTRÓN DE UN NIVEL PROFUNDO. LUEGO, EL ELECTRÓN SOBREPASA LA ENERGÍA DE ENLACE EN EL SÓLIDO $BE$ , Y ESCAPA DEL MISMO CON UNA ENERGÍA CINÉTICA $EK$ . LA SUMA DE ESTAS DOS COMPONENTES ( $BE + EK$ ) ES IGUAL A LA ENERGÍA DEL FOTÓN INCIDENTE. ....	23
FIGURA 3.4	(IZQUIERDA) SUPERFICIE IRRADIADA CON UNA FUENTE DE FOTONES DE ALTA ENERGÍA QUE PROVOCA LA EMISIÓN DE ELECTRONES. (DERECHA) EL FOTÓN IMPARTE SU ENERGÍA A UN ELECTRÓN DE UN NIVEL ELECTRÓNICO INTERIOR, Y ESTE ES EMITIDO .....	24
FIGURA 3.5	ESPECTRO DE XPS DE BAJA RESOLUCIÓN DE UNA PELÍCULA DE ÓXIDO DE HAFNIO CRECIDA SOBRE UN SUBSTRATO DE SILICIO. CADA UNO DE LOS PICOS CORRESPONDE A UN NIVEL CUÁNTICO PROFUNDO DE LOS ELEMENTOS PRESENTES EN LA PELÍCULA. ....	25
FIGURA 3.6	DESCRIPCIÓN GENERAL DEL EQUIPO DE XPS. ....	26
FIGURA 3.7	DIAGRAMA ESQUEMÁTICO QUE ILUSTRAN LOS PRINCIPIOS DE LA ADQUISICIÓN PARALELA DE IMÁGENES DE FOTOELECTRONES.....	27
FIGURA 3.8	ESQUEMA GRÁFICO DEL PRINCIPIO DE OPERACIÓN DEL ANALIZADOR HEMISFERIO CONCÉNTRICO. $R_1$ Y $R_2$ REPRESENTAN LOS RADIOS DEL	

	HEMISFERIO INTERNO Y EXTERNO, RESPECTIVAMENTE, MIENTRAS QUE $R_0$ ES LA SUPERFICIE EQUIPOTENCIAL MEDIA ENTRE LOS HEMISFERIOS QUE SE FORMA DURANTE LA APLICACIÓN DEL POTENCIA $\Delta V$ . ....	28
FIGURA 3.9	DIFRACCIÓN DE RAYO-X EN UN CRISTAL DE CUARZO. ....	29
FIGURA 3.10	REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE UN MONOCROMADOR DE RAYOS-X. ....	30
FIGURA 3.11	UNA COMPARACIÓN DEL ESPECTRO DEL NIVEL PROFUNDO DEL AG 3D, OBTENIDA CON UNA FUENTE MONOCROMÁTICA Y NO-MONOCROMÁTICA. ....	31
FIGURA 3.12	VARIACIÓN DEL ÁNGULO $\theta$ ENTRE LA NORMAL DE LA SUPERFICIE DE LA MUESTRA Y EL ANALIZADOR. ....	33
FIGURA 3.13	ESQUEMA GENERAL ARXPS. ....	33
FIGURA 3.14	DEPENDENCIA DE LA INTENSIDAD DEL PICO (CUENTAS) CON EL ÁNGULO DE EMISIÓN DEL FOTOELECTRÓN. A) LOS ELECTRONES ORIGINADOS A UNA CIERTA PROFUNDIDAD TIENEN QUE RECORRER UNA MAYOR DISTANCIA DENTRO DEL SÓLIDO CUANDO SALEN A UN ÁNGULO RASANTE (A) QUE CUANDO SALEN POR LA VÍA MÁS CORTA ( $90^\circ$ ). POR ESTA RAZÓN, LA SEÑAL A ÁNGULOS RASANTES ES MENOR QUE AQUELLA A $90^\circ$ . B) EN CONTRASTE, LOS FOTOELECTRONES ORIGINADOS EN UN ÁTOMO EN LA SUPERFICIE NO TIENEN QUE RECORRER NINGUNA DISTANCIA DENTRO DEL SÓLIDO INDEPENDIEMENTE DEL ÁNGULO DE ESCAPE, POR LO QUE LA SEÑAL A CUALQUIER ÁNGULO DE OBSERVACIÓN ES LA MISMA. ....	34
FIGURA 3.15	RELACIÓN ENTRE LA INTENSIDAD DE LA SEÑAL Y EL TAMAÑO DEL SPOT. ....	35
FIGURA 4.1	EQUIPO DE XPS VG-THERMO FISHER XPS110. ....	37
FIGURA 4.2	IMAGEN DEL MANIPULADOR A $30^\circ$ CON RESPECTO A LA HORIZONTAL DE LA MUESTRA. ....	39
FIGURA 4.3	CONJUNTO DE DATOS CORRESPONDIENTES A LOS PUNTOS A, B Y C. LAS LÍNEAS CONTINUAS REPRESENTAN EL AJUSTE PARA LOS TRES CÍRCULOS CONCÉNTRICOS. ....	40
FIGURA 4.4	PORTA-MUESTRA UTILIZADO PARA LA TOMA DE DATOS XPS. ....	40
FIGURA 4.5	ESQUEMA GENERAL DE LA MUESTRA QUE SE VA ALEJANDO DEL SPOT DE LA FUENTE DE RAYOS-X. ....	41
FIGURA 4.6	LA INTENSIDAD DE LA SEÑAL DECAE CONFORME LA SUPERFICIE DE LA MUESTRA ES MEDIDA DESDE EL CENTRO HASTA UNO DE LOS BORDES VARIANDO LAS POSICIONES DE LOS EJES $X_M$ Y $Y_M$ DEL MANIPULADOR. ...	42
FIGURA 4.7	DEPENDENCIA DE LA INTENSIDAD DEL PICO DE AU 4F CON RESPECTO AL ÁNGULO. LAS 5 CURVAS CORRESPONDEN A LAS DIFERENTES POSICIONES PARA LA COORDENADA $Y_M$ DEL MANIPULADOR. ....	47
FIGURA 4.8	PARÁMETROS ENCONTRADOS COMO RESULTADO DE LA CARACTERIZACIÓN DEL EQUIPO DE XPS UTILIZANDO UNA MUESTRA DE AU. A) DEPENDENCIA ANGULAR DE AU 4F CON RESPECTO A LA POSICIÓN $Y_M$ DEL MANIPULADOR. B) COMPORTAMIENTO DE LA SEÑAL DE FOTOEMISIÓN AL VARIAR LA ALTURA, $Z_M$ . C),D) KNIFE-EDGE QUE DESCRIBEN LA CAÍDA DE LA SEÑAL DE FOTOEMISIÓN PARA CUANDO SE VARIAN LAS POSICIONES $X_M$ Y $Y_M$ DEL MANIPULADOR. LOS PUNTOS	

	REPRESENTAN LOS DATOS EXPERIMENTALES MIENTRAS QUE LAS LÍNEAS REPRESENTAN EL AJUSTE. ....	48
FIGURA 4.9	ESPECTRO XPS DE ALTA RESOLUCIÓN PARA EL TI2P E IN3D <sup>3/2</sup> TOMADO A 75° DONDE SE MUESTRA LA REPRODUCCIÓN DEL BACKGROUND.....	49
FIGURA 4.10	ESPECTRO DE TITANIO 2P QUE MUESTRA UNA MALA REPRODUCCIÓN DEL BACKGROUND <sup>5</sup> .....	50
FIGURA 4.11	ESPECTRO DE HAFNIO 4D DONDE SE MUESTRA EL SPLITTING ENTRE EL HF 4D <sup>5/2</sup> Y HF 4D <sup>3/2</sup> . LA LÍNEA ROJA MUESTRA EL DOBLETE 4D DEL HAFNIO. ....	51
FIGURA 4.12	VENTANA DEL SOFTWARE AANALYZER DONDE SE MUESTRA EL BACKGROUND, SPLITTING, RATIO, GAUSSIANA Y LORENTZIANA Y EN COLOR NEGRO, ALGUNOS PARÁMETROS PARA OPTIMIZAR LOS PICOS QUE SE ENCUENTREN EN EL ESPECTRO. ....	52
FIGURA 4.13	VENTANA DEL SOFTWARE AANALYZER DONDE SE MUESTRA EL AJUSTE SIMULTÁNEO DEL NIVEL PROFUNDO DEL TI2P. ....	53
FIGURA 5.1	ESQUEMA GENERAL DE LA ESTRUCTURA DE CADA UNA DE LAS NANOPELÍCULAS.....	58
FIGURA 5.2	ESPECTROS XPS DE BAJA RESOLUCIÓN DE LAS MUESTRAS DE INGAAS-HFO <sub>2</sub> -TIN SIN Y CON TRATAMIENTO TÉRMICO. ....	60
FIGURA 5.3	ESQUEMA DEL ÁNGULO $\theta$ QUE SE FORMA ENTRE LA SUPERFICIE DE LA MUESTRA Y EL ANALIZADOR.....	62
FIGURA 5.4	ESPECTROS XPS DE C1S, O1S, N1S, GA3D, AS3D, IN3D, TI2P, HF4D Y GA3P CADA UNO DE ELLOS A ÁNGULOS DE 85°, 75°, 65°, 55°, 45°, 35° Y 25 PARA LA MUESTRA SIN TRATAMIENTO TÉRMICO.....	65
FIGURA 5.5	ESPECTRO DE ALTA RESOLUCIÓN DEL IN3D A UN ÁNGULO DE 85°.....	66
FIGURA 5.6	ESPECTRO GA 3P A UN ÁNGULO DE 75°.....	67
FIGURA 5.7	ESPECTROS DE XPS DEL AS3D", TI3P Y HF5P EN ÁNGULO DE 75°.....	69
FIGURA 5.8	ESPECTRO DE XPS DEL HF 4D Y AS 3S A UN ÁNGULO DE 75°.....	69
FIGURA 5.9	ESPECTRO XPS DEL O1S A UN ÁNGULO DE 75°.....	70
FIGURA 5.10	ESPECTRO XPS DE N1S A UN ÁNGULO DE 75°.....	71
FIGURA 5.11	ESPECTRO XPS DE C1S EN ÁNGULO DE 75°.....	72
FIGURA 5.12	A) MUESTRA EL ESPECTRO XPS DEL IN 3D PARA LA MUESTRA CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 500°C. A UN ÁNGULO DE 75°. B) ESPECTRO XPS DEL IN 3D PARA LA MUESTRA CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 700°C A UN ÁNGULO DE 75°.....	73
FIGURA 5.13	A) ESPECTRO XPS DEL GA3P PARA LA MUESTRA CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 500°C. A UN ÁNGULO DE 75°. B) ESPECTRO XPS DEL GA 3P PARA LA MUESTRA CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 700°C A UN ÁNGULO DE 75°.....	74
FIGURA 5.14	ESPECTRO XPS DEL AS 3D, TI 3P Y HF 5P PARA LA MUESTRA CON TRATAMIENTO TÉRMICO A UN ÁNGULO DE 75° A A) 500 °C. Y B) 700°C.....	75
FIGURA 5.15	A) ESPECTRO XPS DEL HF4D Y AS3S PARA LA MUESTRA CON TRATAMIENTO TÉRMICO A UN ÁNGULO DE 75° A A) 500°C Y B) 700°C.....	75

FIGURA 5.16	A) ESPECTRO XPS DEL O1S PARA LA MUESTRA CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 500°C A UN ÁNGULO DE 75°. B) ESPECTRO XPS DEL O1S PARA LA MUESTRA CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 700°C A UN ÁNGULO DE 75°.	76
FIGURA 5.17	A) ESPECTRO XPS DEL C1S PARA LA MUESTRA CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 500°C B) A 700°C A UN ÁNGULO DE 75°	77
FIGURA 5.18	A) ESPECTRO XPS DEL N1S PARA LAS MUESTRAS CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 500°C B) A 700°C A UN ÁNGULO DE 75°	77
FIGURA 5.19	ESPECTROS XPS A VARIOS ÁNGULOS DE LA MUESTRA CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 500°C (J4B), LOS ESPECTROS SON C1S, O1S, N1S, GA3D, AS3D, IN3D, TI2P, HF4D Y GA3P CADA UNO DE ELLOS A ÁNGULOS DE 85°, 75°, 65°, 55°, 45°, 35° Y 25°	79
FIGURA 5.20	ESPECTROS XPS A VARIOS ÁNGULOS DE LA MUESTRA CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 700°C, LOS ESPECTROS SON C1S, O1S, N1S, GA3D, AS3D, IN3D, TI2P, HF4D Y GA3P CADA UNO DE ELLOS A ÁNGULOS DE 85°, 75°, 65°, 55°, 45°, 35° Y 25°	80
FIGURA 6.1	MODELO MULTICAPAS PROPUESTO PARA EL ANÁLISIS DE DATOS EN EL XPSGEOMETRY.	83
FIGURA 6.2	DEPENDENCIA DEL ÁREA DE LOS PICOS DE AS 3D EN FUNCIÓN DEL ÁNGULO DE ESCAPE. ESTUDIO ARXPS DE LAS NANOPÉLÍCULAS DE TIN-HFO <sub>2</sub> -INGAAS A) COMPORTAMIENTO DEL ÁREA DE LOS PICOS DE AS 3D CON EL ÁNGULO DE ESCAPE PARA LA MUESTRA SIN TRATAMIENTO TÉRMICO, B) CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 500°C, C) CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 700°C.	84
FIGURA 6.3	DEPENDENCIA DEL ÁREA DE LOS PICOS DE IN 3D EN FUNCIÓN DEL ÁNGULO DE ESCAPE PARA LA MUESTRA A) SIN TRATAMIENTO TÉRMICO, B) CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 500°C, Y C) CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 700°C.	85
FIGURA 6.4	DEPENDENCIA DEL ÁREA DE LOS PICOS DE GA 3D EN FUNCIÓN DEL ÁNGULO DE ESCAPE PARA LA MUESTRA A) SIN TRATAMIENTO TÉRMICO, B) CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 500°C, C) CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 700°C.	86
FIGURA 6.5	DEPENDENCIA DEL ÁREA DE LOS PICOS DE HF 4D EN FUNCIÓN DEL ÁNGULO DE ESCAPE ESTUDIO ARXPS DE LAS NANOPÉLÍCULAS DE TIN-HFO <sub>2</sub> -INGAAS A) COMPORTAMIENTO DEL ÁREA DE LOS PICOS DEL HF 4D CON EL ÁNGULO DE ESCAPE PARA LA MUESTRA SIN TRATAMIENTO TÉRMICO, B) CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 500°C, C) CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 700°C.	87
FIGURA 6.6	DEPENDENCIA DEL ÁREA DE LOS PICOS DE TI 3P EN FUNCIÓN DEL ÁNGULO DE ESCAPE ESTUDIO ARXPS DE LAS NANOPÉLÍCULAS DE TIN-HFO <sub>2</sub> -INGAAS A) COMPORTAMIENTO DEL ÁREA DE LOS PICOS DEL TI 3P CON EL ÁNGULO DE ESCAPE PARA LA MUESTRA SIN TRATAMIENTO TÉRMICO, B) CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 500°C, C) CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 700°C.	88
FIGURA 6.7	DEPENDENCIA DEL ÁREA DE LOS PICOS DEL N 1S EN FUNCIÓN DEL ÁNGULO DE ESCAPE PARA LA MUESTRA SIN A) TRATAMIENTO TÉRMICO, B) CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 500°C, C) CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 700°C.	89

**FIGURA 6.8**    **DEPENDENCIA DEL ÁREA DE LOS PICOS DEL O1S Y C1S EN FUNCIÓN DEL**  
**ÁNGULO DE ESCAPE ESTUDIO ARXPS DE LAS NANOPÉLÍCULAS DE TIN-**  
**HFO<sub>2</sub>-INGAAS A) COMPORTAMIENTO DEL ÁREA DE LOS PICOS DEL C1S Y**  
**O1S CON EL ÁNGULO DE ESCAPE PARA LA MUESTRA SIN TRATAMIENTO**  
**TÉRMICO, B) CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 500°C, C) CON TRATAMIENTO**  
**TÉRMICO A 700°C. .... 90**

**FIGURA 6.9**    **LA FIGURA MUESTRA LAS ESTEQUIMETRÍAS OBTENIDAS PARA CADA**  
**NANOPÉLÍCULA DE TIN/HFO<sub>2</sub>/INGAAS, SIN TRATAMIENTO TÉRMICO, CON**  
**TRATAMIENTO TÉRMICO A 500°C Y CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 700°C**  
**RESPECTIVAMENTE. .... 92**

## Acrónimos

- ALD.** Atomic Layer Deposition
- ALE.** Atomic Layer Epitaxy
- AFM.** Atomic Force Microscopy
- ARXPS.** Angle Resolved X-Ray Photoemission Spectroscopy
- CVD.** Chemical Vapor Deposition
- EXAFS** (Extended X-ray Absorption Fine Structure)
- ESCA** (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).
- EOT.** Equivalent Oxide Thickness
- ESCA.** Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
- FTIR.** Fourier Transmission Infrared Spectroscopy
- FWHM** . Full Width at Half Maximum Intensity
- GPC.** Growth per cycle
- INS** (Inelastic Neutron Scattering)
- SFG** (Sum Frequency Generation)
- LEED** (Low Energy Electron Diffraction)
- ML.** Monolayer
- MOSFET** Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor
- PVD.** Physical Vapor Deposition
- RHEED** (Reflexion High Energy Electron Diffraction):
- RCA.** Radio Corporation of America
- SC.** Standard Cleaning
- STM** (Scanning Tunnelling Microscopy)
- TEMA-Hf.** Tetrakis-ethylmethylamino-Hafnium
- UPS** (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)
- UHV.** Ultra-High Vacuum
- UPS.** Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
- XPS.** X-Ray Photoemission Spectroscopy

## Capítulo 1. Introduction

### 1.1 Antecedentes

En la actualidad, la mayoría de los circuitos integrados que se fabrican utilizan la tecnología con “estructuras semiconductor-óxido-metal complementarias” CMOS (del inglés *complementary metal-oxide-semiconductor*). Esto incluye microprocesadores, memorias y muchos otros tipos de chips digitales. Si bien la tecnología CMOS, es reconocida por sus aplicaciones en sistemas digitales empleadas en la fabricación de circuitos integrados (chips) que hasta hace algunos años eran sólo de dominio de los transistores de unión bipolar (BJT) y que ahora han sido reemplazadas mediante el uso de dispositivos MOSFET (transistores de efecto de campo metal-óxido-semiconductor)<sup>1</sup>. La principal característica de un dispositivo CMOS consiste en la utilización conjunta de transistores de tipo pMOS y tipo nMOS configurados de tal forma que, en estado de reposo, el consumo de energía es únicamente el debido a las corrientes de fuga.

Tradicionalmente se ha usado el silicio como material semiconductor para el canal de los transistores MOSFET y su óxido nativo óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) como aislante de puerta. Sin embargo en los últimos años los dispositivos a nanoescala están en la mira, motivo por el cual los aspectos que antes eran poco importantes han llegado a ser prioridad, uno de estos aspectos importantes es el grosor del óxido de puerta. Puesto que este grosor debe disminuir de forma acorde con la disminución de la longitud de puerta, la miniaturización será posible solo mientras no se alcance el límite mínimo de dicho grosor. Por desgracia, las corrientes de pérdidas por “efecto túnel” (efecto de naturaleza cuántica que posibilita, en ciertas condiciones, el paso de partículas elementales a través de barreras estrechas de potencial) y la previsible ruptura del dieléctrico, conducen a unas prestaciones inaceptables de los dispositivos para grosores por debajo de los 1.5 nanómetros. Esto ha propiciado el que en la actualidad se

dediquen considerables esfuerzos a investigar aislantes con alta constante dieléctrica ( $\kappa$ ) y estructuras compuestas de dieléctricos de puerta, con la finalidad de reemplazar el aislante convencional ( $\text{SiO}_2$ ) por estructuras más gruesas de alta- $\kappa$  que mantengan las prestaciones eléctricas. Uno de los candidatos a reemplazar el óxido de silicio es el óxido de hafnio ( $\text{HfO}_2$ ), éste por su alta constante dieléctrica (high- $\kappa$ ), estabilidad térmica,<sup>2</sup> banda prohibida (diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia) de energía grande y la compatibilidad con los sistemas convencionales estructuras CMOS<sup>3</sup>

Sin embargo el espesor no es el único aspecto que se debe de mejorar en los dispositivos, si no también conseguir dispositivos cada vez mas veloces, que puedan funcionar a mayor frecuencia, esto da lugar a la necesidad de tener dispositivos con canales de alta movilidad, ya que para que un dispositivo MOSFET funcione correctamente como transistor, el control de la puerta sobre el canal debe ser mayor que el del drenador.<sup>4</sup> Uno de los candidatos para resolver el problema de alta movilidad es el arseniuro de galio indio ( $\text{InGaAs}$ ) debido a su baja masa electrónica efectiva ( $m^*$ ) por lo tanto una mayor movilidad electrónica.

## 1.2 Justificación

Un material semiconductor idóneo para aplicaciones de alta potencia debe poseer excelentes propiedades térmicas y de transporte electrónico, un voltaje de ruptura elevado, gran estabilidad térmica y química, y además debe permitir la fabricación de dispositivos unipolares y bipolares con bajas corrientes de fuga, es por eso que los materiales semiconductores candidatos a reemplazar al silicio son estudiados de una manera detallada para no perder de vista ninguna de las características anteriormente mencionadas.

Una de las propiedades muy importantes a estudiar es la estabilidad térmica. En un proceso de fabricación CMOS convencional, los dopantes introducidos en la fuente y la región de drenaje debe ser eléctricamente activa a fin de reducir la



resistencia parasitaria. Por lo tanto, a altas temperaturas de activación, el tratamiento térmico (más de 1000 °C) se realiza después de la fabricación de la estructura de compuerta (gate stack); por lo que la estabilidad térmica de los dieléctricos con alta- $\kappa$  es una de las cuestiones clave. La cristalización o la separación de fases se pueden producir en algunos materiales de alta constante dieléctrica. Tal resultado de fenómenos de falta de homogeneidad de películas de alta- $\kappa$ , puede aumentar la corriente de fuga a través de los límites de grano (los límites de grano afectan significativamente el transporte eléctrico y por consiguiente la conductividad eléctrica)<sup>5</sup> Es preferible mantener la fase amorfa después del tratamiento térmico a alta temperatura, si es posible<sup>6</sup>.

Para el estudio de la composición y estabilidad térmica de cada uno de los elementos que se encuentran presentes en una nanopelícula se necesita de técnicas de análisis muy sofisticadas. Pocas son las técnicas que se usan para el estudio de nanopelículas, esto, debido a que son espesores muy pequeños, la técnica XPS brinda la posibilidad de analizar películas de hasta diez nanómetros, motivo por el cual es una de las técnicas más empleadas en este campo.

La técnica XPS y AAnalyzer brinda la posibilidad de saber que elementos y que enlaces están presentes en la muestra, en conjunto ARXPS y XPSGeometry nos ayuda a cuantificar cada componente química que hay en cada nanopelícula a través de un modelo de capas así como también nos permite definir que tan estable es cada compuesto.

### **1.3 Objetivo**

Determinar la estabilidad térmica y estequiometría de cada una de las nanopelículas que conforman el TiN/HfO<sub>2</sub>/InGaAs utilizando la técnica ARXPS

### **1.4 Metas**

Realizar el estudio de nanopelículas de TiN/HfO<sub>2</sub>/InGaAs utilizando la técnica de ARXPS.

resistencia parasitaria. Por lo tanto, a altas temperaturas de activación, el tratamiento térmico (más de 1000 °C) se realiza después de la fabricación de la estructura de compuerta (gate stack); por lo que la estabilidad térmica de los dieléctricos con alta- $\kappa$  es una de las cuestiones clave. La cristalización o la separación de fases se pueden producir en algunos materiales de alta constante dieléctrica. Tal resultado de fenómenos de falta de homogeneidad de películas de alta- $\kappa$ , puede aumentar la corriente de fuga a través de los límites de grano (los límites de grano afectan significativamente el transporte eléctrico y por consiguiente la conductividad eléctrica)<sup>5</sup>. Es preferible mantener la fase amorfa después del tratamiento térmico a alta temperatura, si es posible<sup>6</sup>

Para el estudio de la composición y estabilidad térmica de cada uno de los elementos que se encuentran presentes en una nanopelícula se necesita de técnicas de análisis muy sofisticadas. Pocas son las técnicas que se usan para el estudio de nanopelículas, esto, debido a que son espesores muy pequeños, la técnica XPS brinda la posibilidad de analizar películas de hasta diez nanómetros, motivo por el cual es una de las técnicas más empleadas en este campo.

La técnica XPS y AAnalyzer brinda la posibilidad de saber que elementos y que enlaces están presentes en la muestra, en conjunto ARXPS y XPSGeometry nos ayuda a cuantificar cada componente química que hay en cada nanopelícula a través de un modelo de capas así como también nos permite definir que tan estable es cada compuesto.

### **1.3 Objetivo**

Determinar la estabilidad térmica y estequiometría de cada una de las nanopelículas que conforman el TiN/HfO<sub>2</sub>/InGaAs utilizando la técnica ARXPS

### **1.4 Metas**

Realizar el estudio de nanopelículas de TiN/HfO<sub>2</sub>/InGaAs utilizando la técnica de ARXPS.

## Capítulo 2. Análisis de superficie

En primer lugar, ¿qué se entiende por una superficie sólida? Lo ideal sería definir a la superficie como el plano en el que terminan los sólidos, es decir, la capa de último átomo antes de la fase adyacente (al vacío, vapor, líquido u otro sólido) comience. Lamentablemente esta definición es poco práctica ya que el efecto de la terminación se extiende en el sólido más allá de la capa atómica más externa. Entonces, en la superficie de un sólido debe considerarse como compuesto por varias capas de átomos sobre la que el efecto de la terminación del sólido es hasta que se alcanzan un decaimiento de las propiedades del material.

Estudiar la superficie de sólidos es muy importante ya que juegan un papel primordial en un número extraordinariamente grande de procesos, fenómenos y materiales de gran importancia tecnológica. Las superficies en cuestión no son siempre exteriores; hay procesos que ocurren en las superficies interiores, como las interfaces y las fronteras de grano, estos procesos son a menudo tan estudiados para saber el comportamiento del material.

El estudio exhaustivo que se le realiza a las muestras es para comprender las propiedades y reactividad de su superficie dentro de las cuales podemos destacar las siguientes:

- Composición superficial

- Estructura superficial

- Densidad electrónica

- Coordinación

- Composición química

- Estructura química

- Estructura atómica

- Estado electrónico

- Descripción detallada del enlace en las moléculas de la superficie.

- Espesor de la película.

A continuación se describen brevemente algunas de las técnicas de caracterización de superficies.

## 2.1 Técnicas de análisis de superficie

Ninguna técnica es capaz de proporcionarnos por sí sola toda la información que hay en una superficie sólida de un material, es decir, para realizar una completa investigación de los fenómenos que ocurren en la superficie se requiere del empleo de varias técnicas. Tampoco es posible el uso de todas ellas a la vez ya que alguna de ellas son destructivas o simplemente la muestra no es la adecuada para la técnica.

Algunas de las técnicas que se utilizan para el análisis de superficie son las que se mencionan a continuación:

- (a) La espectroscopía electrónica:** se basan en la absorción o emisión por parte de una muestra de radiaciones de frecuencias determinadas, debidas a transiciones entre niveles cuantizados. El nombre de *espectroscopía* está relacionado con el proceso de descomposición de las frecuencias de una onda, en este caso de luz. Las técnicas espectroscópicas se pueden clasificar según el tipo de transiciones cuánticas que producen (Tabla 2.1).

**Tabla 2.1** Métodos espectroscópicos

Tipo de transiciones	Técnicas
Nucleares	Mössbauer
Electrónicas	Visible-ultravioleta (V-UV), Fotoelectrónica (UPS, XPS, etc.)
Vibracionales	Infrarrojo (IR), Raman
Rotacionales	Microondas

Momentos magnéticos (en presencia de un campo)	Resonancia magnética nuclear (RMN), Resonancia de espín electrónico (RSE), Resonancia nuclear cuadrupolar
--	---

---

---

**(b) Espectrometría de masas.** Se basa en la ionización de una muestra vaporizada y en el análisis de la carga y masa de los iones moleculares y de sus productos de fragmentación. Da información sobre pesos moleculares de los iones. Los productos de fragmentación pueden ayudar en la elucidación de la conectividad de la estructura.

**(c) Métodos de difracción.** Dan información sobre la posición de los átomos y las distancias y ángulos entre ellos. Se basan en la difracción que producen sobre ondas cuya longitud es de escala atómica. Estas ondas pueden ser haces de fotones (Rayos X), electrones o neutrones.

INS (Inelastic Neutron Scattering): mediante bombardeo de la superficie con neutrones, se origina una pérdida de energía debida a la excitación de vibraciones. Es más eficiente en enlaces que contienen hidrógeno.

SFG (Sum Frequency Generation): dos fotones irradian e interaccionan con una interfase (sólido/gas o sólido/líquido) de tal modo que un único fotón emerge con lo que se obtiene una información electrónica o vibracional acerca de la interfase.

LEED (Low Energy Electron Diffraction): una fuente de electrones de baja energía (decenas de eV) bombardea la superficie. Mediante la detección de los electrones difractados se puede deducir la estructura de la misma.

RHEED (Reflexion High Energy Electron Diffraction): una fuente de electrones de alta energía (keV) es dirigida a la superficie con una incidencia oblicua. Los ángulos con los que los electrones son dispersados se pueden relacionar con la estructura atómica.

EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure): la estructura fina del espectro de absorción resultante al irradiar una muestra con rayos X es analizada para obtener información acerca de la estructura química y electrónica local.

STM (Scanning Tunnelling Microscopy): una punta muy fina barre por encima de una superficie conductora a una distancia muy pequeña de la superficie. Se establece una corriente electrónica entre la punta y la superficie, con lo que se puede crear un mapa físico y de densidad electrónica de alta resolución espacial.

AFM (Atomic Force Microscopy): muy parecida a la STM pero aplicable a superficies no conductoras. En esta técnica se registran las fuerzas que se desarrollan entre la superficie y la punta, obteniéndose un mapa topográfico de la superficie<sup>1</sup>.

**(d) Otros métodos.** La Tabla 2.2 recoge algunas otras técnicas importantes.

**Tabla 2.2** Métodos no espectroscópicos

Técnica	Información
Conductividades eléctricas	Tipo de electrolito
Osmometría	Masa molares (medias)
Momentos dipolares	Polaridad de la molécula
Magnetismo	Momento magnético

## 2.2 Espectroscopias

La espectroscopía electrónica ha permitido estudiar las estructuras electrónicas de átomos y moléculas, ha ayudado al desarrollo de la mecánica cuántica y a la actual comprensión del enlace químico. La información obtenida a partir de una técnica espectroscópica está en relación con las frecuencias que estudia. Las frecuencias que usan técnicas como el Mössbauer (Figura 2.1) están en la escala de las energías nucleares por lo que provocan transiciones en el núcleo



- (b)** Vida media del estado excitado de la molécula. Esta vida media, llamada tiempo de relajación, es generalmente corta si el salto de energía es grande y larga si el agujero es pequeño (Tabla 2.3). Cuando los tiempos de relajación son cortos, la incertidumbre en la energía es grande ( $\tau\Delta E \approx h/2\pi$ ), por lo que las líneas son anchas. En el RMN (Resonancia magnética nuclear) de Transformada de Fourier, donde lo que se observa es el proceso de relajación, que es de varios segundos, es posible que existan cambios químicos durante dicho tiempo.
- (c)** Vida media mínima que la especie estudiada debe tener para que pueda ser vista como una especie independiente. Por ej. en RMN no se diferenciarán dos especies que se intercambien muy rápidamente.
- (d)** Tiempo total del experimento en el que se observa la especie. En un experimento de difracción, cada fotón ve una molécula congelada. Pero el experimento acumula datos de muchos fotones, cada uno de los cuales ve la molécula en un estado vibratorio distinto, obteniéndose una distribución de longitudes para cada enlace.

**Tabla 2.3** Escalas de tiempo asociadas con algunas técnicas espectroscópicas.

Técnica	Energía del estado excitado (hz)	Tiempo de relajación típico (s)	Ancho de línea típico (hz)
RMN (disolución)	$10^8$	10	$10^{-1}$
RSE (disolución)	$10^{10}$	$10^{-5}$	$10^5$
Espectroscopía rotacional (gas)	$10^{11}$	$10^{-4}$	$10^4$
Espectroscopía vibracional (gas)	$10^{14}$	$10^{-8}$	$10^8$
Espectroscopía electrónica (disolución)	$10^{16}$	$10^{-15}$	$10^{15}$



Mössbauer (sólido)	$10^{19}$	$10^{-8}$	$10^8$
--------------------	-----------	-----------	--------

Reglas de selección. No todas las transiciones entre niveles cuánticos son posibles. Las reglas de selección nos indican cuáles están permitidas y cuáles están prohibidas. Por ejemplo, un modo de vibración de una molécula no puede absorber una radiación infrarroja si la vibración no produce oscilaciones en el momento dipolar. Esta es una regla de selección global, ya que se refiere a una propiedad global de la molécula y expresa la necesidad de que la molécula tenga algún mecanismo de interacción con el campo electromagnético. Las reglas de selección específicas se refieren a los cambios posibles en los números cuánticos que caracterizan el sistema. Por ejemplo, sólo son posibles transiciones electrónicas que conserven la multiplicidad de espín. Muchas de estas reglas se pueden entender en el marco de la conservación del momento angular.

### 2.2.1 Espectroscopia fotoelectrónica

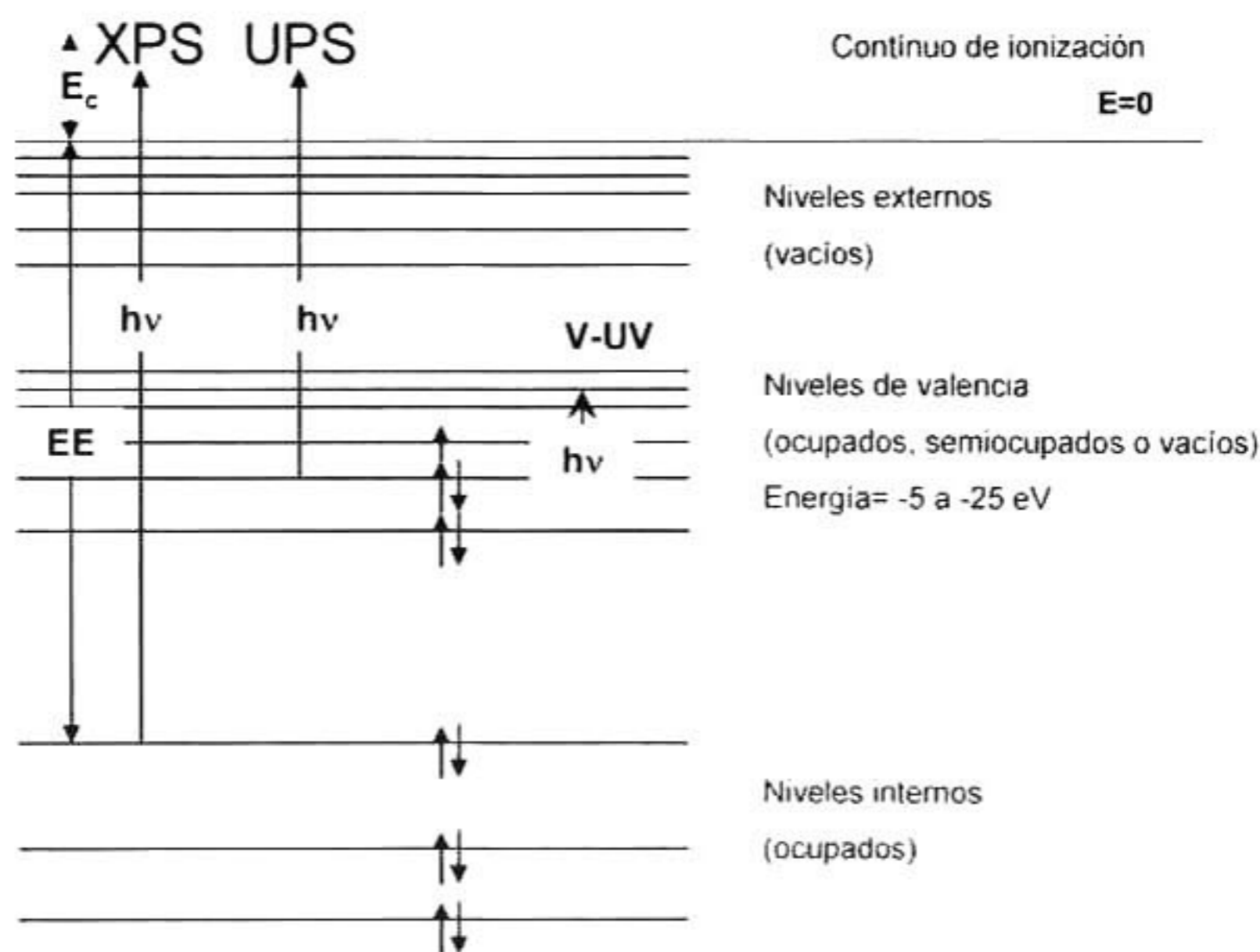
Las espectroscopias electrónicas se pueden dividir en espectroscopias de ionización y de excitación.

Espectroscopia fotoelectrónica. Es una técnica de ionización en las que la muestra se irradia con una radiación electromagnética de suficiente energía como para arrancar un electrón del átomo o molécula. La energía sobrante se convierte en energía cinética del electrón.

Se utiliza un haz monocromático de suficiente energía como para ionizar los electrones de interés y el espectrómetro mide la energía cinética de los electrones ionizados. A partir de  $\nu$  y  $E_k$ , se determina la energía de enlace  $E_B$ , que corresponde a la energía del orbital del que hemos arrancado el electrón (Figura 2.2). Si la energía de los fotones utilizados es suficientemente grande, podremos arrancar electrones de los niveles internos. En caso contrario, únicamente arrancaremos electrones de los niveles de valencia.

Niveles de valencia. Cuando se utilizan fotones de energía menor de 40 eV, arrancamos electrones de estos niveles. La técnica recibe entonces el nombre de UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) ya que la radiación utilizada está en la zona del ultravioleta. Esta técnica nos da información sobre el enlace de las moléculas ya que los electrones se arrancan de los orbitales moleculares de valencia que son los responsables de la formación de los enlaces entre los átomos.

En concreto podemos obtener información sobre su energía, su ocupación y su carácter enlazante o antienlazante.



**Figura 2.2** Esquema general de los niveles electrónicos. Se muestran ejemplos de transiciones XPS, UPS Y V-UV<sup>3</sup>

Niveles interiores. Para arrancar electrones de niveles interiores es necesario utilizar una radiación de mayor energía (entre 50 y 1200 eV), lo que se corresponde con la zona de los rayos X, por lo que la técnica recibe el nombre de XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy). Recordemos que las capas internas de un átomo son poco afectadas por la formación de enlaces químicos,

por lo que sus señales de XPS apenas se modifican cuando éste se enlaza a otros átomos (puede haber únicamente unas variaciones de unos pocos eV por el cambio en la carga del átomo).

### 2.2.2 Espectroscopia visible-ultravioleta (V-UV)

Espectroscopia visible-ultravioleta (V-UV). Es una técnica de excitación en la que se mide, por absorción, las frecuencias que producen saltos electrónicos entre niveles cuánticos. Para ello, se barre el espectro electromagnético en la zona del visible-ultravioleta midiéndose las absorciones de energía cuando se alcanza la condición de resonancia  $E = h\nu$ . Los espectros electrónicos V-UV raramente dan información directa sobre la estructura molecular, por varias razones entre las que cabría señalar que las líneas son anchas y que puede ser complejo una asignación completa de las bandas. Además, existen complicaciones técnicas para obtener espectros fuera de un rango estrecho de frecuencias que cubre el visible y el ultravioleta cercano desde 700 hasta 200 nm (14.000 a 50.000  $\text{cm}^{-1}$ ), es decir, transiciones que tengan más de 6 eV de energía. Dos casos habituales son:

Sistemas con enlaces  $\pi$ . Las transiciones entre los orbitales  $\pi$  enlazante llenos y  $\pi$  antienlazante vacío, de menor energía que las que implican a orbitales de tipo  $\sigma$ , son mejores candidatas a ser observadas en el V-UV.

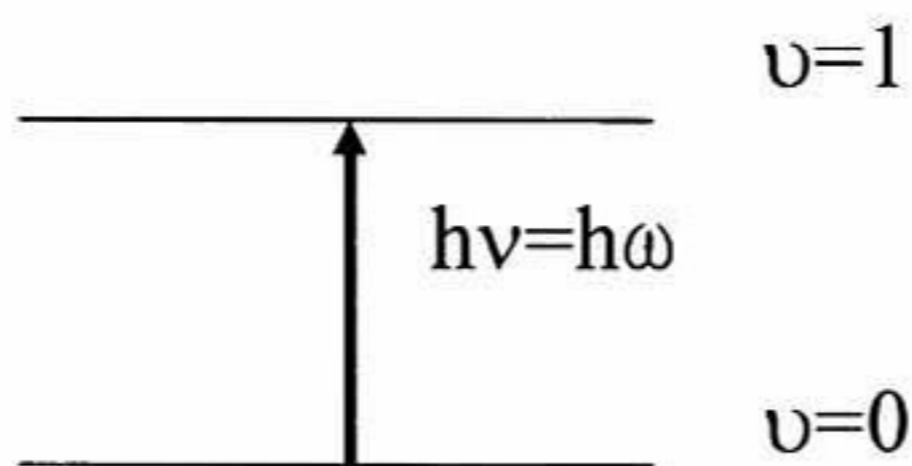
Complejos de los metales de transición. En estos complejos, los orbitales de frontera son orbitales  $d$  del metal que están habitualmente semicompletos y se pueden observar transiciones entre ellos.

Dado que el visible es la parte de menor energía del espectro V-UV, el número de sustancias que absorben en dicha zona es todavía más limitado, lo que explica que la gran mayoría de sustancias químicas sean incoloras.

### 2.2.3 Espectroscopias vibracionales

La espectroscopía vibracional es una técnica física ampliamente usada por los químicos inorgánicos desde los años cuarenta, particularmente gracias al desarrollo de espectrómetros IR y Raman fiables y fáciles de usar. Es una técnica amplia en su aplicabilidad ya que cualquier muestra con enlaces covalentes tiene algún tipo de espectro vibracional, es fácil de estudiar tanto gases, como líquidos, sólidos o disoluciones, y los espectros se pueden registrar en condiciones extremas de temperatura o presión.

**Espectroscopía infrarroja (IR).** Las vibraciones moleculares producen oscilaciones en las cargas eléctricas con frecuencias gobernadas por las frecuencias normales de vibración del sistema. Un dipolo molecular oscilante puede interactuar directamente con una radiación electromagnética de la misma frecuencia, produciendo la absorción de energía *por resonancia*. Estas absorciones aparecen en el infrarrojo. Las reglas de selección para la espectroscopía infrarroja son:



**Figura 2.3** El IR es una espectroscopía de resonancia. Una molécula con un modo normal de vibración de frecuencia  $\omega$  y diferencia de energía entre niveles vibratorios  $h\omega$  absorbe un fotón de energía  $h\nu$  cuando  $\omega = \nu$ . La absorción representada en la figura corresponde a una banda fundamental ( $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$ )

Regla de selección específica: Sólo están permitidas las transiciones entre estados vibracionales consecutivos:  $\Delta\nu = \pm 1$ . Al ser el IR una espectroscopía de absorción, y no de emisión,  $\Delta\nu = +1$ . La banda más importante de un modo de

vibración es la debida a la transición entre el estado más poblado y el primer estado excitado:  $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$  y recibe el nombre de *banda fundamental*.

Regla de selección global: La vibración molecular tiene que producir un dipolo oscilante para que pueda absorber energía. En moléculas más complejas es útil aplicar las propiedades de simetría de las vibraciones para determinar las que son activas. Una vibración molecular da lugar a una banda fundamental si, y sólo si, la simetría de la vibración es la misma que la de una o más coordenadas x, y, z.

**Espectroscopía Raman.** Estudia la luz *dispersada* en lugar de la absorbida o emitida. Una molécula puede absorber un fotón si la energía de éste coincide con una diferencia entre niveles cuánticos. Pero la colisión entre fotón y molécula también puede dispersar el fotón, independientemente de la energía de éste. La mayoría de los fotones dispersados no sufren ningún cambio en su frecuencia y energía, pero una pequeña fracción intercambia energía con la molécula durante la colisión.

## Referencias (Capítulo 2)

- 1 H.Bubert and H.Jenett, "Surface and thin film analysis principles, instrumentation, applications" edit. Wiley.VCH, pag 277.
- 2 <http://www.hcdsc.gov.ar/biblioteca/ises/biologia/QUI/A%2028%20Introduccion.pdf>
- 3 [http://www2.uah.es/edejesus/resumenes/DECI/tema\\_3.pdf](http://www2.uah.es/edejesus/resumenes/DECI/tema_3.pdf).

## Capítulo 3. Introducción al XPS

### 3.1 ¿Qué es la técnica XPS?

El XPS es una técnica espectroscópica de fotoelectrones que figura como una poderosa y versátil técnica cuantitativa no destructiva, que se usa para analizar la superficie de los sólidos de aproximadamente los primeros 60 Å a partir de una superficie. Con esta técnica de análisis se puede obtener información química de la superficie del material, el objetivo de emplear esta técnica es para determinar la composición y el estado químico de los materiales presentes en la superficie de materiales sólidos. Las bases de esta técnica yacen en la explicación de Einstein del efecto fotoeléctrico.<sup>1</sup>

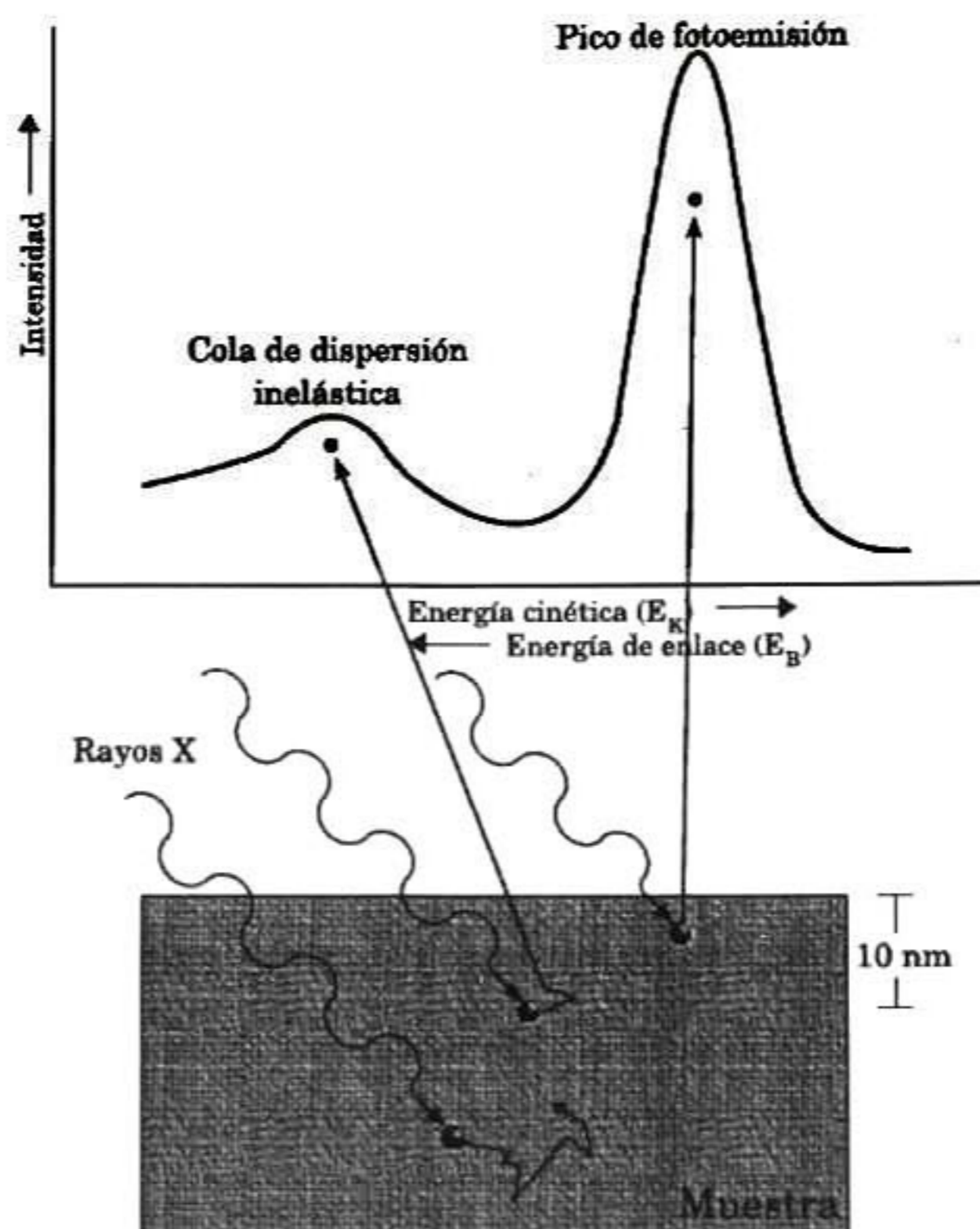
#### 3.1.1 Conceptos básicos

Como ya se había mencionado, la técnica XPS es una técnica sensible a la superficie de los sólidos, esto debido a que los electrones exhiben una pequeña capacidad para viajar dentro de los sólidos, lo que conduce que, aunque en un experimento XPS la muestra bajo estudio se irradia con rayos-X de aproximadamente 1 keV de energía, los cuales pueden penetrar 1000 nm (10000 Å) ó mas dentro de la muestra y estimular la fotoemisión de electrones a estas profundidades, solamente aquellos fotoelectrones emitidos en zonas de la muestra con una profundidad menor a 10nm (100 Å), podrán escapar del sólido, este suceso es debido al camino libre medio inelástico  $\lambda$ , (IMFP por su nombre en inglés) y al parámetro que determina la probabilidad de la fotoionización que es la sección eficaz de fotoionización ( $\sigma$ ).

#### Camino libre medio ( $\lambda$ )

En espectroscopias de fotoelectrones por rayos-X es importante tener en mente el concepto del camino libre medio inelástico que se define como la distancia media (nanómetros) que un electrón con una energía dada viaja entre sucesivas

colisiones inelásticas (Figura 3.1). Es decir, la distancia media que un electrón viaja a través de un sólido sin perder energía. Otra forma de definir, es como la distancia que un rayo de electrones puede viajar dentro de un sólido antes que su intensidad decaiga  $1/e$  de su valor inicial.



**Figura 3.1** Diagrama esquemático donde se ilustra que sólo los electrones que son emitidos de la superficie de una muestra y que no han perdido energía, contribuirán al pico de fotoemisión. Los electrones que son emitidos de la zona de la superficie y que han perdido energía por colisiones inelásticas, contribuirían al *background*.

El camino libre medio inelástico se calcula considerando la energía cinética, nivel profundo y orbital de cada uno de los elementos que se encuentren presentes en el sólido. Considerando la información anterior se hace uso del programa EAL (longitud de atenuación efectiva) que es un software con una base de datos estándar propuesto por el instituto nacional de estándares y tecnología NIST (en inglés, National Institute of Standards and Technology). Para utilizar el software

EAL es importante conocer el número de electrones de valencia por molécula, la densidad del compuesto ( $\text{g/cm}^3$ ), el gap de energía (eV) y el ángulo de incidencia de la fuente de rayos-X ya que son parámetros muy importantes para realizar el cálculo del camino libre medio inelástico.

### Sección eficaz

La sección eficaz de fotoionización se define como la probabilidad por unidad de área por unidad de tiempo, que un fotón con una energía dada, sea absorbido por un átomo para excitar los fotoelectrones. El término sección eficaz es tomado de los procesos clásicos de dispersión, y ella es en realidad, un área ficticia que representa la fracción de los fotones entrantes que serán absorbidos en los procesos de fotoionización.

La sección eficaz juega un papel fundamental para evaluar la concentración relativa de los diversos elementos presentes dentro del sólido. Contabilizar las distintas cuestiones que afectan a la sección transversal es de suma importancia no sólo para los estudios de química cuantitativa (incluyendo ángulo XPS con resolución angular), sino también para una comparación adecuada entre los resultados obtenidos en las diferentes herramientas de XPS, o en la misma herramienta pero con diferentes fuentes de rayos-X.

En el marco de un solo electrón y con aproximaciones eléctrico-dipolo, la dependencia angular y el diferencial fotoeléctrico de la sección eficaz para rayos X linealmente polarizados está dada por:<sup>2</sup>

$$\text{Ecuación 3.1} \quad \frac{d\sigma_{nl}(h\nu)}{d\Omega} = \frac{\sigma_{nl}(h\nu)}{4\pi} \left[ 1 + \beta_{nl}(h\nu) \frac{1}{2} (3 \cos^2 \gamma - 1) \right]$$

donde  $\sigma_{nl}$  es la sección eficaz para electrones en el orbital  $nl$ ,  $\Omega$  es el ángulo sólido en la dirección del fotoelectrón expulsado,  $\gamma$  es el ángulo entre el vector de polarización y la dirección del fotoelectrón,  $\beta$  es el factor de asimetría que depende de la energía del fotoelectrón y del nivel del cual fue expulsado.



Para fuentes de rayos X no polarizado, el factor  $\cos^2 \gamma$  debe calcularse el promedio de todas las polarizaciones del campo eléctrico. Para la radiación procedente directamente de un ánodo no hay polarización preferida. En este caso, el diferencial promedio de la sección eficaz está dada por:

$$\text{Ecuación 3.2} \quad \overline{\frac{d\sigma_{nl}(h\nu)}{d\Omega}}_u = \frac{\sigma_{nl}(h\nu)}{4\pi} \left[ 1 + \beta_{nl}(h\nu) \frac{1}{2} \left( 3 \frac{\text{sen}^2 \alpha}{2} - 1 \right) \right]$$

donde  $\alpha$  es el ángulo entre la fuente de rayos-X y el eje del analizador (el subíndice "u" significa rayos-X "sin polarizar"). Esta expresión se emplea extensamente sin tomar en cuenta una fuente de rayos X monocromatizada ó no-monocromatizada (el término asimétrico es a veces escrito como  $\frac{1}{2} \beta P_2(\cos \alpha)$ , donde  $P_2$  es el polinomio de segundo grado de Legendre).

Una fuente típicamente monocromatizada consiste de un ánodo que emite rayos X no-polarizados que por difracción de Bragg se reflejada hacia la muestra por un conjunto de cristales que componen el monocromador. Los cristales suelen ser inclinadas para permitir el enfoque. En este caso, la Ecuación 3.2 no puede aplicarse debido a que el haz incidente está polarizada por el efecto de la reflexión de Bragg. Este efecto de polarización tiende a ser ignorado para el cálculo de las concentraciones relativas de las diferentes especies atómicas, es por ello que se realiza una corrección a la Ecuación 3.2 considerando el efecto del monocromador para un haz linealmente polarizado se puede escribir como el promedio de la diferencial de la sección eficaz:<sup>3</sup>

$$\text{Ecuación 3.3} \quad \overline{\frac{d\sigma_{nl}(h\nu)}{d\Omega}} = \frac{\sigma_{nl}(h\nu)}{4\pi} \left[ 1 + \beta_{nl}(h\nu) \frac{1}{2} \left( \frac{3 \sin^2 \alpha \cos^2 \delta}{1 + \cos^2 \delta} - 1 \right) \right]$$

donde  $\alpha$  es el ángulo entre la fuente de rayos X y el analizador,  $\delta$  es el ángulo de Bragg en el cristal del monocromador. Es importante señalar que la mayoría de los monocromadores utilizados en XPS utilizan un cristal de cuarzo con un ángulo de difracción  $\delta=23.5^\circ$  para una radiación Al- $K_\alpha$ .

## 3.2 Funcionamiento

Un entendimiento de efecto fotoeléctrico es esencial para poder apreciar el método de análisis superficial XPS. Cuando un fotón impacta con un átomo, dependiendo de su energía, puede ocurrir uno de los tres eventos siguientes<sup>4</sup>:

El fotón puede ser desviado por un electrón de un orbital atómico, conduciendo a una pérdida parcial de energía, lo cual se conoce como Efecto Compton.

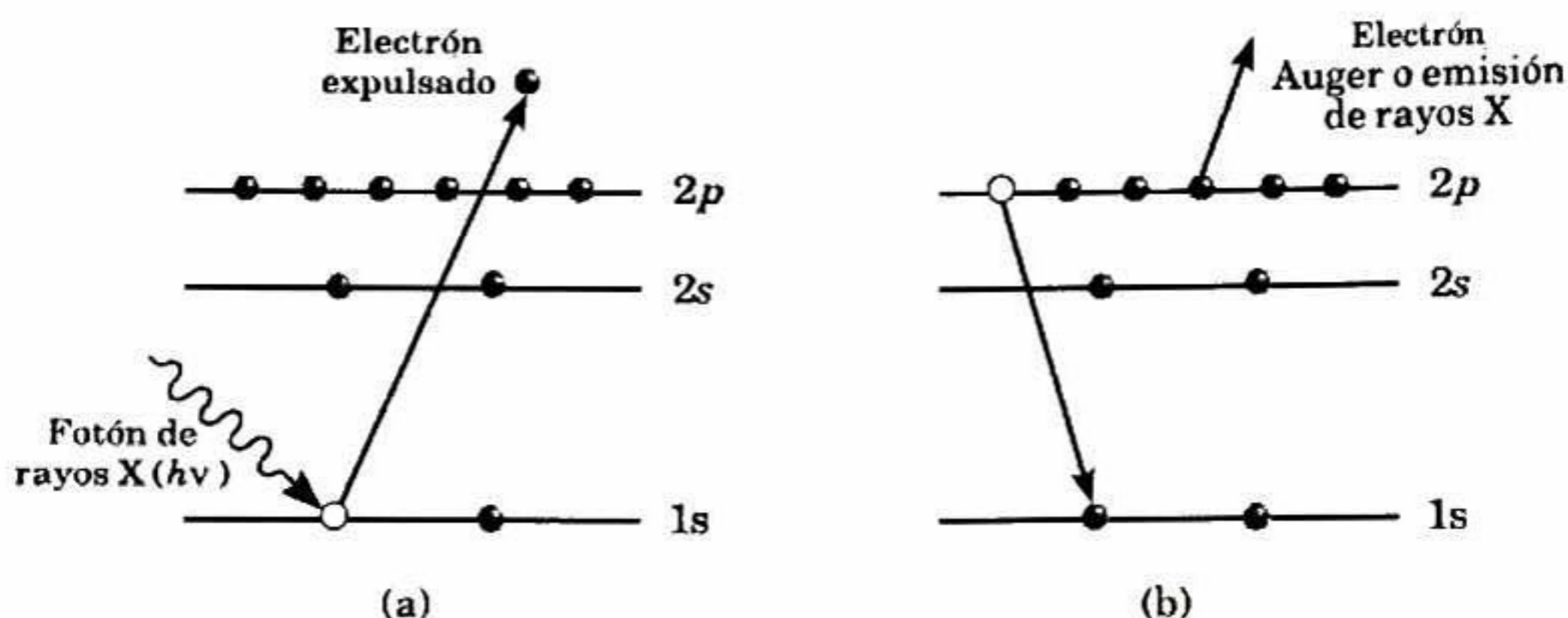
El fotón puede interactuar con el átomo y conducir a la producción de un par electrón-positrón.

El fotón puede interactuar con un electrón de un orbital atómico y transferir toda su energía al electrón, produciendo de esta manera la emisión del electrón por el átomo.

El tercer proceso describe correctamente la foto-emisión de un electrón. La física básica de este proceso para un átomo libre se puede explicar por la relación de Einstein (Ecuación 3.4 ).

$$\text{Ecuación 3.4} \quad E_B = h\nu - E_k$$

donde  $h\nu$  es la energía del fotón excitante,  $E_k$  es la energía cinética del electrón emitido, y  $E_B$  es la energía de enlace o ligadura del electrón en el átomo, la cual se define como la energía positiva necesaria para remover el electrón del átomo y ponerlo a una distancia  $r=\infty$  de éste. La Figura 3.2 muestra el proceso de fotoemisión de un átomo aislado.



**Figura 3.2** Proceso de fotoemisión para un átomo aislado. (a) un átomo que posee en su estado inicial  $n$  electrones, es impactado por un fotón de rayos X que le transfiere su energía a un electrón de un nivel profundo, conduciendo a la fotoemisión de dicho electrón. (b) el átomo ahora en un estado de  $n-1$  electrones puede reorganizarse por la caída de un electrón de un nivel de energía más alto al hueco formado en el nivel profundo. Puesto que el electrón cae a un estado de energía menor, el átomo puede disminuir el exceso de energía expulsando un segundo electrón (electrón Auger) o emitiendo un fotón de rayos X.

En los sólidos, la presencia de la superficie hace que una energía adicional se deba aplicar para remover un electrón desde un nivel de energía de un átomo perteneciente al sólido, hacia el exterior del material. Esta energía adicional se llama función trabajo  $\phi$ , y se define como la mínima energía requerida para llevar un electrón del nivel de Fermi al nivel de vacío.<sup>1, 5</sup> Es entendido que un átomo dentro de un sólido está sometido a múltiples interacciones, cosa que complica el proceso de fotoemisión de un sólido, ya que dicho proceso se traduce en un problema de muchos cuerpos en donde el electrón excitado puede experimentar procesos inelásticos en el volumen (bulk) del material.<sup>6</sup> El proceso fotoeléctrico en un sólido se puede describir mediante el modelo propuesto por Berglund y Spicer, el cual se descompone en tres etapas:

- 1) Interacción entre el fotón incidente y un electrón de un átomo del sólido, resultando en la excitación del electrón desde un nivel de energía  $E_i$  hacia un estado libre  $E_j = E_i + h\nu$ .

- 2) Propagación del electrón excitado hacia la superficie del sólido. En el transcurso de esta segunda etapa puede ocurrir cualquiera de los siguientes eventos:

El electrón no experimenta colisiones inelásticas y llega a la superficie con la energía cinética inicial con la cual fue expulsado del átomo. Electrones de este tipo contribuyen a los picos fotoelectrónicos primarios.

El electrón interactúa inelásticamente, perdiendo de esta manera parte de su energía cinética inicial. Estos electrones contribuyen a diferentes picos ubicados a energías cinéticas mas bajas que la de los picos primarios.

El electrón colisiona inelásticamente múltiples veces, resultando en una gran pérdida de energía cinética, tal que, se obtiene un electrón secundario que pasa a formar parte del fondo o background del espectro.

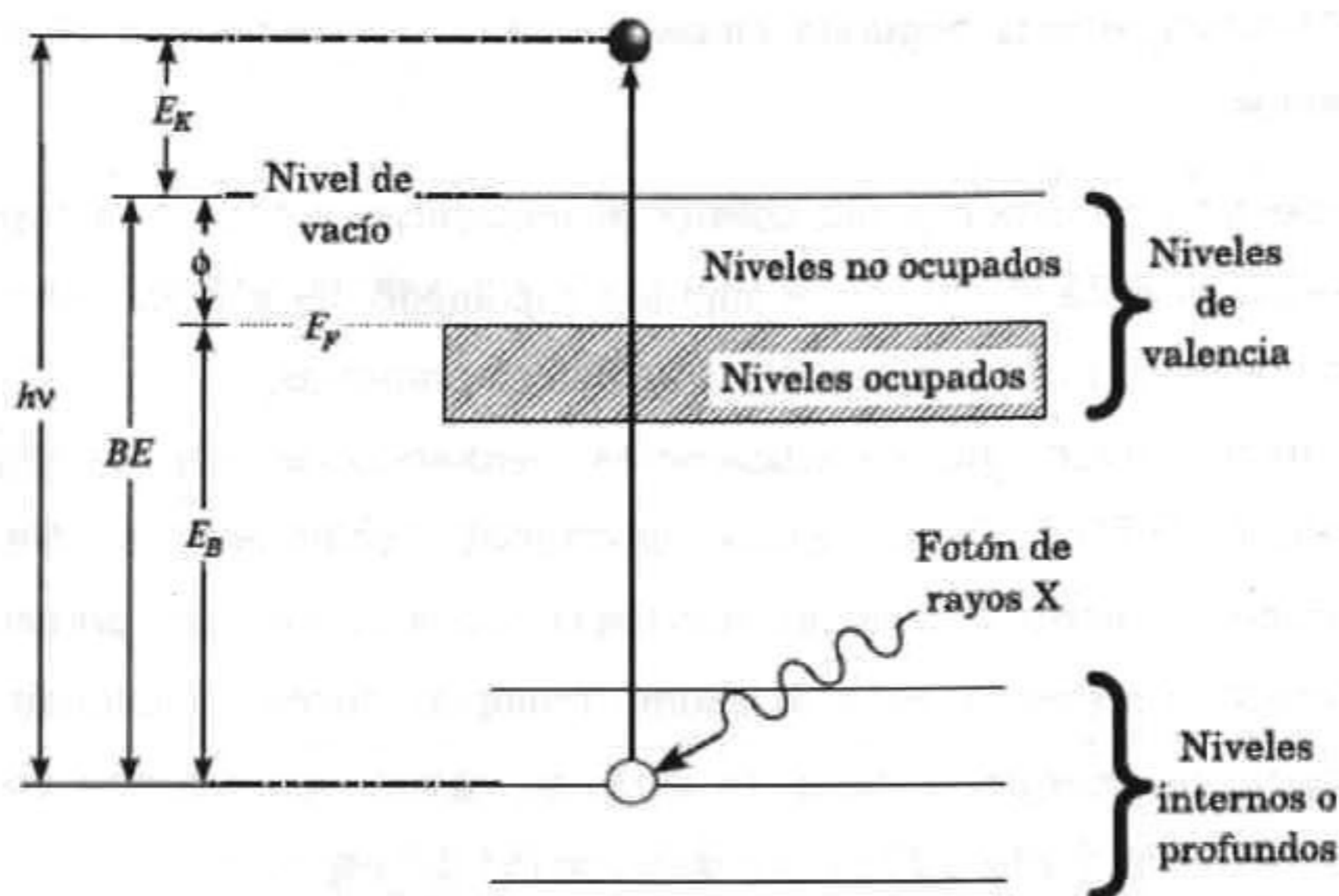
El electrón nunca alcanza la superficie del sólido y no escapa de él.

- 3) Si el electrón tiene la energía suficiente, sobrepasa la barrera de la superficie y sale del sólido.

En el caso de los sólidos, la relación de Einstein que describe el efecto fotoeléctrico tiene la siguiente forma:

$$\text{Ecuación 3.5} \quad h\nu = E_k + E_B + \phi$$

donde  $E_k$  es la energía cinética del electrón,  $\phi$  es la función trabajo del sólido y  $E_B$  es la energía de enlace del electrón en el nivel del cual es originado dentro del sólido, energía que por convención se mide con respecto al nivel de Fermi. La suma  $E_B + \phi$  es igual a la energía de enlace del electrón en el sólido, parámetro que se denota como  $BE$ . La Figura 3.3 es una representación esquemática del efecto fotoeléctrico en un sólido metálico.



**Figura 3.3** Esquema del efecto fotoeléctrico en un sólido metálico. Un fotón de rayos X con suficiente energía incide sobre un sólido y le transfiere toda su energía a un electrón de un nivel profundo. Luego, el electrón sobrepasa la energía de enlace en el sólido  $BE$ , y escapa del mismo con una energía cinética  $E_K$ . La suma de estas dos componentes ( $BE + E_K$ ) es igual a la energía del fotón incidente.

Existen cuatro observaciones asociadas con el efecto fotoeléctrico, ellas son:

- 1) Para un material dado, existe una frecuencia mínima de la radiación incidente, llamada frecuencia umbral, bajo la cual la emisión fotoeléctrica no puede ocurrir.
- 2) Si la frecuencia umbral es sobrepasada, el número de electrones emitidos será proporcional a la intensidad de la iluminación. Para entender esto, primero se debe tener presente que la intensidad de la luz tiene que ver con el número de fotones; si se usan fotones de suficiente energía para estimular la emisión de electrones, al aumentar la intensidad de la radiación incidente más fotones bombardearán la muestra y por consiguiente se producirán más fotoelectrones.
- 3) La energía cinética de los electrones emitidos es linealmente proporcional a la frecuencia de los fotones excitados (Ecuación 3.5).<sup>7</sup>

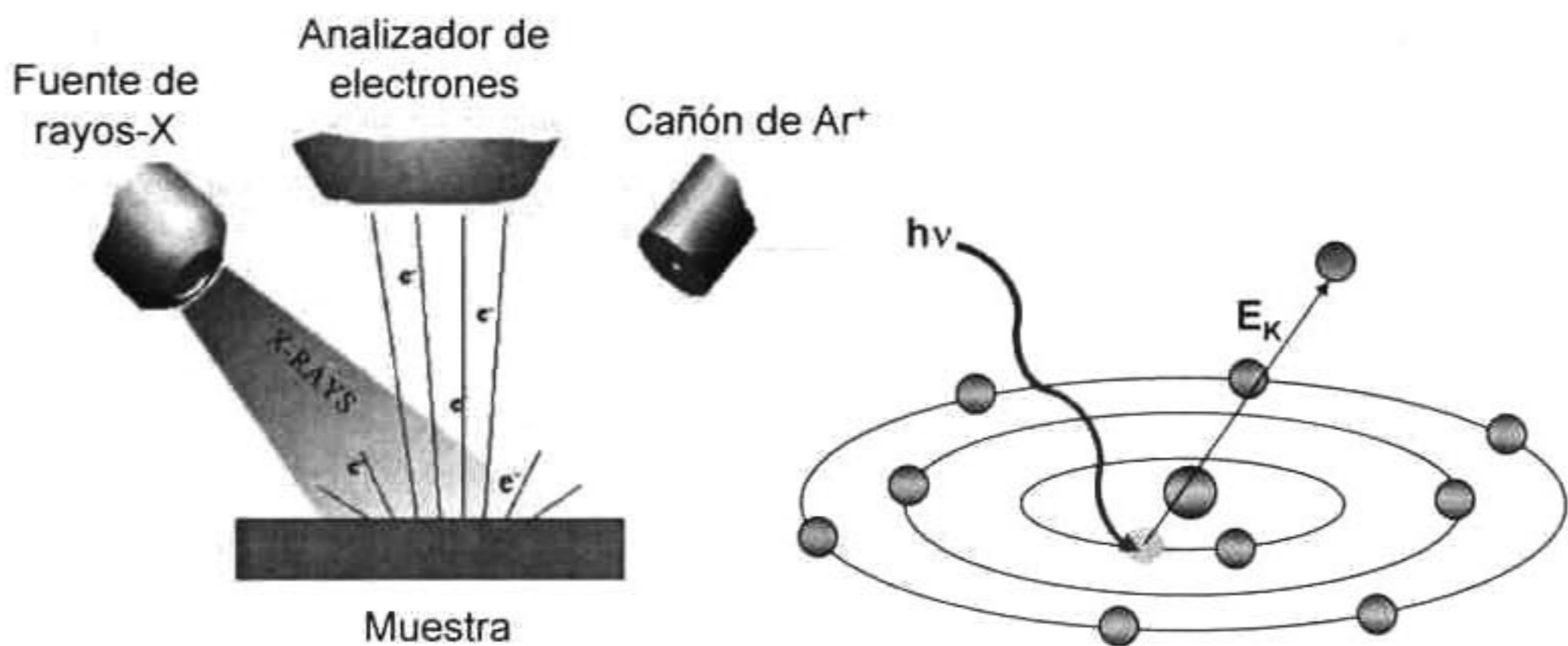
- 4) La diferencia de tiempo entre los procesos de excitación y emisión es extremadamente pequeña.

Finalmente, se debe mencionar que el parámetro que determina la probabilidad de la fotoionización es la sección eficaz de fotoionización  $\sigma$ , que ya se definió en la sección 3.1.1.

### 3.3 ¿En que consiste la técnica?

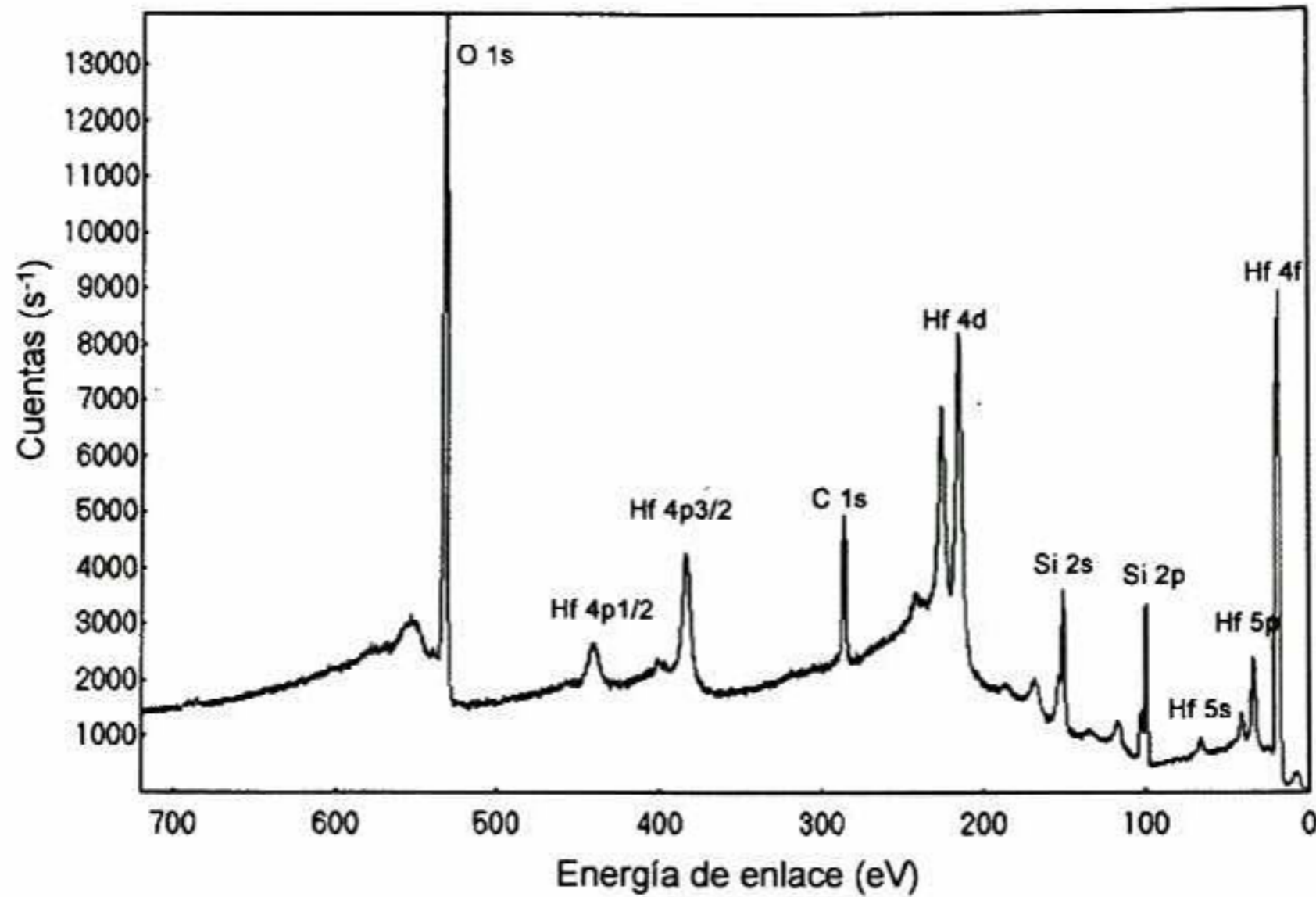
La técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X consiste básicamente en la excitación mediante un haz de rayos-X de los niveles más internos de los átomos, provocando la emisión de fotoelectrones que nos proporcionan información sobre la energía de cada nivel y, por tanto, sobre la naturaleza de cada átomo emisor.

En un experimento de XPS, la superficie de la muestra se pone primero en un ambiente de ultra alto vacío y luego se irradia con un haz de rayos X de aproximadamente 1 keV de energía, causando con ello la foto-emisión de electrones pertenecientes a los niveles profundos (principalmente) y a los niveles de valencia de los átomos de la superficie ver Figura 3.4.



**Figura 3.4** (Izquierda) Superficie irradiada con una fuente de fotones de alta energía que provoca la emisión de electrones. (Derecha) El fotón imparte su energía a un electrón de un nivel electrónico interior, y este es emitido

Por otra parte, se debe mencionar que en un experimento de XPS las variables que se miden son el número de electrones emitidos ( $Y$ ) y la energía cinética o de enlace ( $X$ ) de los mismos, tal como se muestra en la Figura 3.5.<sup>8</sup>

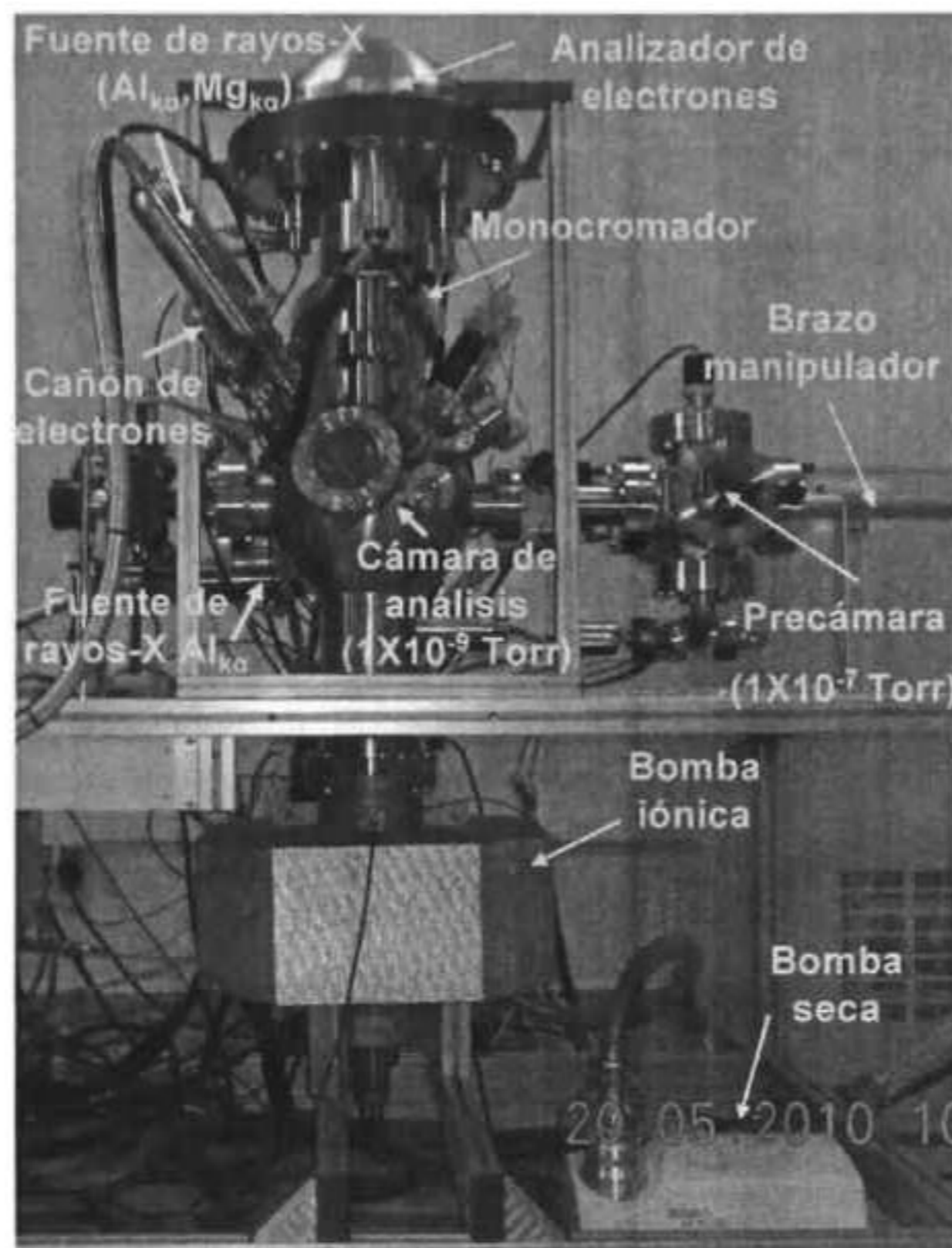


**Figura 3.5** Espectro de XPS de baja resolución de una película de óxido de hafnio crecida sobre un sustrato de silicio. Cada uno de los picos corresponde a un nivel cuántico profundo de los elementos presentes en la película.

Puesto que la energía del haz es  $h\nu$ , si el fotoelectrón sale con una energía cinética  $E_K$ , la diferencia entre ambas proporciona la energía de enlace ( $E_B$ ) del átomo en particular (ver Ecuación 3.4 y Figura 3.5), lo cual es característica de cada elemento.

### 3.4 Instrumentación

En un experimento de XPS, la superficie a ser analizada se pone primero en un ambiente de ultra alto vacío ( $\sim 10^{-9}$  torr) que se consigue mediante el uso de bombas turbo-moleculares y bombas iónicas apoyadas con vacíos previas obtenidas por bombas rotatorias (bomba seca) ver Figura 3.6.



**Figura 3.6** Descripción general del equipo de XPS.

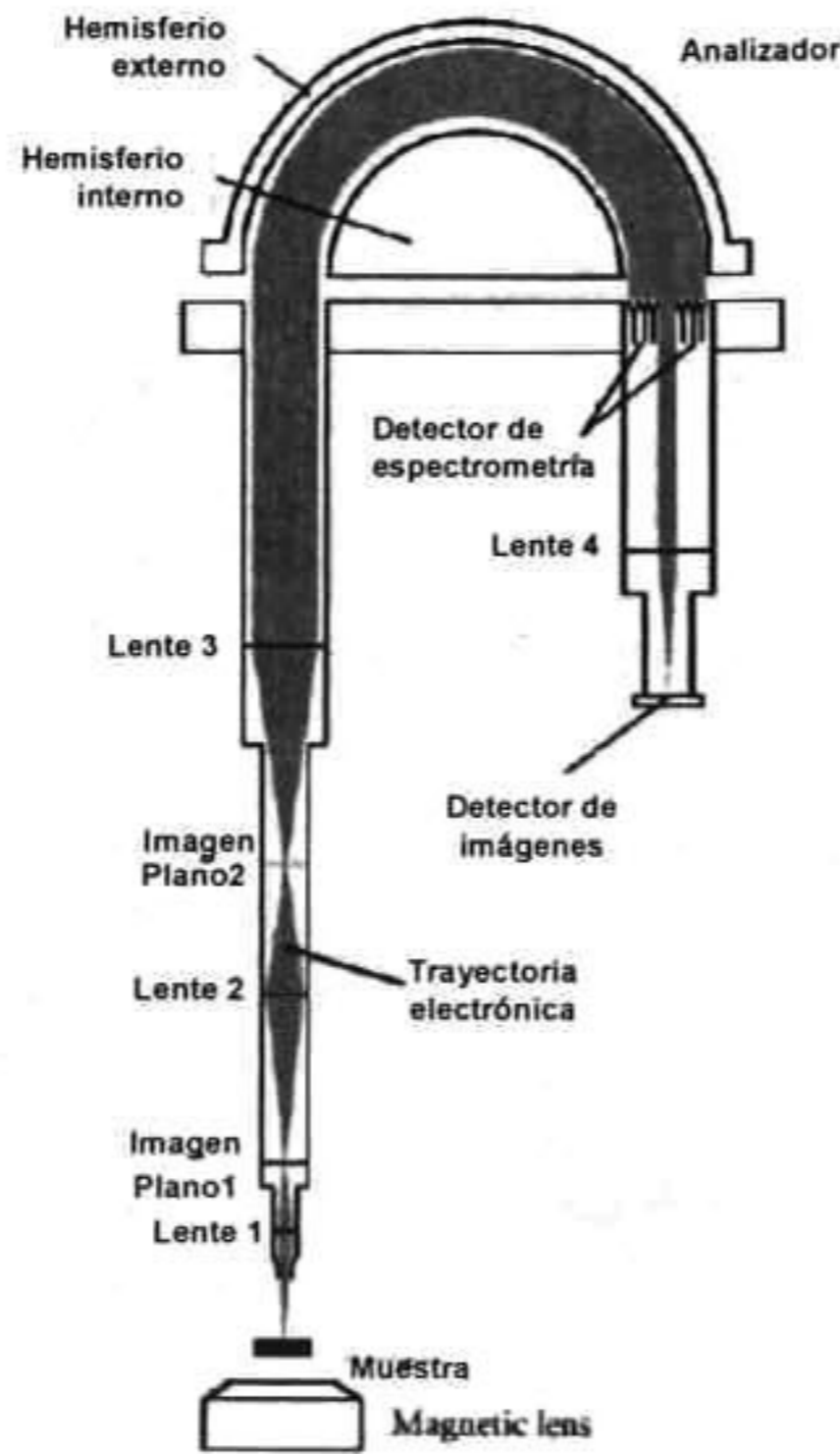
### Sistema de vacío

Las condiciones de vacío son de suma importancia, esto por tres razones. Primero, los fotoelectrones emitidos deben ser capaces de viajar desde la muestra hasta el detector, a través del analizador, sin colisionar con partículas de gas que los puedan desviar de sus trayectorias, es decir, el camino libre medio de los electrones debe ser mas grande que las dimensiones del espectrómetro. Segundo, algunos componentes tales como la fuente de rayos X requieren de condiciones de vacío para poder operar. Y tercero, la composición de la superficie de la muestra bajo investigación no debe cambiar durante el experimento.

### Analizador de electrones

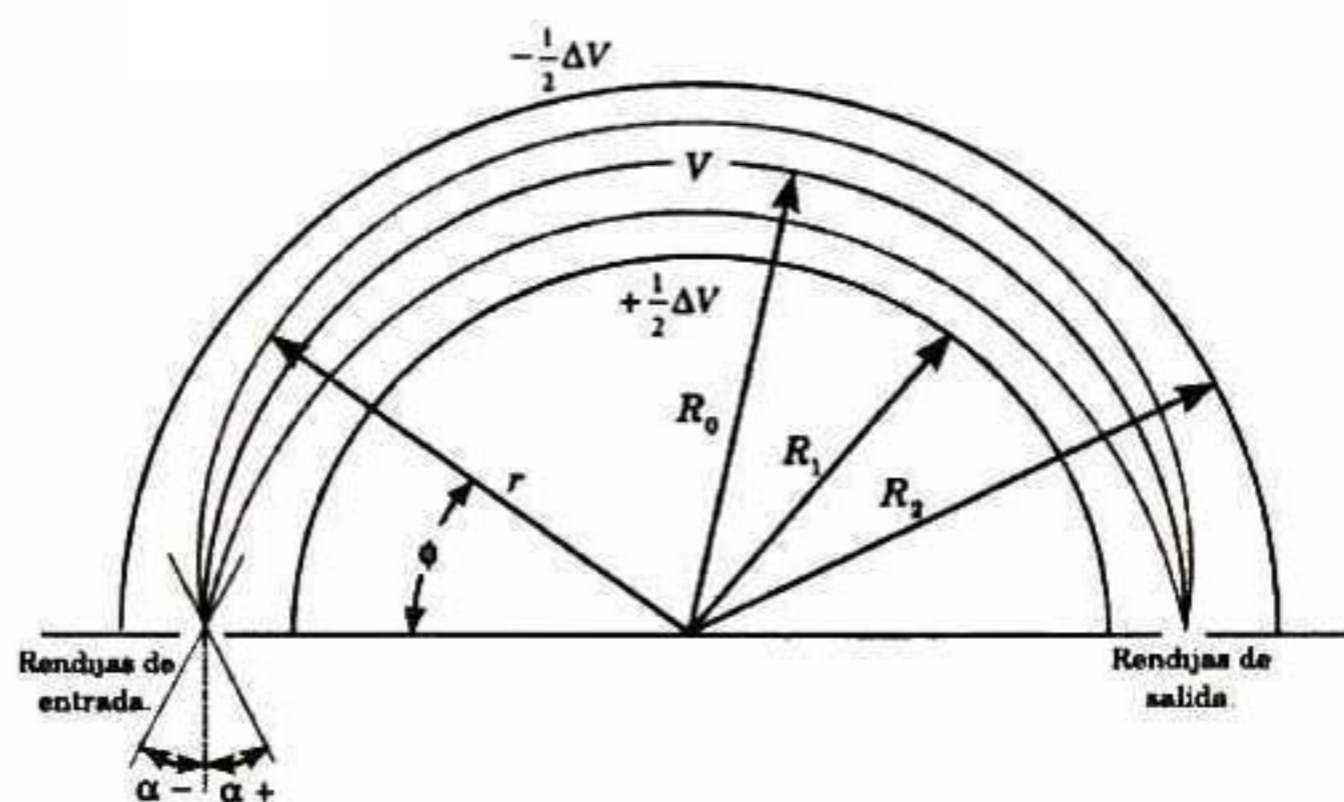


También es importante conocer el funcionamiento del sistema de análisis que está constituido por tres componentes: un conjunto de lentes colectoras, el analizador de energía y el detector.



**Figura 3.7** Diagrama esquemático que ilustra los principios de la adquisición paralela de imágenes de fotoelectrones.

Debido a que los electrones que son analizados en XPS poseen bajas energías cinéticas, y como consecuencia de que los campos magnéticos son difíciles de producir y de manejar en ultra alto vacío, todos los analizadores son de tipo electrostático. El analizador que se utiliza en el equipo de XPS es el analizador hemisférico concéntrico (CHA) este analizador consta de dos hemisferios concéntricos de radios  $R_1$  y  $R_2$  entre los cuales se aplica un potencial  $\Delta V$ , tal que el hemisferio externo es negativo, el hemisferio interno es positivo y una superficie equipotencial de radio  $R_0$ , ubicada entre los dos hemisferios y que en una situación ideal tiene un radio  $R_0 = (R_1 + R_2)/2$ , es formada. El potencial de la línea central es conocido como la energía de paso.



**Figura 3.8** Esquema gráfico del principio de operación del analizador hemisferio concéntrico.  $R_1$  y  $R_2$  representan los radios del hemisferio interno y externo, respectivamente, mientras que  $R_0$  es la superficie equipotencial media entre los hemisferios que se forma durante la aplicación del potencia  $\Delta V$ .

Además la relación entre el potencial de reflexión y la energía cinética  $E$ , que debe tener un electrón para viajar desde le entrada hasta la salida del analizador de energía a través de la orbita circular de radio  $R_0$  es:

**Ecuación 3.6** 
$$e\Delta V = E \left( \frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right)$$

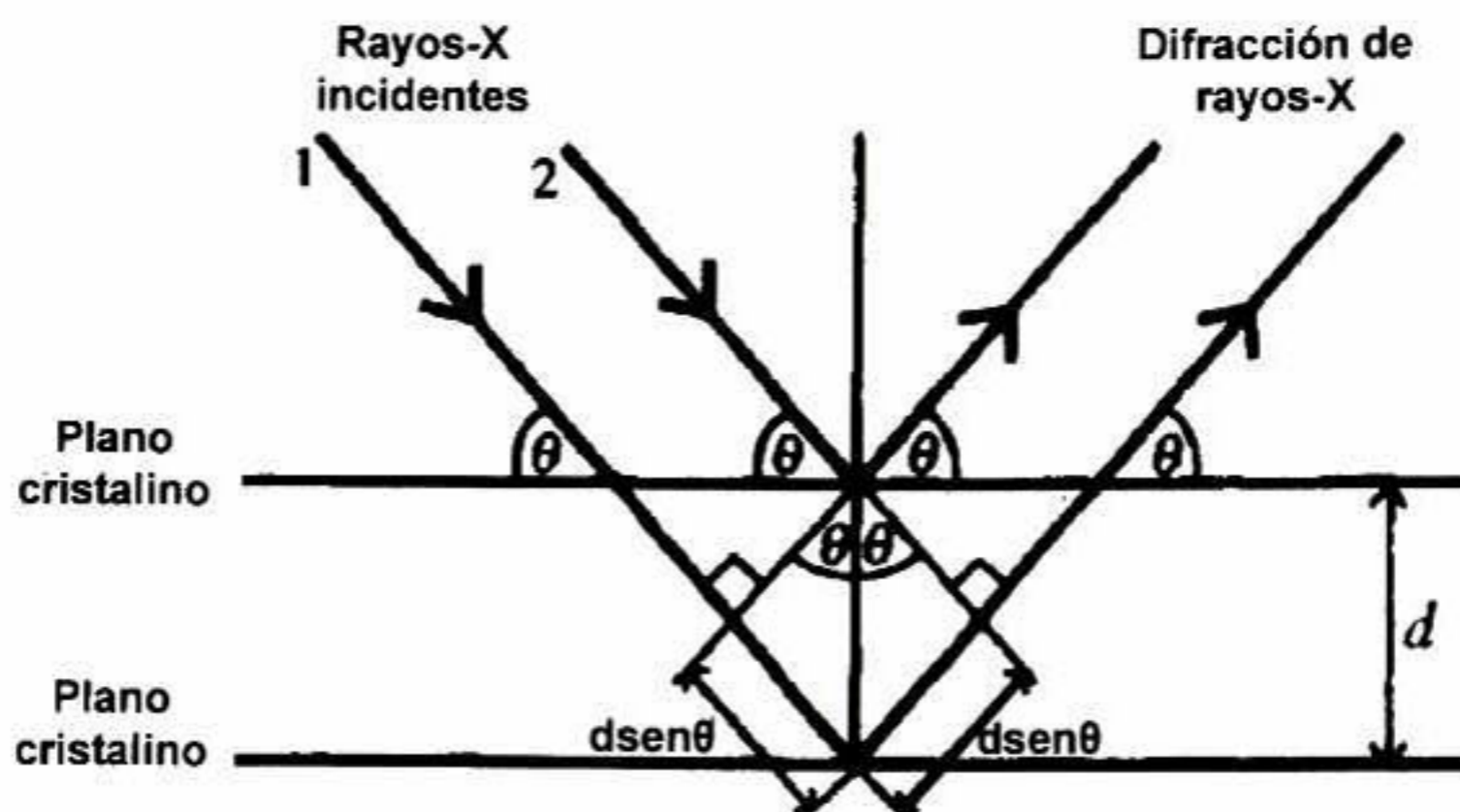
donde la energía cinética de los electrones viene dada por  $E$ ,  $e$  es la carga del electrón,  $\Delta V$  es la diferencia de potencial entre los hemisferios.

**Fuente monocromática de rayos-X**

La creación de un haz monocromático es debido a la difracción de los rayos en una red cristalina. La base de éste fenómeno está en la ecuación de Bragg, que describe la condición de interferencia constructiva para los rayos-X que atraviesan los planos atómicos de un cristal (Ecuación 3.7).

**Ecuación 3.7** 
$$D \text{ Sen } \theta = n \lambda$$

donde  $\theta$  es el ángulo de la radiación incidente,  $D$  es la distancia entre los planos atómicos de la red cristalina,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X y  $n$  es el orden de la difracción.



**Figura 3.9** Difracción de rayo-X en un cristal de cuarzo.

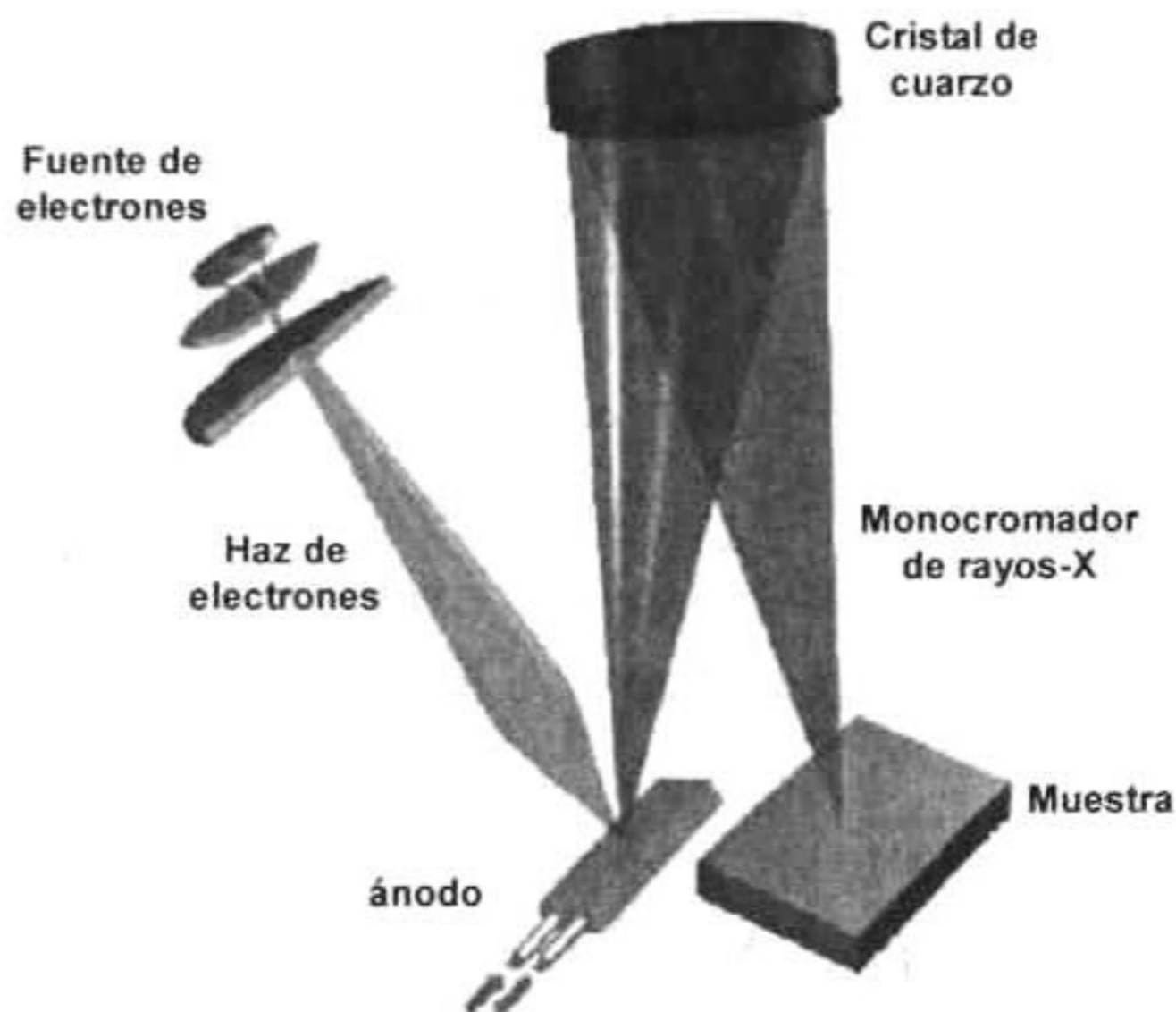
Por lo general, el monocromador en un instrumento XPS se utiliza para la radiación del Al  $K\alpha$ , el espacio en la red cristalina del cuarzo significa que la reflexión de primer orden se produce en un ángulo conveniente (Figura 3.10). Sin embargo, otros materiales y otras órdenes de difracción se han utilizado, como se muestra en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1** La radiación que se puede producir con un monocromador de cristal de cuarzo, tenga en cuenta que en el caso del Cr  $K\alpha$  la línea de la longitud de onda no cumple con la condición de Bragg y es más débil, es por esto que se utiliza la Cr  $K\beta$ .

Difracción de orden	Línea de rayos-X	Energía (eV)
1	Al $K\alpha$	1486.6
2	Ag $L\alpha$	2984.3
3	Ti $K\alpha$	4510.0
4	Cr $K\beta$	5946.7

El cuarzo es un material conveniente, ya que es relativamente inerte, compatible con las condiciones de ultra alto vacío, que se puede doblar o rotar en la forma

correcta y su espaciado reticular proporciona un ángulo de difracción conveniente para la radiación Al K $\alpha$ .



**Figura 3.10** Representación esquemática de un monocromador de rayos-X.

Existen varias razones para la elección de utilizar un monocromador de rayos X en un espectrómetro de XPS.

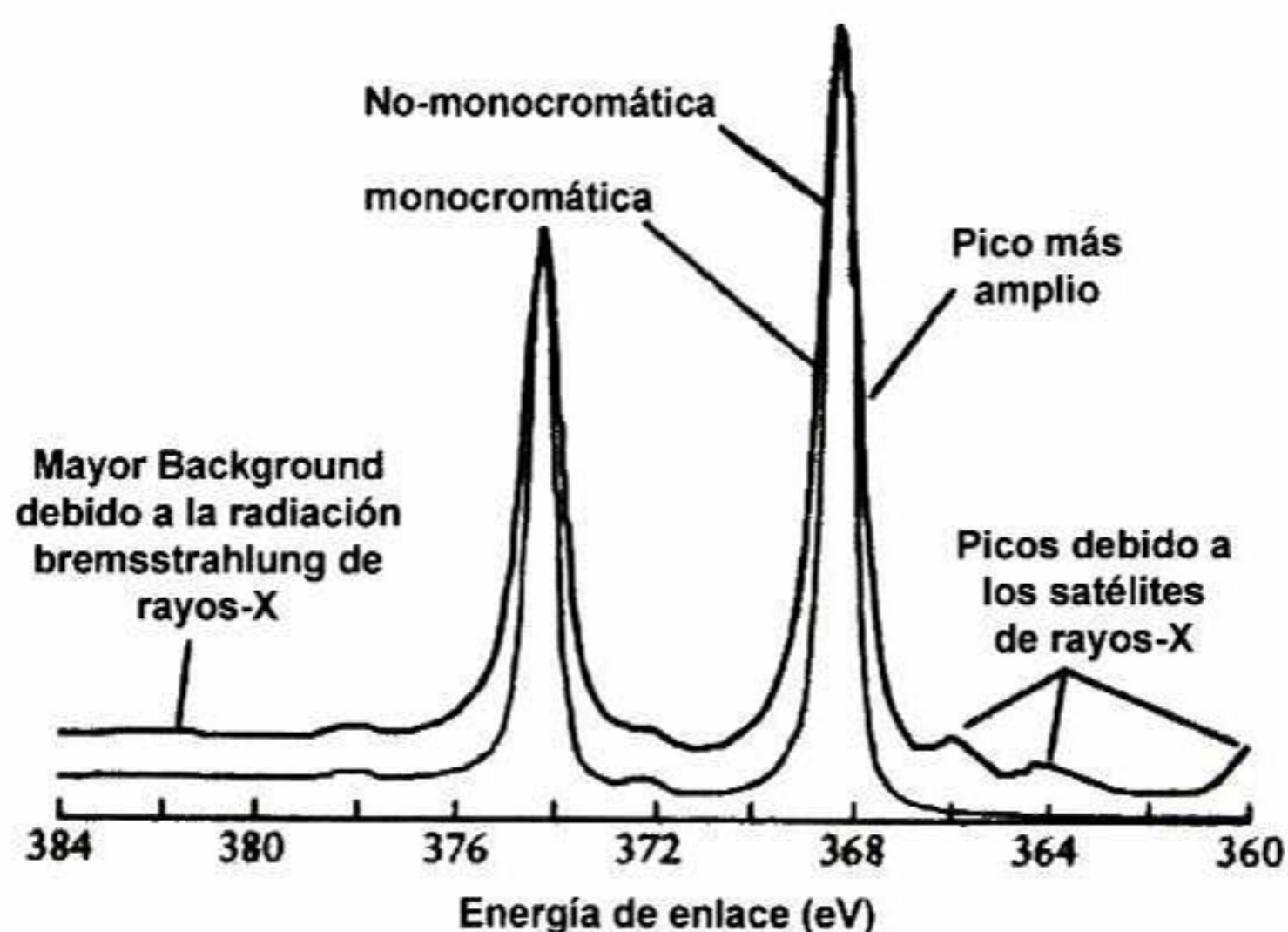
La razón principal para usar una radiación monocromática es la reducción de la anchura de la línea de rayos-X, por ejemplo, de 0.9 eV a aproximadamente 0.25 eV de Al K $\alpha$ . La línea estrecha de rayos-X nos permite obtener espectros XPS mejor definidos y en consecuencia una mejor información química de la muestra.

- Partes no deseadas en el espectro de rayos-x, es decir, satélites shake up y shake-off y el continuo Bremsstrahlung (radiación debida a la aceleración de una partícula cargada) también son eliminados.

La muestra está expuesta a la radiación térmica de la región de la fuente que pueda dañar o alterar la superficie de las muestras delicadas. Cuando se utiliza un monocromador, esta fuente de calor está alejada de la muestra y el daño inducido térmicamente se evita.

Es posible enfocar los rayos-X en un pequeño punto con el monocromador. Esto significa que una pequeña área de la muestra analizada con XPS, se pueden realizar con alta sensibilidad.

Como se puede observar es importante contar con un monocromador ya que sin la monocromatización, la resolución instrumental se ve sumamente afectada (ver Figura 3.11) y sólo permitiría estudios cualitativos (no cuantitativos), por lo que no sería posible definir razones estequiométricas.<sup>9</sup>



**Figura 3.11** Una comparación del espectro del nivel profundo del Ag 3d, obtenida con una fuente monocromática y no-monocromática.

Los espectros que se tomaron para cada una de las nanopelículas fueron utilizando una fuente monocromática.

### Requisitos de las muestras

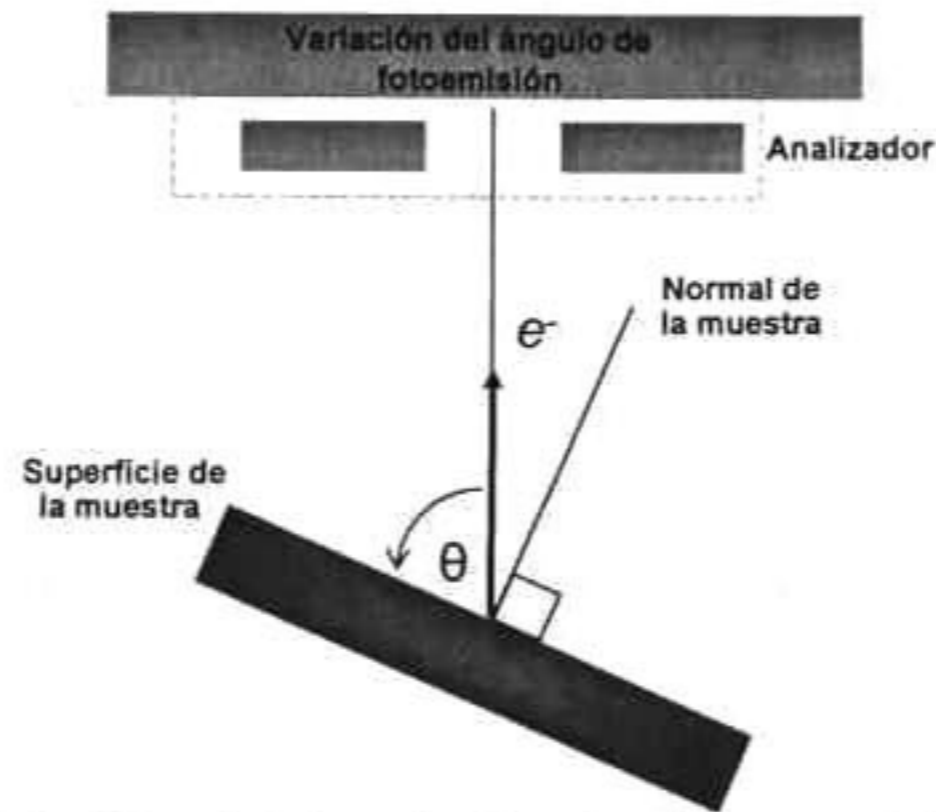
Los cuidados que se han de tomar a la hora del manejo del equipo son relacionados con las condiciones de UHV. Por tanto, se debe evitar que entre aire en el sistema, sobre todo en la cámara de análisis. Las muestras se deben encontrar secas y no han de desprender ningún tipo de gas o vapor que pudiera contaminar las paredes internas del equipo. Tampoco deben descomponerse durante el proceso de irradiación.

Dado que las condiciones de vacío son muy extremas, las muestras deben ser sólidas, sin aceites u otro tipo de materiales que descompongan o evaporen, si ese no es el caso entonces se debe congelar la muestra mediante nitrógeno líquido.

### **3.5 ¿Qué es el Espectroscopía de Fotoelectrones por Rayos-X con Resolución Angular (ARXPS)?**

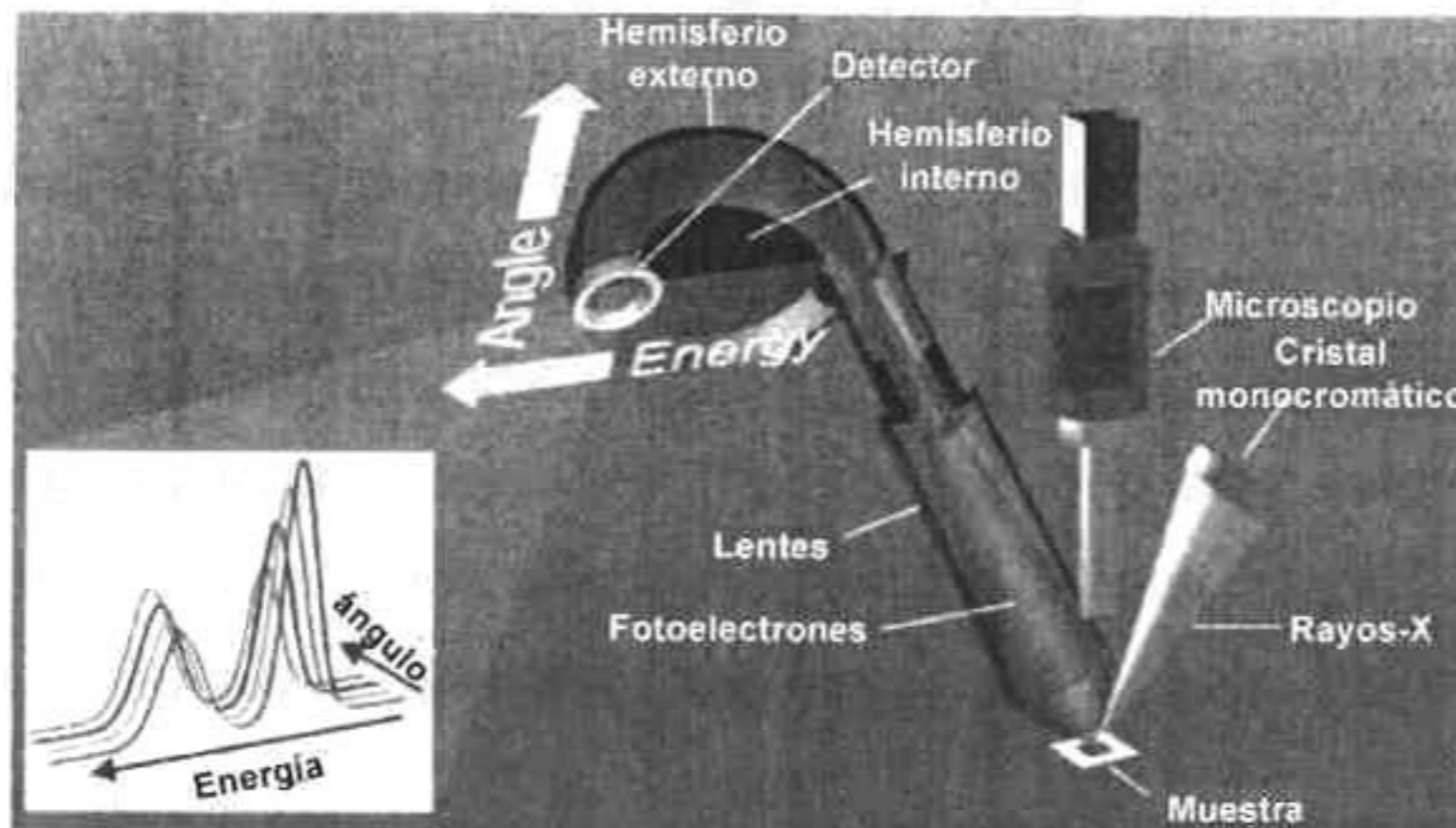
Como se menciona anteriormente, el camino libre medio de los electrones dentro de un medio sólido nos da información sobre el perfil de profundidad en el análisis de XPS. Esto, por supuesto sólo es cierto si los electrones se detectan en una dirección normal a la superficie de la muestra. Si los electrones se detectan en un ángulo normal de la muestra, la profundidad de la información se reduce en una cantidad igual al coseno del ángulo entre la normal de la superficie de la muestra y la dirección del analizador. Esta es la base de una técnica de análisis de gran alcance, resolución angular XPS (ARXPS). Una de las razones de la utilidad del método es que puede aplicarse a las películas que son demasiado delgadas para ser analizadas por técnicas convencionales de perfiles de profundidad o los que sufran daños irreparables por tales métodos (por ejemplo, los polímeros). Otra razón para usar ARXPS es que es una técnica no destructiva que puede proporcionar información de estado químico.

La señal de XPS se puede obtener a diferentes ángulos de escape del electrón, esto se logra inclinando la muestra con el fin de variar el ángulo entre el analizador y la normal a la superficie de la muestra. Los datos de XPS se recogen en una serie de ángulos  $\theta$  que van de  $0^\circ$  a  $75^\circ$  grados. Cinco o seis ángulos suelen ser suficientes (Figura 3.12). Se recomienda tomar datos de  $0^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $55^\circ$ ,  $63^\circ$  y  $70^\circ$ , ya que la mayor cantidad de concentración de datos esta en los ángulos de fotoemisión superior, donde el análisis es más sensible a la superficie de la muestra.



**Figura 3.12** Variación del ángulo  $\theta$  entre la normal de la superficie de la muestra y el analizador.

ARXPS nos permite determinar el espesor de la capa de óxido en nuestra muestra a partir de los espectros registrados a varios ángulos (Figura 3.13).



**Figura 3.13** Esquema general ARXPS.

En la Figura 3.13 se puede observar como la intensidad de los espectros va disminuyendo al aumentar el ángulo de inclinación de la muestra.

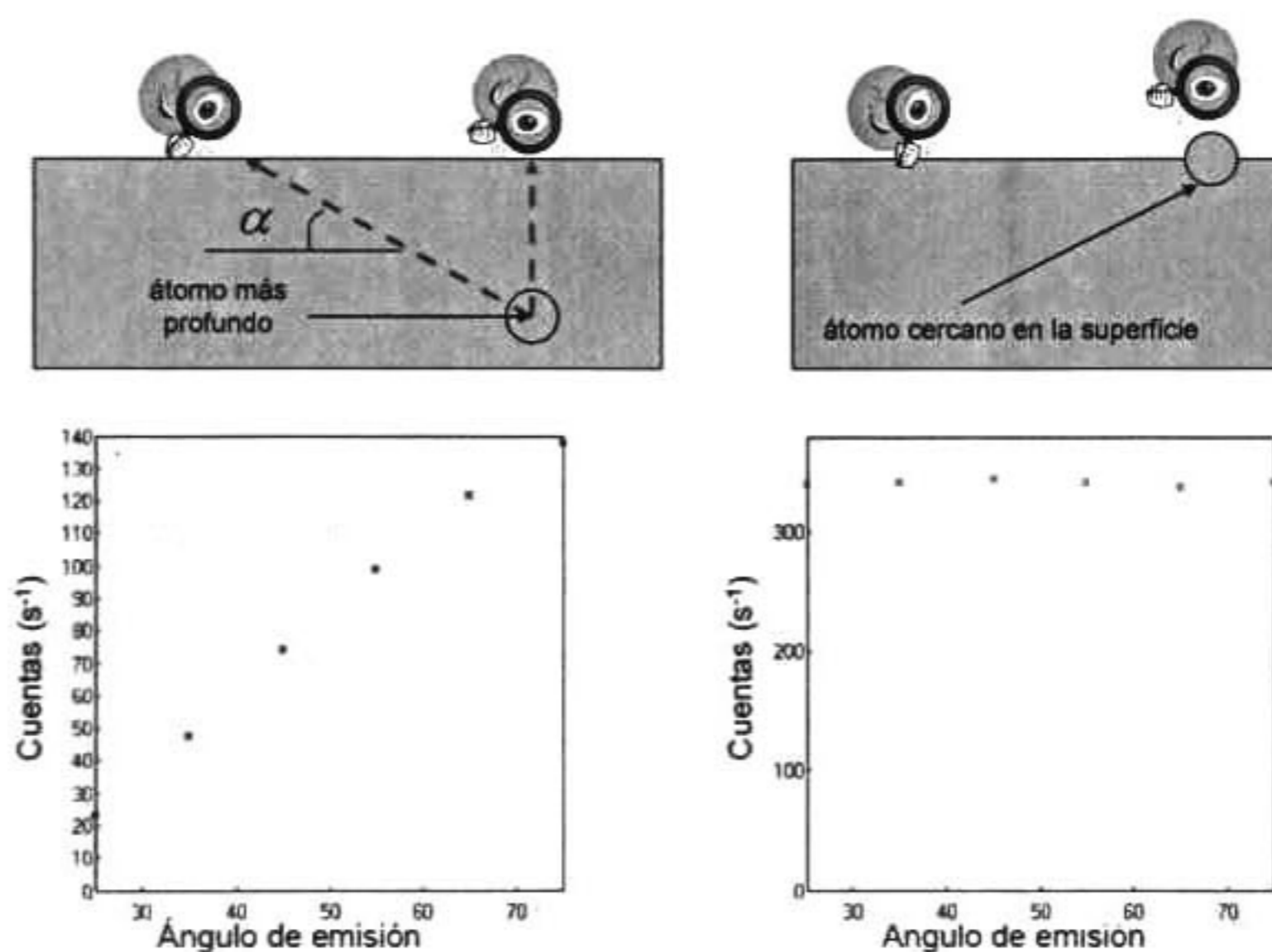
### 3.5.1 Dependencia angular

La distancia  $d'$  que el electrón viaja dentro del sólido antes de escapar está relacionada con la profundidad ( $d'$ ) y el ángulo de emisión ( $\alpha$ ) a través de  $d' = d$

$1/\sin \alpha$ . De acuerdo con la relación de Beer Lambert, la probabilidad de escape depende del ángulo de escape como (Ecuación 3.8):

$$\text{Ecuación 3.8} \quad p = \exp\left(\frac{-d}{\lambda \sin \alpha}\right)$$

Este fenómeno es observado experimentalmente. En la Figura 3.14 se describe la diferencia en la dependencia angular de la señal proveniente de un átomo que se encuentra en la superficie de aquella proveniente de un átomo localizado más profundamente en la película.

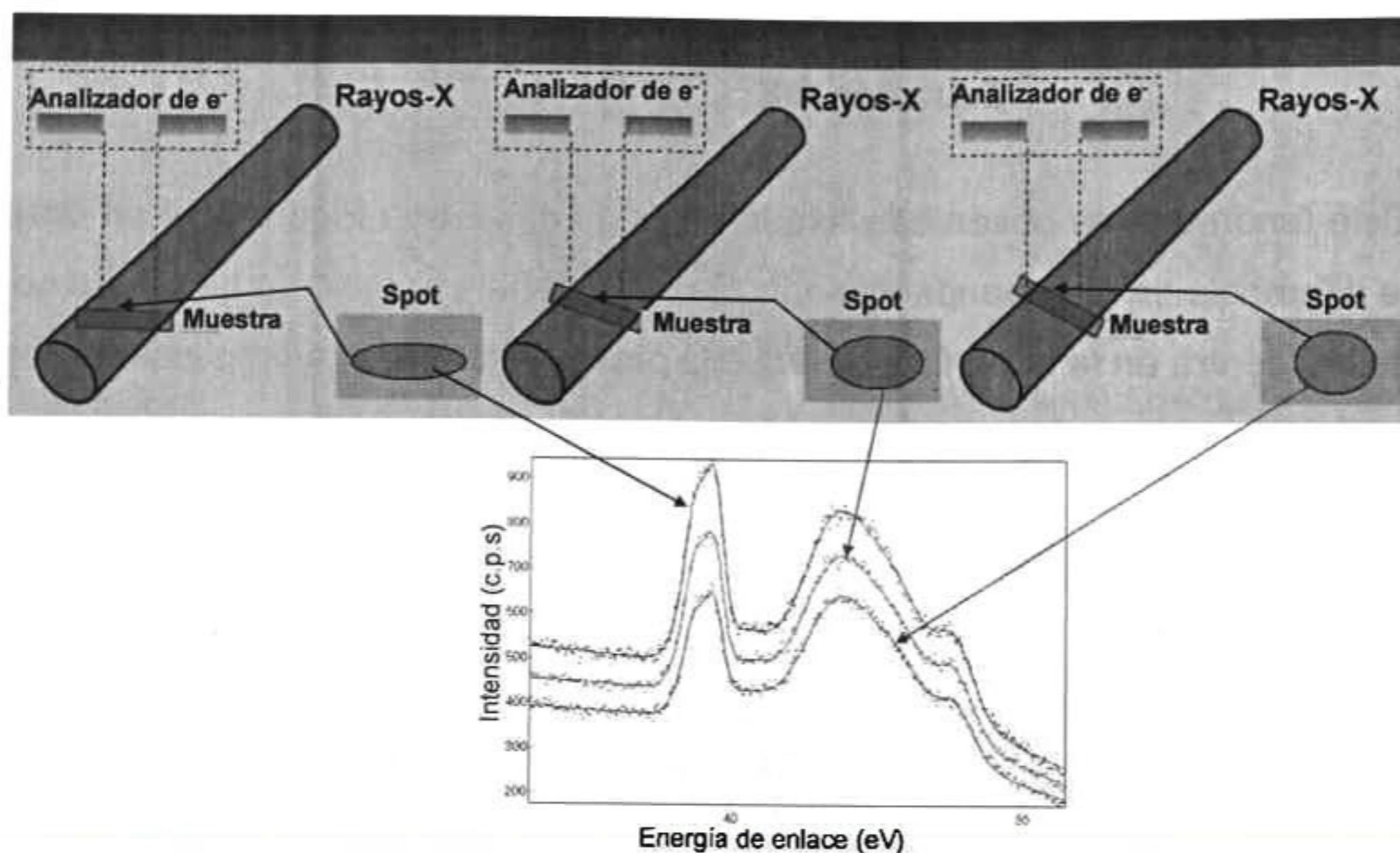


**Figura 3.14**

Dependencia de la intensidad del pico (cuentas) con el ángulo de emisión del fotoelectrón. a) Los electrones originados a una cierta profundidad tienen que recorrer una mayor distancia dentro del sólido cuando salen a un ángulo rasante ( $\alpha$ ) que cuando salen por la vía más corta ( $90^\circ$ ). Por esta razón, la señal a ángulos rasantes es menor que aquella a  $90^\circ$  b) En contraste, los fotoelectrones originados en un átomo en la superficie no tienen que recorrer ninguna distancia dentro del sólido independientemente del ángulo de escape, por lo que la señal a cualquier ángulo de observación es la misma.



Como ya se explicó anteriormente, al variar el ángulo de inclinación la intensidad de la señal cambia, esto debido a que el tamaño de la mancha de haz de rayos-X (spot) cambia al inclinar la muestra ver Figura 3.15



**Figura 3.15** Relación entre la intensidad de la señal y el tamaño del spot.

Las mediciones ARXPS nos proporcionan información sobre el espesor y composición química de las capas superficiales de las muestras, es importante considerar que cuando la muestra se esté inclinando, mantenga su eje de rotación esto para facilitar el análisis de datos.

## Referencias (Capítulo 3).

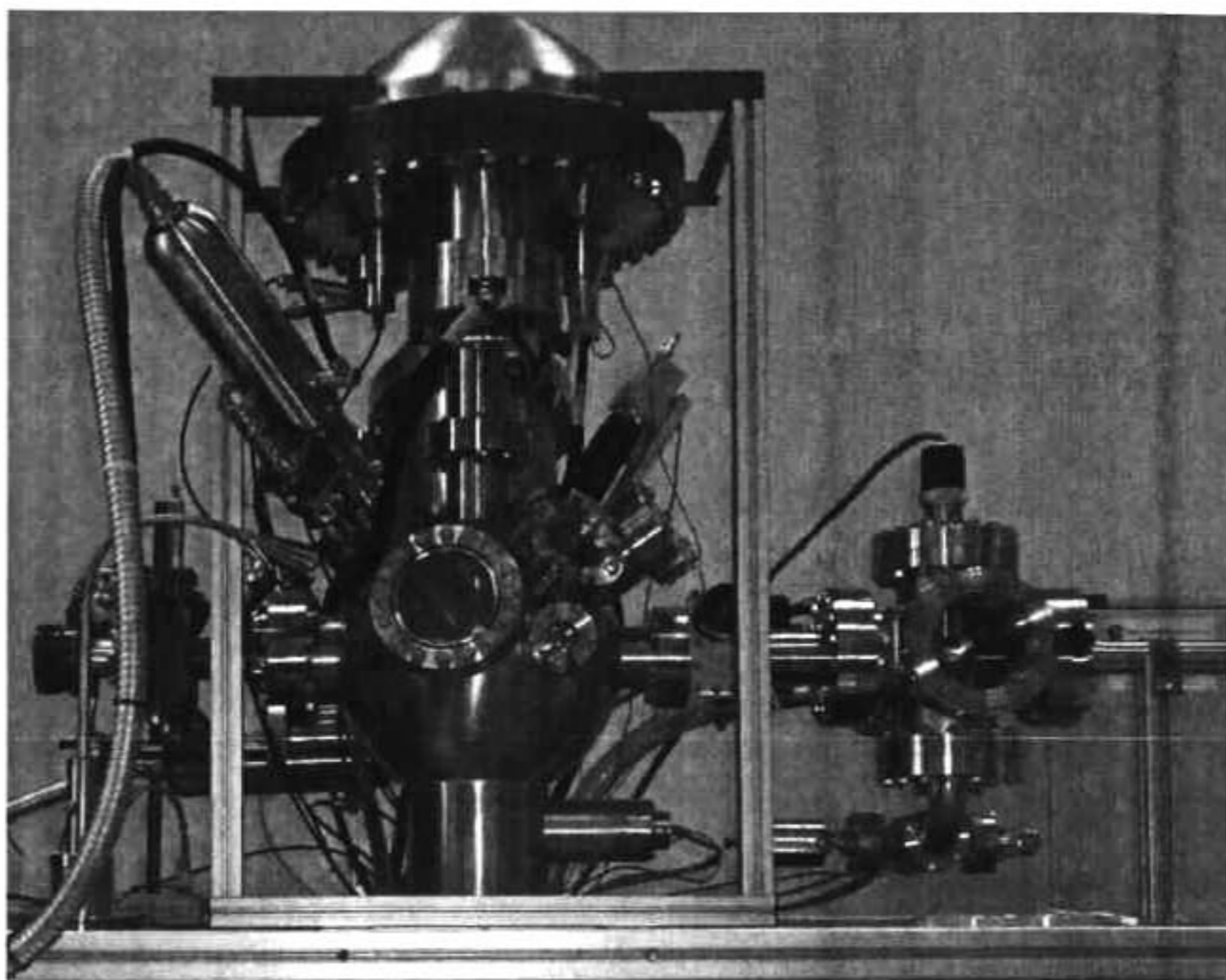
- 1 Attard G. y Barnes C, "Surfaces", ed.Oxford.
- 2 J. Cooper and R. N. Zare, "Angular Distribution of Photoelectrons", J. Chem. Phys. 48, (1968), p.942-943.
- 3 A. Herrera-Gomez, "Effect of monochromator X-ray Bragg reflection on photoelectric cross section", J. Elec. Spec. Rel. Phen 182 (2010) 81-83.
- 4 Ratner B. D. y Castner D. G. , "Surface Analysis The Principal Techniques", Ed Wiley.
- 5 McCash E. M, "Surface Chemistry" ed. Oxford.
- 6 Ertl G. y Kupperts J., "Low Energy Electrons and Surface Chemistry", ed. Wiley

- 7 Br. Keibys E. Colmenares, *"estudios de espectroscopia de fotoelectrones (XPS) Y Termogavimetria (TG) del catalizador 10 Mg- 90 La- 20 Ni"*, tesis.
- 8 Wagner C. D., Riggs W. M., Davis L. E., Moulder J. F Mullenberg G. E, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer, Physical Electronics Division (February 1993).
- 9 John F.Watts, John Wolstenholme, *"An introduction to Surface Analysis by XPS and AES"* Ed. Wiley.

## Capítulo 4. Caracterización del equipo de XPS

La obtención de datos XPS con buena resolución depende de varios factores, una de ellas es la fuente monocromática y quizás la más importante es la caracterización del equipo XPS.

En este capítulo se describe detalladamente como se caracteriza el equipo de XPS VG-Thermo Fisher XPS110 (ver Figura 4.1) que se encuentra en la unidad Cinvestav-Querétaro. Esta caracterización se realiza para eliminar los parámetros geométricos que involucra el equipo de XPS y así realizar un buen análisis de datos al tener que considerar solo parámetros asociados a la muestra.



**Figura 4.1** Equipo de XPS VG-Thermo Fisher XPS110.

Para la caracterización del equipo se utilizan los espectros XPS a varios ángulos de una oblea de silicio con recubrimiento de oro, ya que al realizar la deconvolución de los espectros de oro (Au) tenemos áreas muy precisas de

cada pico lo cual nos facilita el análisis ARXPS, es importante señalar que los parámetros encontrados con este material son reproducibles para cualquier muestra.

## **4.1 Eje de rotación - tamaño y forma del haz de rayos-X método rudimentario**

Uno de los parámetros geométricos importantes a considerar antes de realizar un análisis, es el eje de rotación ya que este parámetro coincide con la cintura del analizador, la dirección del haz y la posición de la muestra. Si la muestra se encuentra fuera del eje de rotación los datos XPS a varios ángulos dependerían de las posiciones x, y, z del equipo lo cual complicaría el análisis cuantitativo. Otro de los parámetros importantes como ya se había mencionado en el capítulo anterior es el tamaño del spot. Este parámetro nos permite conocer la eficiencia del analizador de electrones además de la intensidad de los espectros cuando el spot cambia de tamaño respecto a la variación angular.

Para la obtención del eje de rotación se utilizaron dos métodos el primero lo llamaremos "rudimentario" y el segundo "analítico"

### **4.1.1 Eje de rotación por método rudimentario**

El método rudimentario consiste en obtener imágenes del manipulador a diferentes ángulos, fijar un punto y utilizarlo como origen.

En la Figura 4.2 se muestra una imagen del manipulador rotado  $30^\circ$  hacia la izquierda con respecto a la horizontal, también se observa tres puntos específicos del manipulador llamados A, B y C y un punto G que es el origen de la familia de círculos que formaran A, B y C.

Para obtener las coordenadas de cada punto A, B y C se tomaron fotografías del manipulador a diferentes ángulos y se utilizó el software Image J para definir la posición del pixel correspondiente a cada punto. Entonces sean las coordenadas

$[y', z']$  de los puntos A, B y C con respecto al punto G y  $[C_y, C_z]$  el centro en común de los puntos A, B y C entonces obtenemos:

$$\text{Ecuación 4.1} \quad [y', z'] = [C_y + r \cos(\xi + \xi_0), C_z + r \sin(\xi + \xi_0)]$$

donde  $r$  es radio y  $\xi_0$  es el ángulo cuando  $\xi = 0$ . La Ecuación 4.1 es un modelo para reproducir teóricamente los datos obtenidos por Image J

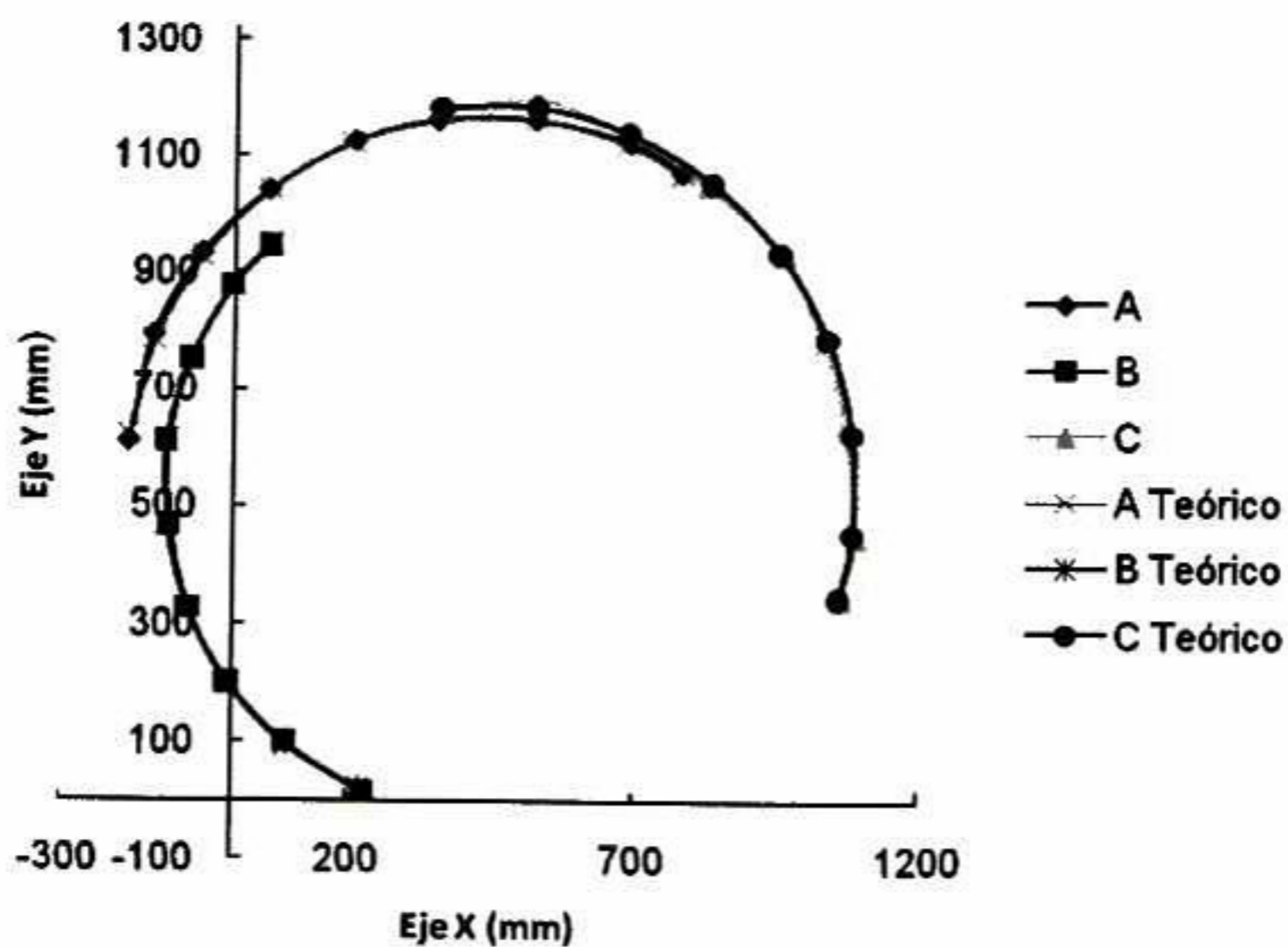


**Figura 4.2** Imagen del manipulador a 30° con respecto a la horizontal de la muestra.

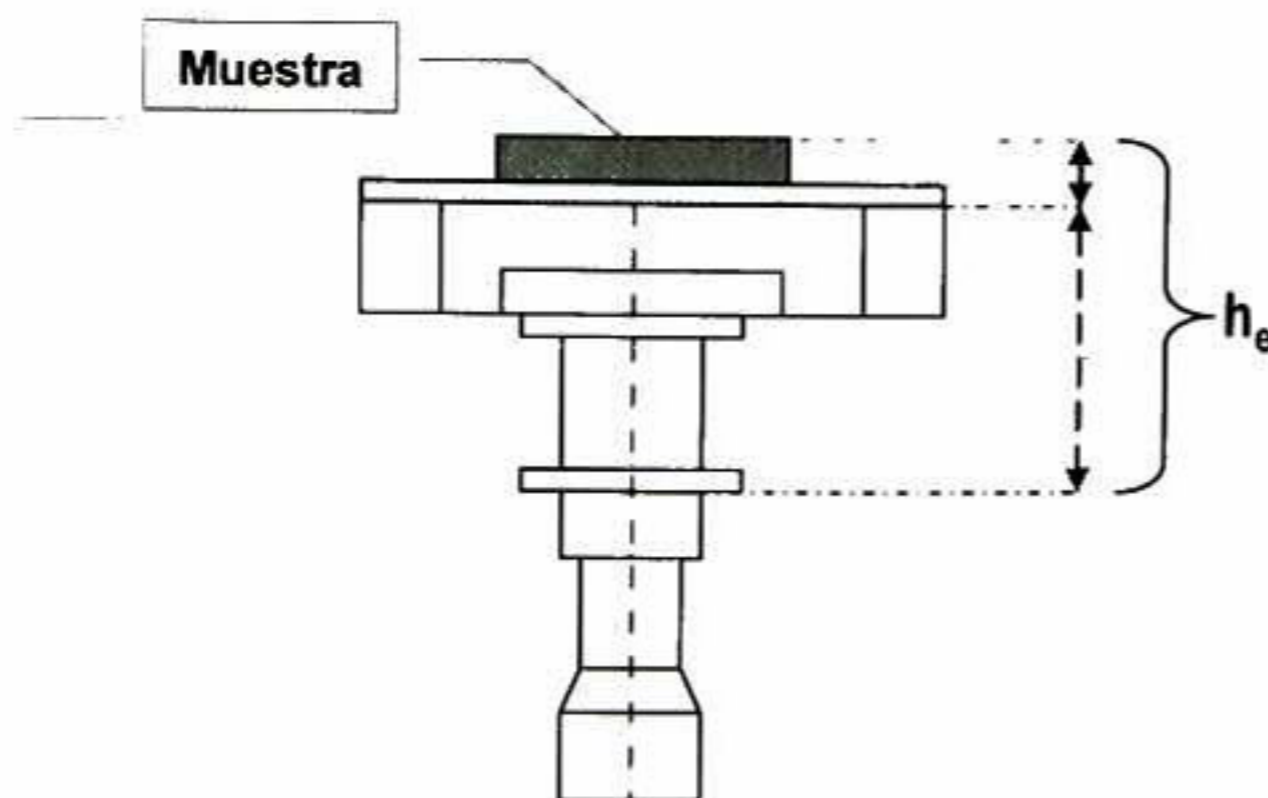
Considerando la Ecuación 4.1 y haciendo un ajuste por mínimos cuadrados tenemos que los datos teóricos se ajustan a los datos experimentales proporcionándonos el eje de rotación del manipulador Figura 4.3. Como resultado de este análisis se encontró que la superficie de la muestra estaba 0.72 mm por debajo de la posición del eje de rotación.

Para el experimento se utilizó una altura  $h_e = 7.02$  mm considerado aquí el espesor de la muestra de 0.52 mm (ver Figura 4.4).  $h_e$  es la altura desde la base del porta-muestras hasta la superficie de la muestra. Como solución a la diferencia de altura se podría considerar que subir la posición del manipulador en

el eje  $Z_m$  sería la solución de los 0.72 mm de diferencia, sin embargo dado que tanto la superficie de la muestra como el eje de rotación se mueven simultáneamente la única solución a este problema es aumentar el tamaño del porta-muestra, esto colocando una pequeña lamina de acero inoxidable de ~0.72 mm debajo de la muestra hasta alcanzar la altura ideal de 7.74 mm (altura final por las dimensiones del porta muestras y la misma muestra utilizadas para el experimento).



**Figura 4.3** Conjunto de datos correspondientes a los puntos A, B y C. Las líneas continuas representan el ajuste para los tres círculos concéntricos.



**Figura 4.4** Porta-muestra utilizado para la toma de datos XPS.

Por lo tanto la altura efectiva necesaria para que la superficie de la muestra y el eje de rotación coincidan es de  $h_e = 7.74$  mm. Dado que en la mayoría de los casos, las muestras no tienen el mismo espesor y la altura de los porta-muestras es variable, es necesario colocar láminas de acero inoxidable previamente esterilizadas para alcanzar el valor  $h_e$ . Así, con la altura del porta muestras más el espesor de la muestra y en la mayoría de los casos considerando también el espesor de la lámina se logra que la superficie de la muestra coincida con el eje de rotación. Dado que estas imágenes se obtuvieron con  $Y_m = 12.22$ , el eje de rotación se puede colocar en el eje del analizador moviendo el manipulador a  $Y_m = 12.97$  mm, este valor de  $Y_m$  se obtuvo realizando varios experimentos, hasta encontrar el valor  $Y_m = 12.22$ .

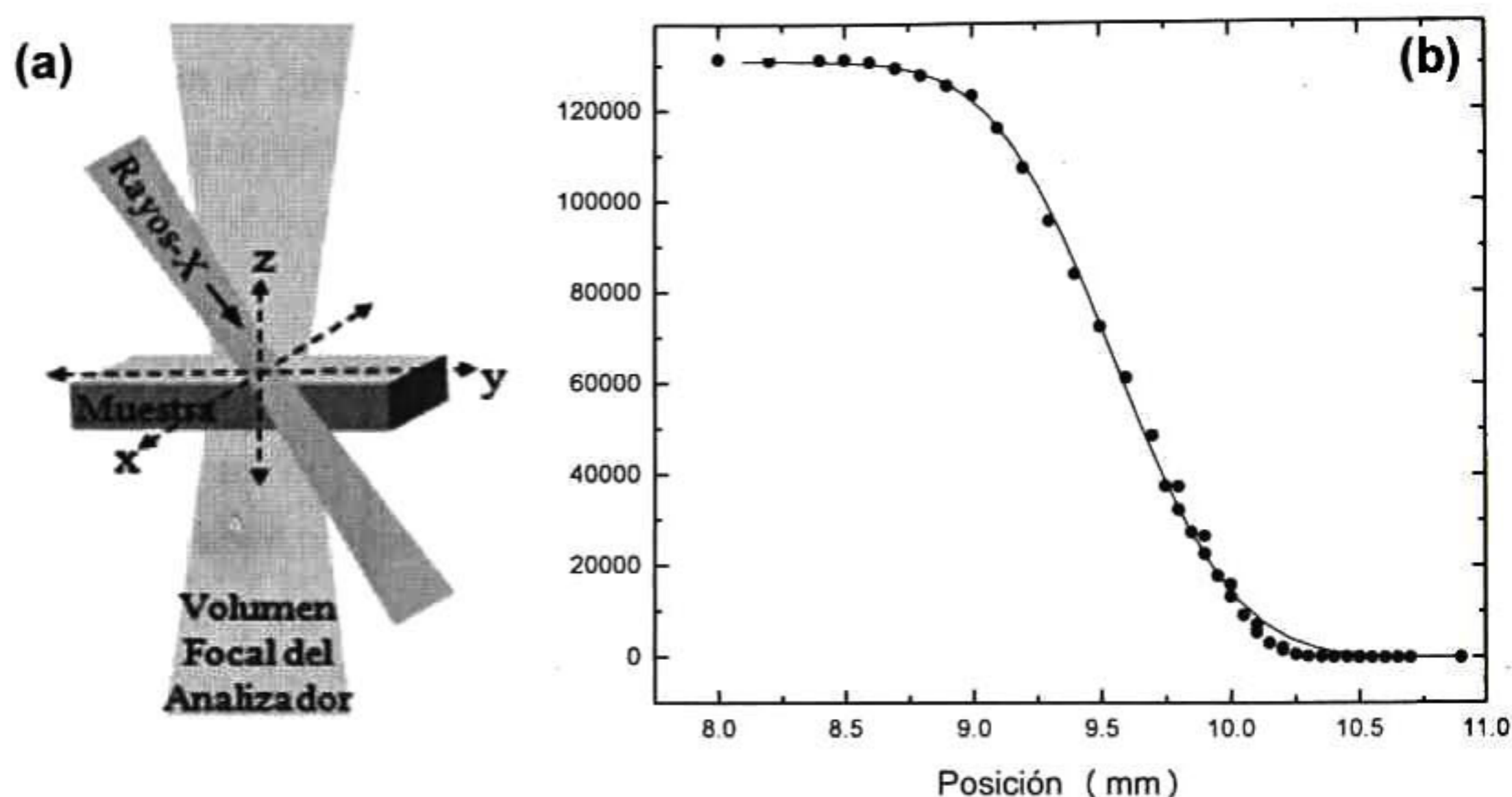
#### 4.1.2 Tamaño y forma del haz de rayos-X método rudimentario

Para caracterizar el tamaño y forma del haz de rayos-X se realizaron mediciones XPS a una muestra de oro (Au) usando una fuente monocromática de rayos-X Al  $K_{\alpha}$ , unidad XR5. El espectro que se mide corresponde al nivel profundo Au 4f con un pass energy de 15 eV. El experimento consistió en variar la posición del eje  $X_m$  y  $Y_m$  llevando la muestra fuera del alcance de la mancha de rayos-X (spot). Con este procedimiento se observa que recorriendo la muestra desde el centro hasta uno de los bordes la intensidad decae ya que nos alejamos del área que se está irradiando (Figura 4.5).



**Figura 4.5** Esquema general de la muestra que se va alejando del spot de la fuente de rayos-X.

La Figura 4.6(a) muestra un esquema del diseño experimental que se utilizó para la toma de datos, en el gráfico de la Figura 4.6(b) se observa que los datos experimentales que se obtuvieron variando primero uno de los ejes ( $X_m, Y_m$ ) mientras que el otro se mantiene fijo en una posición estratégica, se obtienen diferentes intensidades para cada uno de los espectros de Au 4f con respecto a la posición  $X_m$  ó  $Y_m$ . Los ajustes de los espectros de Au 4f se realizaron utilizando el software AAnalyzer.



**Figura 4.6** La intensidad de la señal decae conforme la superficie de la muestra es medida desde el centro hasta uno de los bordes variando las posiciones de los ejes  $X_m$  y  $Y_m$  del manipulador.

Consideremos que el comportamiento de la señal de XPS decae conforme la muestra se aleja de la mancha del haz de rayos X, entonces tenemos:

$$\text{Ecuación 4.2} \quad F(a_r, H, u) = H * \int_m^{m+r_0} \exp \left[ - \left( \frac{r-u}{a_r} \right)^2 \right] dr$$

donde  $H$  es el número máximo de cuentas que se alcanza cuando la mancha de rayos X está totalmente sobre la superficie de la muestra,  $r$  es la coordenada que se varía en el manipulador,  $a_r$  es el decaimiento de la curva (knife-edge) y



proporciona información sobre el tamaño del haz en esa dirección. La Figura 4.6(b) muestra los datos experimentales y los teóricos obtenidos con la Ecuación 4.2 donde el eje Y representa la intensidad y el eje X la posición de la muestra, este gráfico ayuda a calcular el tamaño del haz en la dirección de desplazamiento.

El tamaño del haz de rayos X se encuentra multiplicando el valor encontrado de  $a_r$  por  $2\sqrt{2\ln 2}$ . Este último término proviene de la definición de la anchura a media altura que presenta un determinado pico de emisión FWHM (por sus siglas en inglés, Full Width at Half Maximum) para una gaussiana. Como resultado se calcula el tamaño del haz en las direcciones X e Y, es igual a 1.21 mm y 0.53 mm respectivamente, observando que la mancha del haz tiene una forma elíptica. Este resultado es un cálculo aproximado del tamaño del haz de rayos X, el cual proporciona el área de radiación sobre la muestra. Los cálculos exactos tomando en cuenta la inclinación de haz de rayos X, se realizaron utilizando el software XPSGeometry.

## **4.2 Eje de rotación - tamaño y forma del haz de rayos-X método analítico utilizando el software XPSGeometry**

La dependencia de los datos experimentales con la posición es uno de los parámetros que se puede evitar si se conocen los parámetros geométricos del equipo de XPS con los que se están trabajando. En la sección anterior se mostró un método rudimentario para determinar la posición del eje de rotación y la altura de la muestra utilizando una serie de imágenes. Aquí se presenta el método analítico usando datos de ARXPS y analizándolos en el software XPSGeometry.<sup>1</sup> Esto para calcular el tamaño del punto focal del analizador, la forma y tamaño del haz de rayos X y el eje de rotación por un método más exacto.

#### 4.2.1 Tamaño del punto focal del analizador método analítico

Debido a que la forma y tamaño del volumen focal del analizador depende del modo del lente que se esté utilizando, los experimentos se realizaron utilizando los modos LAXPS y MONOXPS para un analizador de electrones VG-Thermo-Fisher XPS110. Esto con el fin de estandarizar un modo de medición y ver cuál de los dos es más estable.

Primero se calcularon los valores asociados al analizador de electrones. Estos valores se encontraron al ajustar los datos experimentales de XPS medidos con una fuente dual no monocromática  $AlK_{\alpha}$  modelo XR3E2. Los experimentos se realizaron a 15 eV en los modos LAXPS y MONOXPS del analizador de electrones. Para estos experimentos se utilizó la fuente no monocromática debido a que es divergente e ilumina una área grande con una intensidad aproximadamente uniforme. Este experimento consistió básicamente en medir una muestra de oro a diferentes posiciones de  $X_m$  y  $Y_m$  del manipulador. Dado que la fuente no monocromática es divergente el tamaño del haz de rayos-X es mayor que la superficie de la muestra, es decir, irradia toda la muestra. El que el tamaño del haz sea lo suficientemente grande para irradiar toda la muestra nos permite que la intensidad de fotoemisión no dependa de la posición de la muestra con respecto al haz de rayos X sino del tamaño del punto focal del analizador de electrones.

Cada uno de los gráficos que se obtuvieron realizando el experimento, representan la caída de la señal de fotoemisión para cuando la muestra se sale del alcance del punto focal del analizador. Esto nos permitió encontrar el tamaño y forma del punto focal del analizador utilizando los datos en el modo MONOXPS, modo en el que los datos fueron más estables. Analizando el gráfico del decaimiento gaussiano en la dirección de dispersión y no-dispersión del analizador contra el desplazamiento vertical se concluyó que la forma del volumen focal del analizador es de forma analítica y que la superficie de la muestra se encuentra en  $Z_m=9.3\text{mm}$ , en este valor se encuentra la cintura del

analizador. Para calcular estos parámetros fue necesario ajustar la curva (knife-edge) utilizando el software XPSGeometry (Figura 4.8).

#### **4.2.2 Tamaño del haz de rayos-X método analítico**

Posteriormente se calcularon los valores asociados a la fuente, como lo es el tamaño de haz de rayos X con experimentos similares a los realizados para el cálculo del tamaño del punto focal del analizador. La diferencia de estos nuevos experimentos con los que anteriormente se mencionaron es que las mediciones se realizaron con una fuente monocromática de rayos-X  $AlK_{\alpha}$  modelo XR5 en los modos de lente MONOXPS y ARXPS del analizador de electrones a 15 eV de pass energy. A diferencia de la fuente no monocromática, la fuente monocromática enfoca los rayos X a una pequeña área de la superficie de la muestra. Por lo que al variar las posiciones de  $X_m$  y  $Y_m$  del manipulador de manera independiente sobre una orilla de la muestra, la señal de fotoemisión decae debido a que la muestra se sale de la zona de radiación. Al final se obtuvieron gráficos (knife-edge) similares que en el experimento para calcular el tamaño del punto focal del analizador. Los datos utilizados al final fueron los que se midieron en el modo del lente MONOXPS. De manera similar al experimento anterior, los valores sobre el tamaño del haz de rayos-X se obtuvieron ajustando los gráficos con el software XPSGeometry.

Cabe aclarar que primero se calculó el tamaño del punto focal del analizador (VG-Thermo-Fisher XPS110) utilizando una fuente dual no monocromática  $AlK_{\alpha}$  y posteriormente el tamaño del haz de rayos X con una fuente monocromática  $AlK_{\alpha}$ .

#### **4.2.3 Eje de rotación método analítico**

Para calcular el eje de rotación el experimento consistió en realizar una serie de mediciones por ARXPS para una muestra de oro (Au) variando la posición de la coordenada  $Y_m$  del manipulador para una corrida de ángulos. Los experimentos

se realizaron en los modos LAXPS y MONOXPS a 15 eV de pass energy. Antes de realizar los experimentos se optimiza el número de cuentas esto es, se coloca la coordenada  $Z_m$  del manipulador en una posición en el número de cuentas es máximo, en este caso se consideró la energía cinética del oro 4f (1402.7 eV) ya que este es el pico con mayor intensidad en el espectro de baja resolución (Survey).

El análisis de datos de los espectros obtenidos después de optimizar el número de cuentas se analizan usando el software XPSGeometry<sup>2</sup> en donde a través del ajuste simultáneo<sup>3</sup> de las cinco curvas se encontró que la posición  $Y_m$  del manipulador más cercana al eje de rotación y la que mejor reproduce los datos experimentales es  $Y_m=12.96$  mm. Esta posición coincide con los resultados obtenidos en la sección 4.1.1.

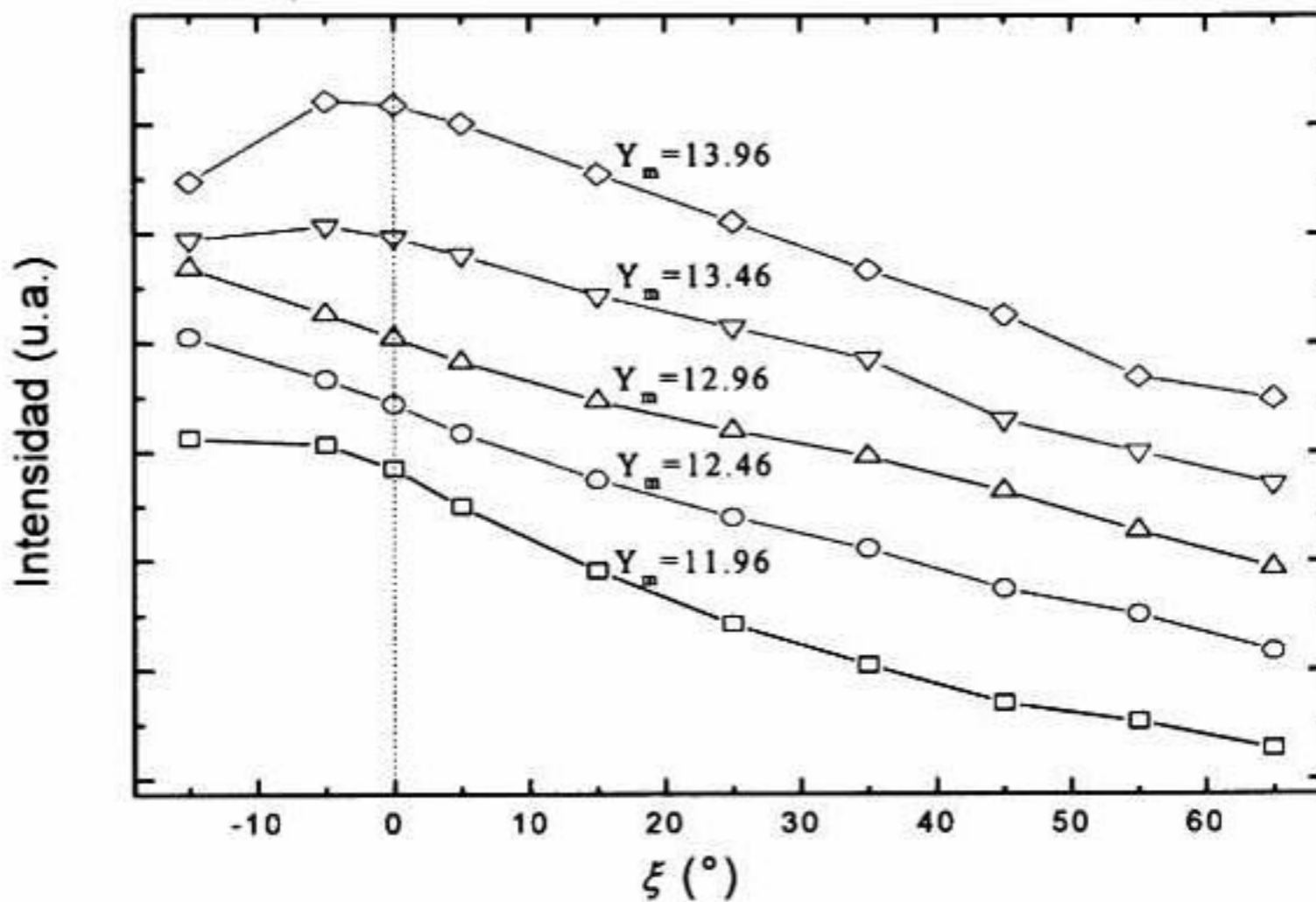
La Figura 4.7 muestra la dependencia angular de los datos experimentales del Au 4f en función del ángulo de rotación ( $\xi$ ). Observemos que el modelo representado por la Ecuación 4.3 utilizado en el software XPSGeometry reproduce de forma correcta los datos experimentales tanto para ángulos positivos como ángulos negativos.

$$\text{Ecuación 4.3} \quad I_s(\theta, r) = cX(r)A(r)\sigma_s y_s S_s \frac{1 - \exp\left(-\frac{d_s}{\lambda_s \sin\theta}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{a_s}{\lambda_s \sin\theta}\right)} \exp\left(-\frac{a_s/2}{\lambda_s \sin\theta}\right) \prod_i^{\text{capas amba de s}} \exp\left(-\frac{d_s}{\lambda_{s,i} \sin\theta}\right)$$

donde  $I_s$  es la intensidad de la señal de la especie  $S$ ,  $\theta$  es el ángulo de escape,  $d_s$  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,  $\sigma_s$  es la sección transversal eficaz del proceso de fotoemisión (proporcional a la probabilidad de excitación), y  $\lambda_s$  es la trayectoria libre media efectiva (longitud de atenuación) en la capa  $S$ . De la misma manera,  $\lambda_{s,i}$  es la trayectoria libre media efectiva (longitud de atenuación) de los fotoelectrones provenientes de la especie  $S$  al pasar a través de la capa  $i$  y  $d_s$  es el espesor de la capa  $S$ .  $X(r)$  es la intensidad de los

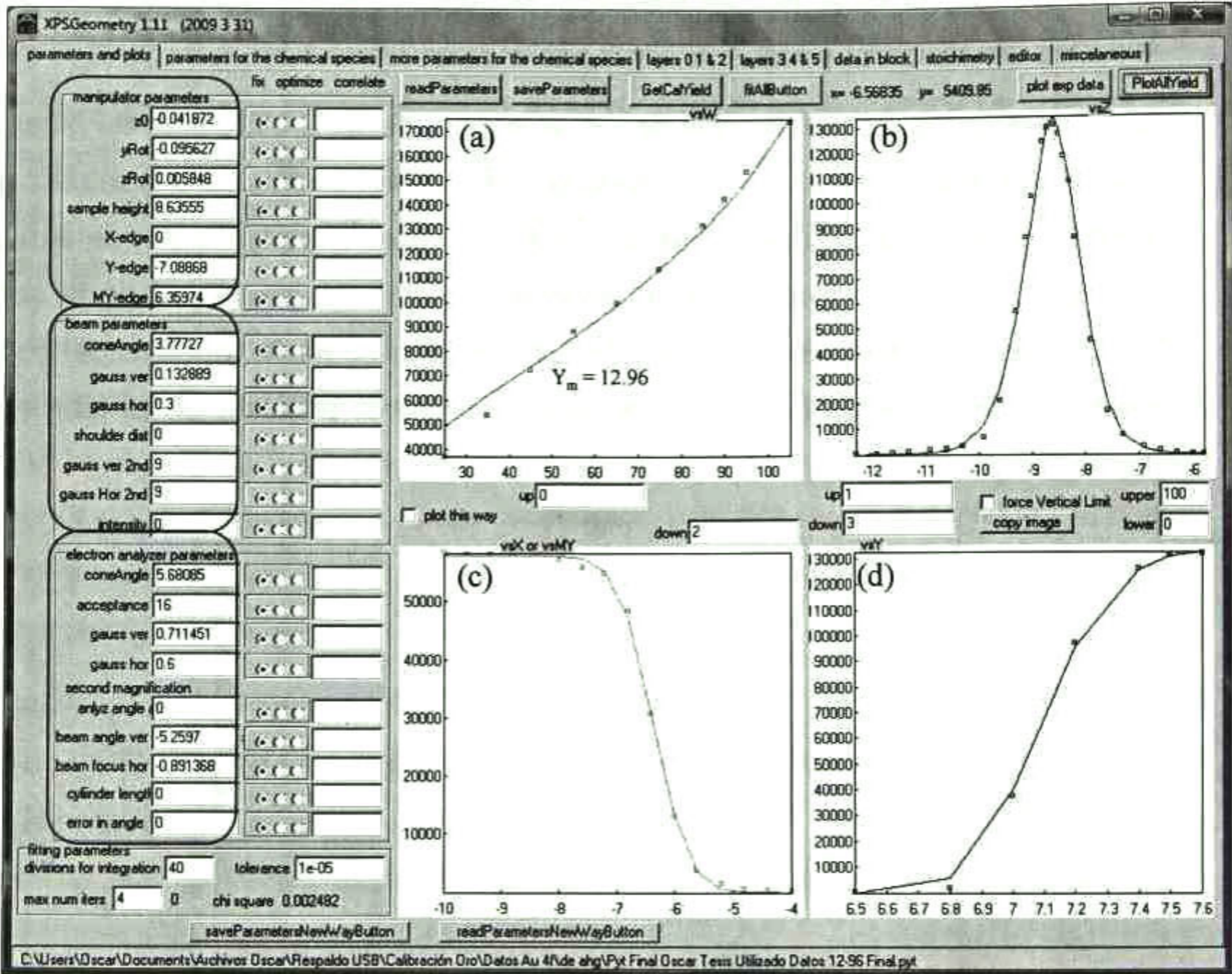
rayos-X y  $A(r)$  la eficiencia de captación del analizador,  $c$  es una constante, la misma para todos los picos.

Considerando la geometría que tienen el equipo de XPS VG-Thermo-Fisher se consideraron ángulos positivos cuando la rotación es hacia el monocromador (en sentido contrario a las manecillas del reloj). Un punto importante es que aunque el ángulo  $5^\circ$  y  $-5^\circ$  sean el mismo geoméricamente, la intensidad de la señal varía, ya que el tamaño y forma de spot (mancha sobre la muestra de los de rayos X) es diferente para ángulos negativos por la posición de la fuente de rayos X.



**Figura 4.7** Dependencia de la intensidad del pico de Au 4f con respecto al ángulo. Las 5 curvas corresponden a las diferentes posiciones para la coordenada  $Y_m$  del manipulador.

Después de haber realizado un conjunto de mediciones en donde las variables para calcular la posición más cercana al eje de rotación fueron: la coordenada  $Y_m$  del manipulador, la altura  $h_e$  (Figura 4.4), el pass energy y el modo del lente del analizador, finalmente se llegó a la conclusión de utilizar las mediciones realizadas en el modo MONOXPS a un pass energy de 15 eV. Los resultados obtenidos de la caracterización del equipo de XPS VG-Thermo-Fisher se muestran en la Figura 4.8 encerrados en los recuadros rojos.



**Figura 4.8** Parámetros encontrados como resultado de la caracterización del equipo de XPS utilizando una muestra de Au. a) Dependencia angular de Au 4f con respecto a la posición  $Y_m$  del manipulador. b) Comportamiento de la señal de fotoemisión al variar la altura,  $Z_m$ . c),d) knife-edge que describen la caída de la señal de fotoemisión para cuando se varían las posiciones  $X_m$  y  $Y_m$  del manipulador. Los puntos representan los datos experimentales mientras que las líneas representan el ajuste.

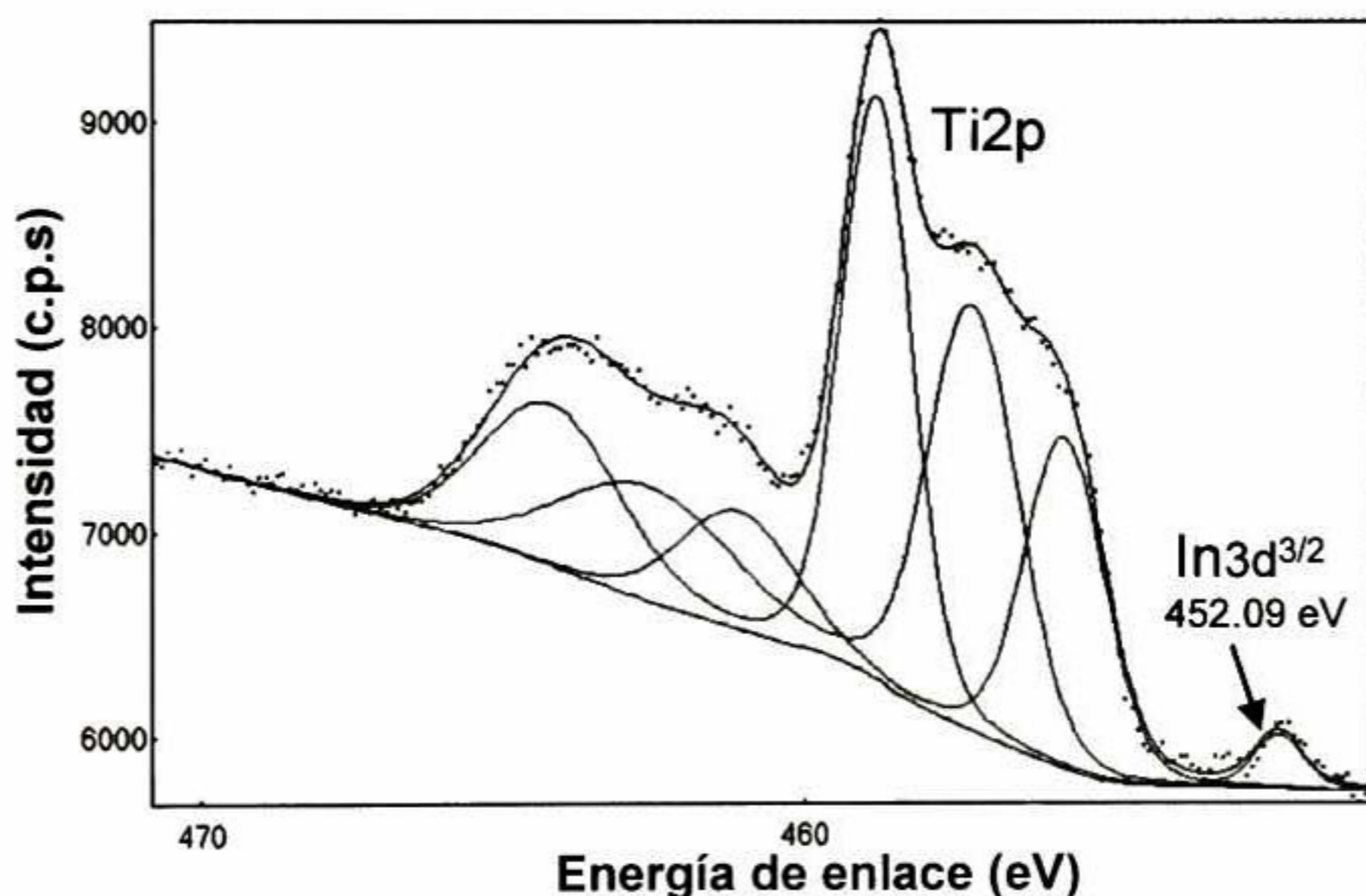
Como se observa en el recuadro para los parámetros del manipulador, los valores para  $Y_{rot}$  y  $Z_{rot}$  son muy cercanos a cero. Lo que nos indica que estamos 0.1 mm fuera del eje de rotación para la coordenada  $Y_{rot}$ .

Los gráficos en la Figura 4.8 representan las últimas mediciones realizadas durante los experimentos. Cabe mencionar que los resultados obtenidos son trasladables a cualquier tipo de muestra<sup>4</sup>

En las siguientes dos secciones se describirán detalladamente los software (AAnalyzer y XPSGeometry) que se utilizaron para el análisis de datos XPS a varios ángulos.

### 4.3 Software AAnalyzer

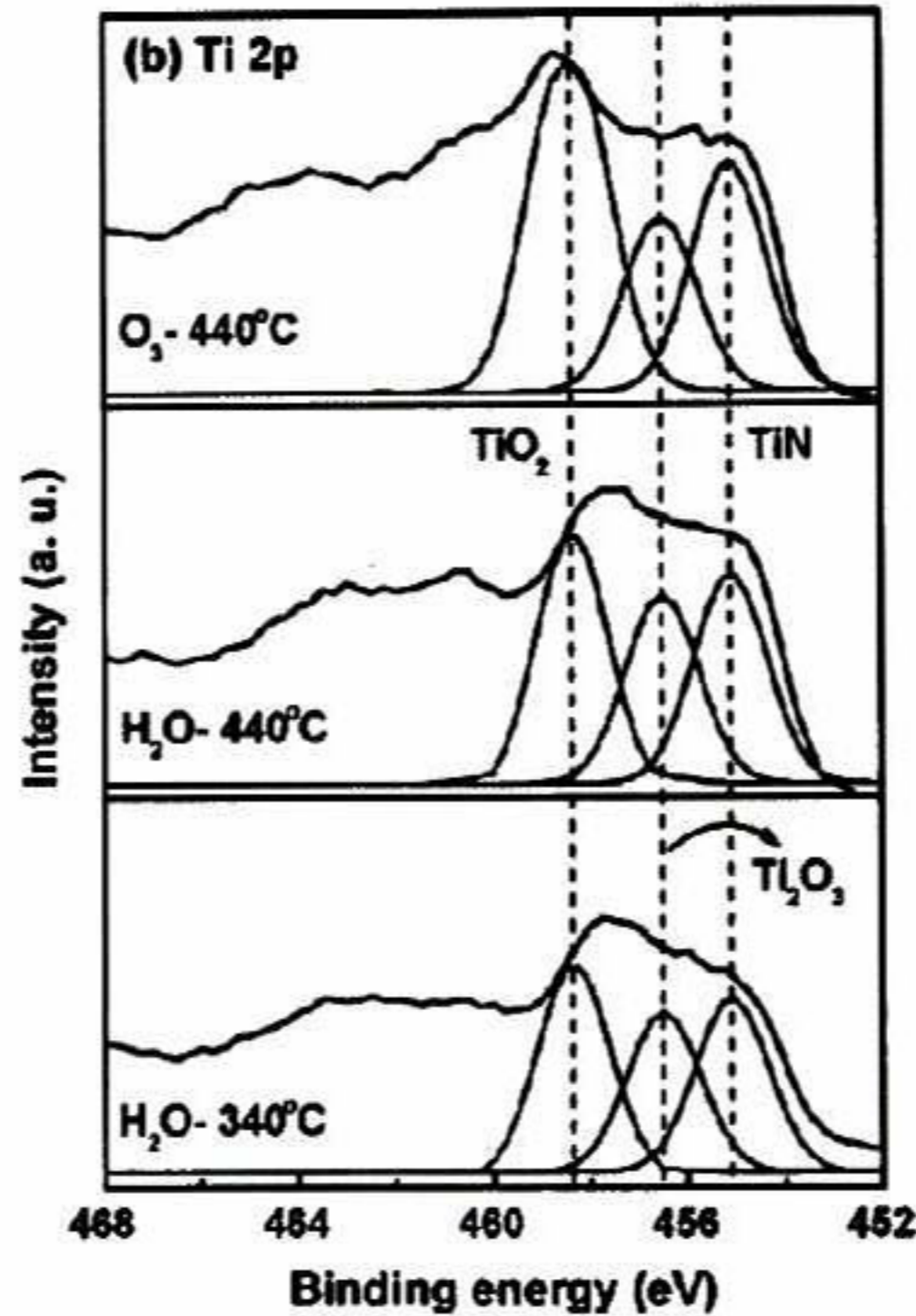
El software AAnalyzer es una poderosa herramienta para el análisis de datos XPS, ARXPS y cualquier otro dato que se haya obtenido con técnicas de fotoemisión o infrarrojo. Lo que hace al AAnalyzer a diferencia de otros softwares comerciales, es que cuenta con algoritmos que permiten realizar análisis simultáneos de hasta catorce espectros (en el caso de análisis de datos XPS a varios ángulos). Otra de las características especiales del AAnalyzer es la excelente reproducción del background de los espectros de XPS.



**Figura 4.9** Espectro XPS de alta resolución para el Ti2p e In3d<sup>3/2</sup> tomado a 75° donde se muestra la reproducción del background.

En la Figura 4.9 se muestra el espectro de XPS para el nivel profundo del titanio 2p e indio 3d, donde el background es reproducido perfectamente, para este caso en particular se utilizó primer orden y Shirley. En el espectro de la

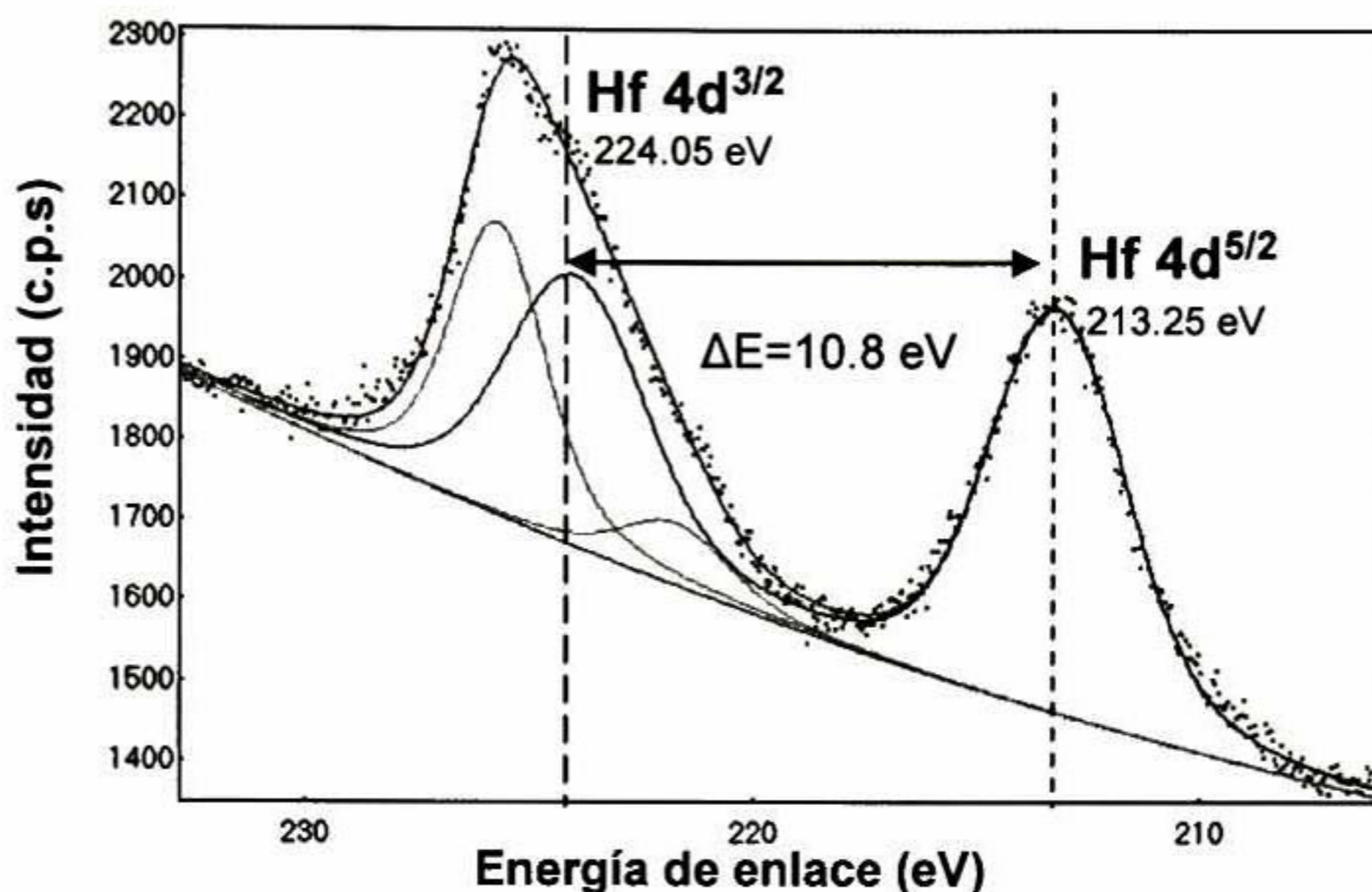
Figura 4.10 se muestra claramente que si no se cuenta con la ayuda de las herramientas necesarias como con las que cuenta el AAnalyzer no se podría reproducir el Background y se estaría considerando información que no es real<sup>5</sup>



**Figura 4.10** Espectro de titanio 2p que muestra una mala reproducción del background<sup>5</sup>

Antes de analizar un espectro XPS se debe conocer a qué elemento pertenece. Si es un orbita p,d,f etc se debe conocer el desdoblamiento espín-órbita, por ejemplo si es un espectro de hafnio 4f (Hf 4f) se debe de considerar la diferencia de energía entre el Hf  $4d^{5/2}$  y Hf  $4d^{3/2}$ , a esta diferencia de energía se le denomina splitting. Otro de los parámetros importantes que se debe considerar es la razón (ratio) entre los orbitales  $4d^{5/2}$  y  $4d^{3/2}$  (por ejemplo del hafnio 4d que en este caso es de 0.66), esta razón sólo se considera en el caso de dobletes (ver Figura 4.11).



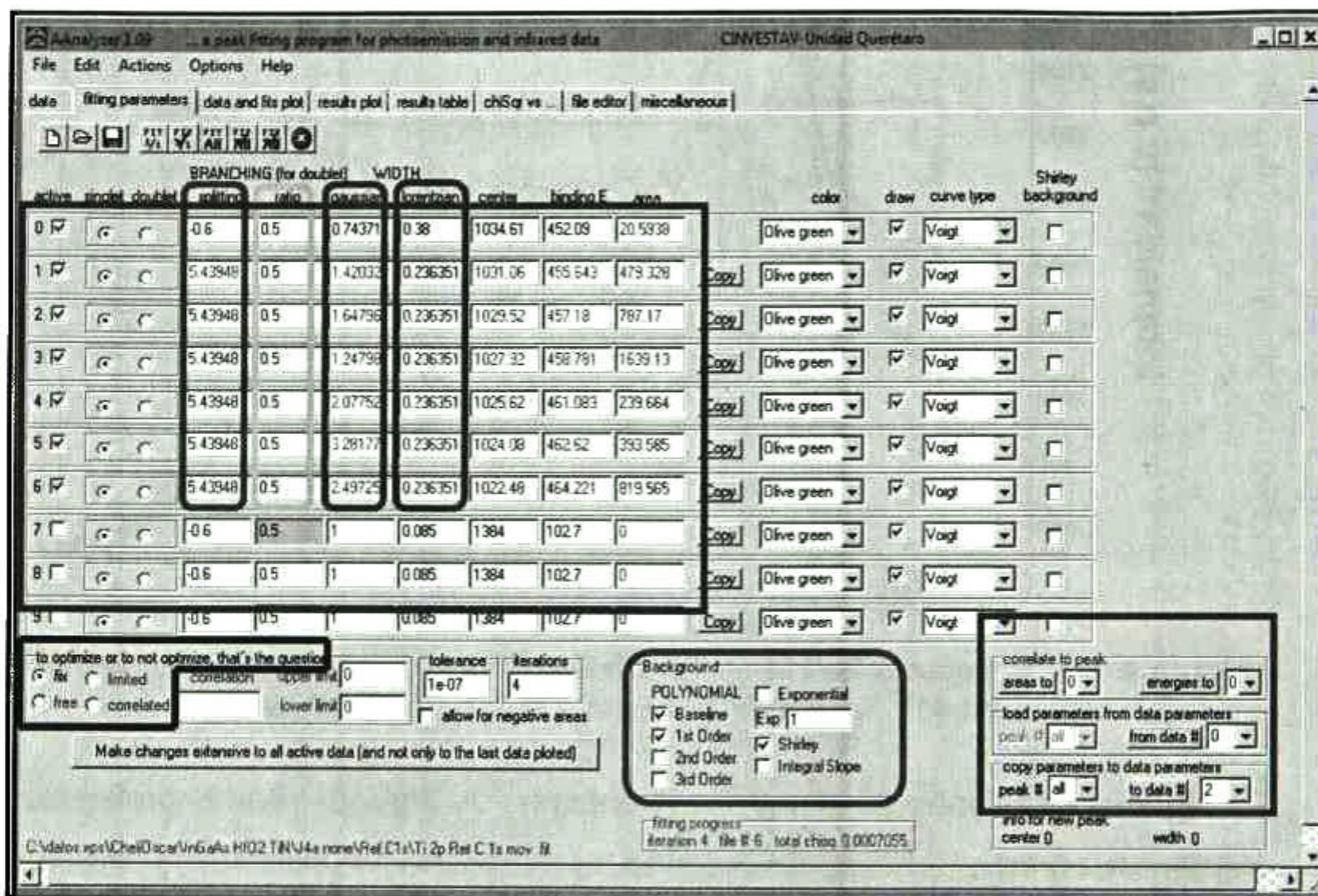


**Figura 4.11** Espectro de hafnio 4d donde se muestra el splitting entre el Hf 4d<sup>5/2</sup> y Hf 4d<sup>3/2</sup>. La línea roja muestra el doblete 4d del hafnio.

En algunas ocasiones se conoce la lorentziana de algunos niveles profundos de elementos como es el caso de oxígeno 1s, nitrógeno 1s, silicio 2p y carbono 1s que son 0.25, 0.30, 0.085 y 0.35 respectivamente, estos valores son los encontrados experimentalmente en diferentes grupos de trabajo y se manejan como valores standards. Pero no todas las lorentzianas son conocidas como es el caso de hafnio 4f, titanio 2p etc, sin embargo el software AAnalyzer nos permite encontrar tanto el valor de las lorentzianas y gaussianas de cada uno de los niveles profundos de los elementos, estos valores se encuentran optimizando cada uno de los picos que se encuentren en el espectro.

En la Figura 4.12 se muestra una ventana del software AAnalyzer donde se muestra todos los parámetros anteriormente mencionados, en esa misma ventana se observan los tipos de Background (recuadro azul) con los que cuenta el software y algunos parámetros para optimizar los parámetros anteriormente mencionados, por ejemplo, dejar la gaussiana libre, fija, correlacionarla con la gaussiana de algún otro pico. En la misma ventana se puede ver las casillas

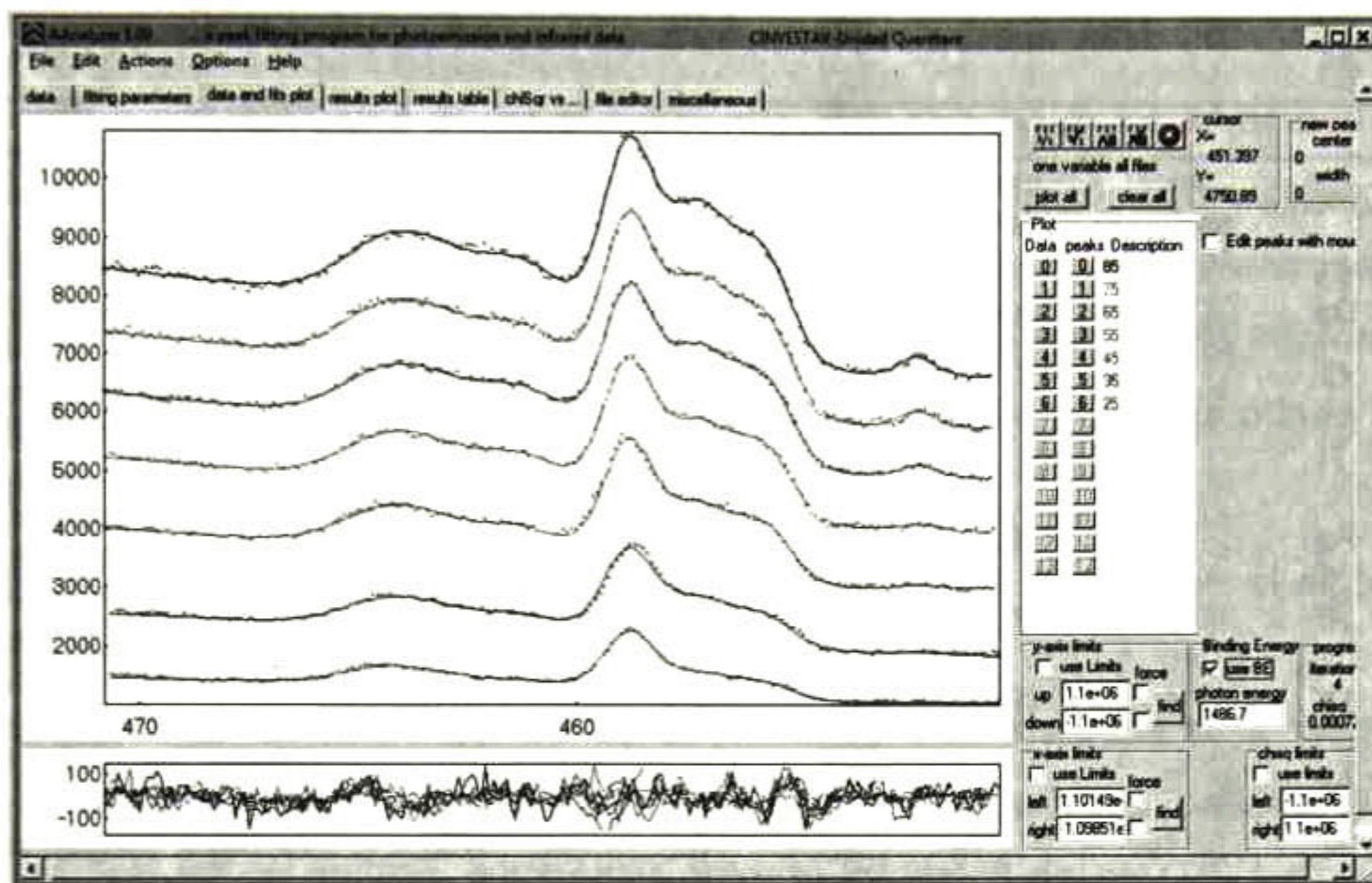
para correlacionar la energía de un pico con otro (recuadro rosa). En el recuadro verde las filas representan cada uno de los picos en el espectro.



**Figura 4.12** Ventana del software AAnalyzer donde se muestra el background, splitting, ratio, gaussiana y lorentziana y en color negro, algunos parámetros para optimizar los picos que se encuentren en el espectro.

Como ya se había mencionado al inicio del subtema, la herramienta más importante del AAnalyzer es el análisis simultáneo, el análisis simultáneo permite identificar picos como el arsénico metálico (Figura 5.7) que son picos difíciles de identificar.

En la Figura 4.13 se muestra el ajuste simultáneo para el espectro del titanio2p



**Figura 4.13** Ventana del software AAnalyzer donde se muestra el ajuste simultáneo del nivel profundo del Ti2p.

Los parámetros que se utilizaron en el análisis de los datos XPS a varios ángulos son los que se muestran en la Tabla 4.1, Tabla 4.2 y Tabla 4.3

**Tabla 4.1** Valores utilizados para el análisis de espectros XPS a varios ángulos de la muestra sin tratamiento térmico.

Muestra TiN-HfO <sub>2</sub> -InGaAs sin tratamiento térmico (J4a)						
Elemento	Nivel profundo	Splitting (eV)	Ratio	Lorentziana (eV)	Gaussiana (eV)	Bakground
In	3d			0.38	0.53	Shirley
Ga	3p	-3.45	0.5	0.18	2.59	Primer orden y shirley
O	1s			0.25	1.12	Shirley
Ti	3p			0.085	2.5	Shirley, segundo orden e integral slope
As	3d	-0.7	0.66	0.14	0.69	Shirley, segundo orden e integral slope
Hf	5p	-7.29	0.3	0.85	1.08	Shirley, segundo orden e integral slope
Hf	4d	-10.8	0.66	1.2	2.96	primero y segundo orden
As	3s			1.2	1.83	primero y segundo orden
N	1s			0.3	0.86	Shirley
C	1s			0.35	1.05	primero orden

**Tabla 4.2** Valores utilizados para el análisis de espectros XPS a varios ángulos de la muestra con tratamiento térmico a 500° por dos minutos.

<b>Muestra TiN-HfO<sub>2</sub>-InGaAs a 500° por 2min (J4b)</b>						
Elemento	nivel profundo	Splitting (eV)	Ratio	Lorentziana (eV)	Gaussiana (eV)	Bakground
In	3d			0.38	0.58	Shirley
Ga	3p	-3.45	0.5	0.18	2.53	primer orden y shirley
O	1s			0.25	1.06	shirley, segundo orden e integral slope
Ti	3p			0.085	2.15	shirley, segundo orden e integral slope
As	3d	-0.7	0.66	0.14	0.66	shirley, segundo orden e integral slope
Hf	5p	-7.29	0.3	0.85	1.31	shirley, segundo orden e integral slope
Hf	4d	-10.8	0.66	1.2	3.07	primero, segundo orden y shirley
As	3s			1.2	1.63	primero, segundo orden y shirley
N	1s			0.3	0.92	Shirley e integral slope
C	1s			0.35	1.28	Shirley

**Tabla 4.3** Valores utilizados para el análisis de espectros XPS a varios ángulos de la muestra con tratamiento térmico a 700° por diez segundos.

<b>Muestra TiN-HfO<sub>2</sub>-InGaAs a 700° por 10s (J4c)</b>						
Elemento	nivel profundo	Splitting (eV)	ratio	Lorentziana (eV)	Gaussiana (eV)	Bakground
In	3d			0.38	0.46	Shirley
Ga	3p	-3.45	0.5	0.18	2.97	primer orden y shirley
O	1s			0.25	1.12	shirley
Ti	3p			0.085	2.36	shirley, segundo orden e integral slope
As	3d	-0.7	0.66	0.14	0.59	shirley, segundo orden e integral slope
Hf	5p	-7.29	0.3	0.85	1.28	shirley, segundo orden e integral slope
Hf	4d	-10.8	0.66	1.2	3	primero, segundo orden y shirley
As	3s			1.2	1.48	primero, segundo orden y shirley
N	1s			0.3	0.86	segundo orden, Shirley e integral slope
C	1s			0.35	1.28	Shirley

Se puede observar que en las tres tablas el valor de las lorentzianas son las mismas para el análisis de las tres muestras lo que varía un poco es el valor de sus gaussianas y el background.

## 4.4 Software XPSGeometry

Una forma popularmente empleada para calcular el perfil estequiométrico es a través de una transformación inversa de Laplace regularizando con el método de Máxima Entropía.<sup>6</sup> Sin embargo, este método sufre de fuertes problemas ya que no es estable y viola la conservación de la información (obtiene más información después del análisis de la que se le alimentó inicialmente). Es aquí donde entra el modelo de multicapas y el software XPSGeometry.

Después de analizar los datos ARXPS con el software AAnalyzer, el siguiente paso es el análisis de la dependencia angular del área de los picos, para esto utilizaremos el software XPSGeometry. El XPSGeometry es la segunda herramienta que se utiliza en el grupo de trabajo Cinvestav-Querétaro, el cual permite realizar un análisis autoconsistente de los datos de ARXPS y extraer el perfil estequiométrico. El método autoconsistente consiste en ir simplificando el perfil estequiométrico de la película a un conjunto de capas. Esto reduce en gran medida el número de parámetros ya que cada capa se puede describir con un mínimo de parámetros que son evaluados al modelar los datos experimentales.

Al igual que el software AAnalyzer el software XPSGeometry depende de varios parámetros para realizar un buen análisis cuantitativo. Uno de los parámetros importantes son el tamaño del haz de rayos-X, tamaño del punto focal del analizador y el eje de rotación del equipo XPS que se esté utilizando. Como ya se mencionó al inicio del capítulo, son parámetros geométricos del equipo de XPS, que conociéndolos nos facilitan el análisis.

En la Figura 4.8 el cuadro rojo muestra el valor de los parámetros geométricos que involucra el equipo XPS. El cálculo de estos valores fue mostrado al inicio del capítulo.

Otro de los parámetros que se deben de conocer es sección eficaz, energía cinética, distancia interplanar y la trayectoria libre media de los niveles profundos de los elementos que se encuentran presentes en la película.

Los parámetros que se utilizaron para el análisis de datos ARXPS de las muestras TiN-HfO<sub>2</sub>-InGaAs son lo que se muestran en la Tabla 4.4 y Tabla 4.5.

**Tabla 4.4** Valores de energía cinética, factor de asimetría y sección eficaz de las nanopelículas de TiN-HfO<sub>2</sub>-InGaAs. que involucra el XPSGeometry para poder realizar el calculo estequiométrico

Nivel profundo	Energía cinética (E <sub>k</sub> ) eV	Factor de asimetría (β)	Sección eficaz-haz polarizado (σ)
In 3d	1043	1.2	0.1250
Ga 3p	1382	1.53	0.0252
As 3d	1446	1.05	0.0179
Hf 4d	1273	1.29	0.1314
O 1s	955	2	0.0183
Ti 3p	1454	1.35	0.0067
N 1s	1088	2	0.0112
C1s	1201.8	2	0.0062

**Tabla 4.5** Trayectoria libre media (λ) de los compuestos formados en cada una de las nanopelículas de TiN-HfO<sub>2</sub>-InGaAs.

Nivel profundo	Trayectoria libre media (λ)Å						
	In <sub>0.7</sub> Ga <sub>0.3</sub> As	As-As	HfO <sub>2</sub>	TiN	TiO <sub>2</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C1s
In 3d	20.296	20.296	14.942	18.801	19.939	16.407	26.845
Ga 3p	26.971	26.971	19.082	24.098	25.53	21.051	33.944
As 3d	26.677	26.677	19.423	24.671	26.146	21.473	35.003
Hf 4d			17.649	22.31	23.647	19.448	31.635
O 1s			14.497	18.047	19.136	15.854	25.419
Ti 3p			19.719	24.998	26.485	21.815	35.287
N 1s			16.117	20.121	21.324	17.667	28.224
C1s			17.446	30.565	30.565	19.188	30.565

A diferencia de otros métodos, XPSGeometry permite exigir autoconsistencia con, por ejemplo, la densidad del material de cada capa y la trayectoria libre media en cada capa para cada pico.

## Referencias (Capítulo 4)

- 1 Una copia del software XPSGeometry® puede ser obtenida en:  
<http://www.qro.cinvestav.mx/~aanalyzer/>.
- 2 A. Herrera-Gomez, "Self consistent ARXPS analysis for multilayer conformal films with abrupt interfaces", Internal Report. CINVESTAV-Unidad Queretaro.  
<http://www.qro.cinvestav.mx/~aanalyzer/arxpsAnalysisSharpInterfaces.pdf>
- 3 A. Herrera-Gomez, "Simultaneous data fitting in ARXPS", Reporte interno CINVESTAV-Queretaro.  
<http://www.qro.cinvestav.mx/~aanalyzer/SimultaneousFitting.pdf>.
- 4 A. Herrera-Gomez, et al "Tool-related geometrical factors affecting the intensity in ARXPS experiments", Submitted to J. Elec. Spec. Rel. Phen, May 2010.
- 5 Chun-I. Hsieh, Tung-Ming Pan , Jian-Chyi Lin, Yan-Bo Peng, Tsai-Yu Huang, Chang-Rong Wu, Steven Shih, "Structural properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dielectrics grown on TiN metal substrates by atomic layer deposition", Appl. Surf. Sci., 255, 2009, 3769-3772
- 6 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.

## Capítulo 5. Resultados experimentales

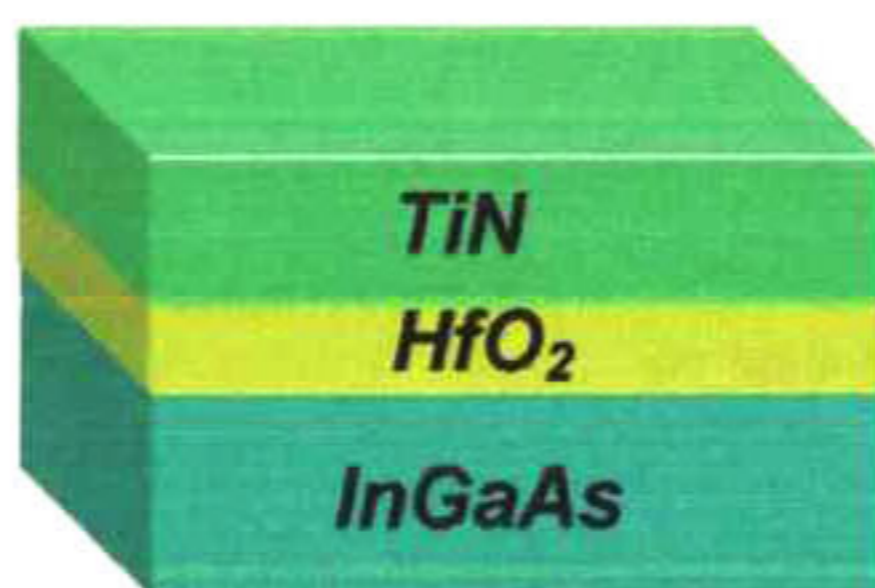
### 5.1 Descripción de las muestras

Las tres muestras que se analizaron fueron crecidas en Semiconductor Manufacturing Technology (SEMATECH), el cual es un consorcio de compañía de industrias semiconductoras.

La información que se maneja de cada una de las muestras y que fue proporcionada por SEMATECH es la que se muestra en la Tabla 5.1 y cuya estructura es la que se muestra en la Figura 5.1

**Tabla 5.1** Características generales de cada una de las nanopelículas.

Muestra	Óxido	Metal	Tratamiento térmico
J4a	2 nm HfO <sub>2</sub>	TiN 30 Å	Sin tratamiento
J4b	2 nm HfO <sub>2</sub>	TiN 30 Å	500 °C/2min
J4c	2 nm HfO <sub>2</sub>	TiN 30 Å	700 °C/10sec



**Figura 5.1** Esquema general de la estructura de cada una de las nanopelículas.

Como se puede observar en el esquema, el arseniuro de galio-indio (InGaAs) es el material semiconductor, el óxido de hafnio (HfO<sub>2</sub>) es el aislante y finalmente el nitruro de titanio (TiN) es el metal. Como ya se había mencionado el InGaAs es



uno de los candidatos ideales para sustituir al silicio debido a su alta movilidad de canal y el  $\text{HfO}_2$  para sustituir al  $\text{SiO}_2$  debido a su alta constante dieléctrica.

Las condiciones de crecimiento y técnicas de limpieza que se le hizo a cada una de las muestras han sido reservadas por la propia empresa, ya que se maneja como información confidencial.

Lo que si se sabe es que el óxido ( $\text{HfO}_2$ ) fue crecido mediante la técnica de ALD (Atomic Layer Deposition). ALD es una técnica para la síntesis de nanopelículas donde dos compuestos son usados de manera alternada para cubrir una superficie (sustrato). Una vez que la superficie se satura con una capa de moléculas, el segundo compuesto se añade, reaccionando con las moléculas previamente adsorbidas. Una de las ventajas que ofrece el ALD es que se puede tener un control preciso de los precursores, motivo por el cual se crecen películas muy delgadas de manera controlada. Dos características de las películas producidas a partir de un proceso ALD ideal son:

La uniformidad a nivel atómico en las propiedades físicas (espesor, composición, densidad) en toda la película.

La película se deposita de manera uniforme en todas las superficies expuestas, independientemente de la geometría física.

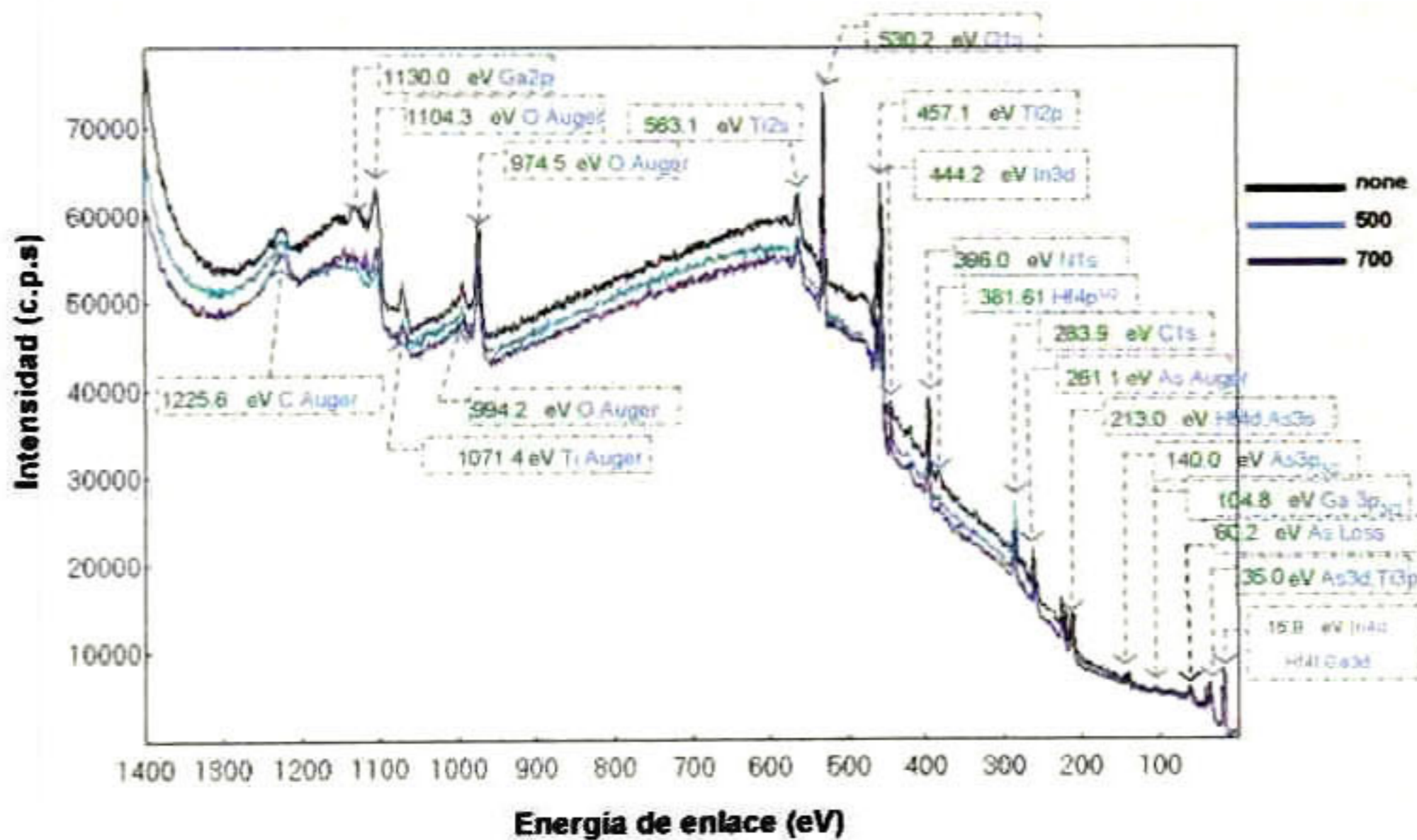
Es importante señalar que al sustrato se le hizo un tratamiento de limpieza con HF (ácido fluorhídrico) para eliminar las impurezas u óxidos nativos que se forman en la superficie del sustrato y así conservar las propiedades del InGaAs al momento de crecer el aislante.

## **5.2 Espectro de inspección XPS (survey)**

Antes de leer espectros con alta resolución, se toma un espectro con baja resolución que nos dará a conocer los niveles profundos de cada elemento químico, es decir, nos permitirá identificar cada pico proporcionándonos la energía de enlace. A este espectro de baja resolución lo denominamos de "barrido" ya que hace un barrido de una energía que va de 0 a 1400 eV

suficiente para detectar la excitación de los niveles profundos de los elementos que se encuentran presentes en la superficie de las nanopelículas. Para las nanopelículas de TiN/HfO<sub>2</sub>/InGaAs se utilizó una energía de paso de 50 eV y dos Scan, la energía de paso es la apertura de paso en la salida del analizador hemisférico por donde fotoelectrones con una energía dada pasan para llegar al detector.

Los Survey obtenidos para cada nanopelícula son los que se muestran en la Figura 5.2.



**Figura 5.2** Espectros XPS de baja resolución de las muestras de InGaAs-HfO<sub>2</sub>-TiN sin y con tratamiento térmico.

En la Figura 5.2 se muestra cada nivel profundo de los elementos que se encuentran presentes en las nanopelículas, el Survey en la Figura 5.2 también nos permite identificar la intensidad de cada pico y definir qué elemento es el que se encuentra en mayor cantidad en la muestra.

Como se mencionó anteriormente, en el espectro a baja resolución se muestran niveles profundos de distintos elementos, picos Auger y elementos con el mismo nivel profundo pero con distintos orbitales que han sido excitados. Sin embargo

no todos los orbitales son considerados para el análisis cuantitativo. Para poder seleccionar uno de los orbitales es importante considerar su sección eficaz y la resolución del espectro. Uno de los elementos que se muestran en la Figura 5.2 y que presenta este hecho (distintos orbitales) es el hafnio, podemos ver picos asociados al Hf4p, Hf4d y Hf4f todos en el nivel cuatro pero en orbitales distintos, de estos tres picos de hafnio solo se consideró el hafnio 4d ya que su sección eficaz es mayor y el espectro tiene una mejor resolución. En la literatura es común reportar el hafnio 4f por su buena resolución y mayor intensidad, sin embargo en este caso para todas las muestras no se considera ya que el intervalo de energía considerado para el espectro de hafnio 4f es el mismo para el indio 4d y el galio 3d, los cuales hacen más difícil el análisis del espectro, además de traslaparse unos a otros sin tener una buena definición de cada pico.

### **5.3 Análisis ARXPS: Software AAnalyzer**

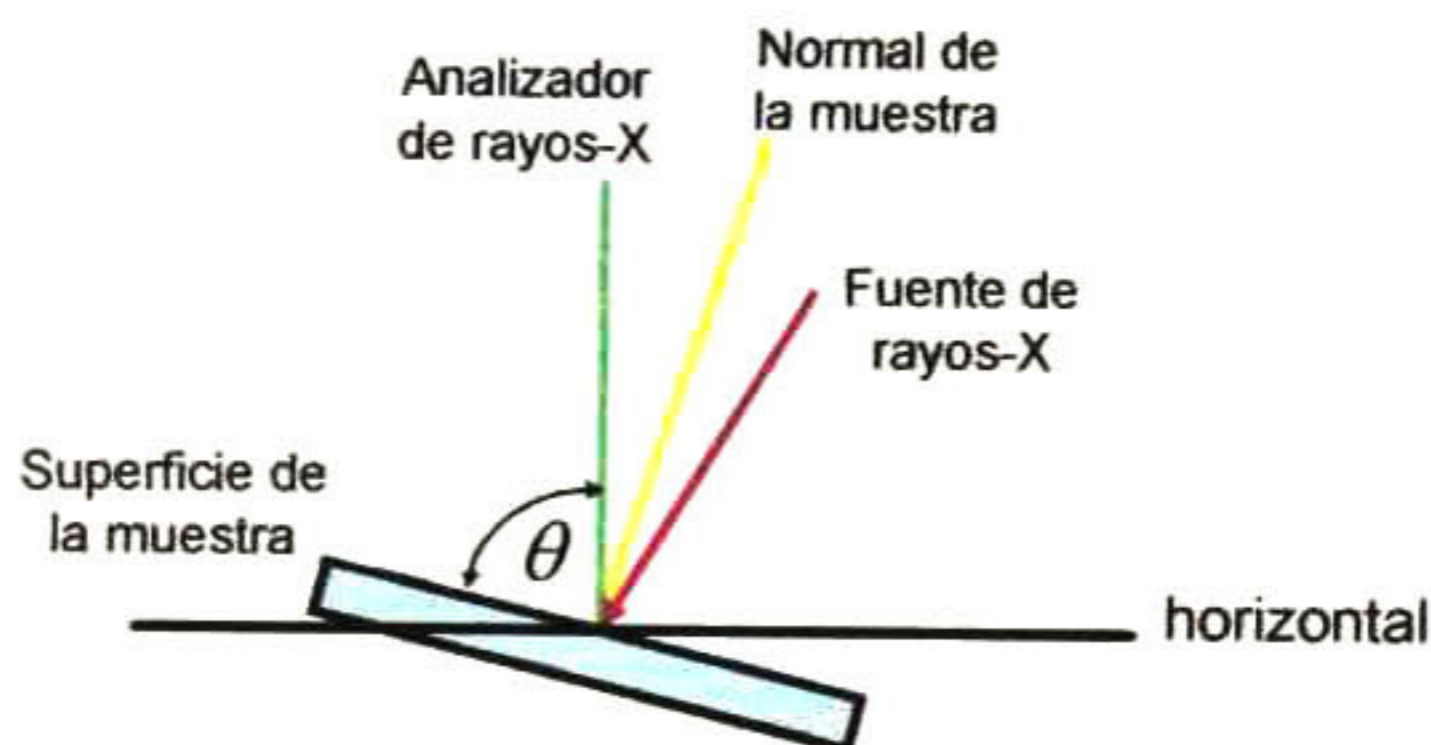
Para llevar a cabo la técnica de ARXPS se necesita de espectros con una buena resolución (monocromador) y de herramientas especiales de análisis. Podría decirse que el obtener los datos XPS a diferentes ángulos es relativamente fácil, el verdadero reto es obtener la suficiente información e interpretarla.

Una de las herramientas que utilizaron para analizar los espectros ARXPS es el AAnalyzer, el cual es un software que ayuda a realizar la deconvolución de los datos XPS obtenidos a diferentes ángulos. Lo que hace especial al AAnalyzer de otros software comerciales es el análisis simultáneo y un buen manejo del background. Al realizar la deconvolución obtenemos información del área de cada pico (dentro del espectro), energía de enlace, gaussiana, lorentziana, distancia de separación entre un doblete (splitting) y la razón de las áreas de dobletes. Esta información que se introduce al AAnalyzer permite definir el elemento y nivel profundo del que proviene y así realizar un buen análisis.

Los espectros de alta resolución que se tomaron para cada una de las nanopelículas son: C1s, O1s, N1s, Ga3d, As3d, In3d, Ti2p, Hf4d y Ga3p. Estos

elementos han sido seleccionados tomando en cuenta la probabilidad que tienen para salir de un nivel profundo, esta probabilidad con la que salen se le denomina sección transversal eficaz (cross section).

Cada nivel profundo de los elementos antes mencionados se tomó a un ángulo theta ( $\theta$ ) que se forma entre la superficie de la muestra y el analizador de electrones con valores de  $85^\circ$ ,  $75^\circ$ ,  $65^\circ$ ,  $55^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $35^\circ$  y  $25^\circ$  para cada una de las nanopelículas (ver Figura 5.3). Sólo consideramos siete ángulos distintos ya que son suficientes para realizar un buen análisis ARXPS.



**Figura 5.3** Esquema del ángulo  $\theta$  que se forma entre la superficie de la muestra y el analizador.

Siempre que realizamos un análisis de datos tratamos de minimizar los errores y problemas que se pueden presentar al momento de tomarlos. En las mediciones de XPS uno de los problemas que se presentan es el corrimiento de los espectros, esto debido a la inestabilidad de la muestra ó de la fuente de rayos x. Para corregir el corrimiento de los espectros se realiza primero la deconvolución del nivel profundo del elemento con mayor intensidad para obtener los valores a los que están desplazados un espectro respecto a otro (corrimiento o shift). El corrimiento entre cada uno de los picos se obtiene fijando la energía cinética del nivel profundo del elemento seleccionado. En el caso de las muestras J4a, J4b y J4c se considero el nivel profundo del carbono 1s (C 1s) que se encuentra a una energía de enlace de 284.8 eV (estándar ASTM E 1523-03).<sup>1</sup> A esta energía se

colocó el pico principal del espectro de C1s, la energía de los demás picos se correlacionaron al principal.

El valor del corrimiento que se obtiene al realizar la deconvolución se utiliza para todos los espectros de la muestra que se esté analizando, ya que el corrimiento que se da en un espectro a un ángulo dado es el mismo para los demás espectros en ese mismo ángulo.

### **5.3.1 Muestra J4a sin tratamiento térmico**

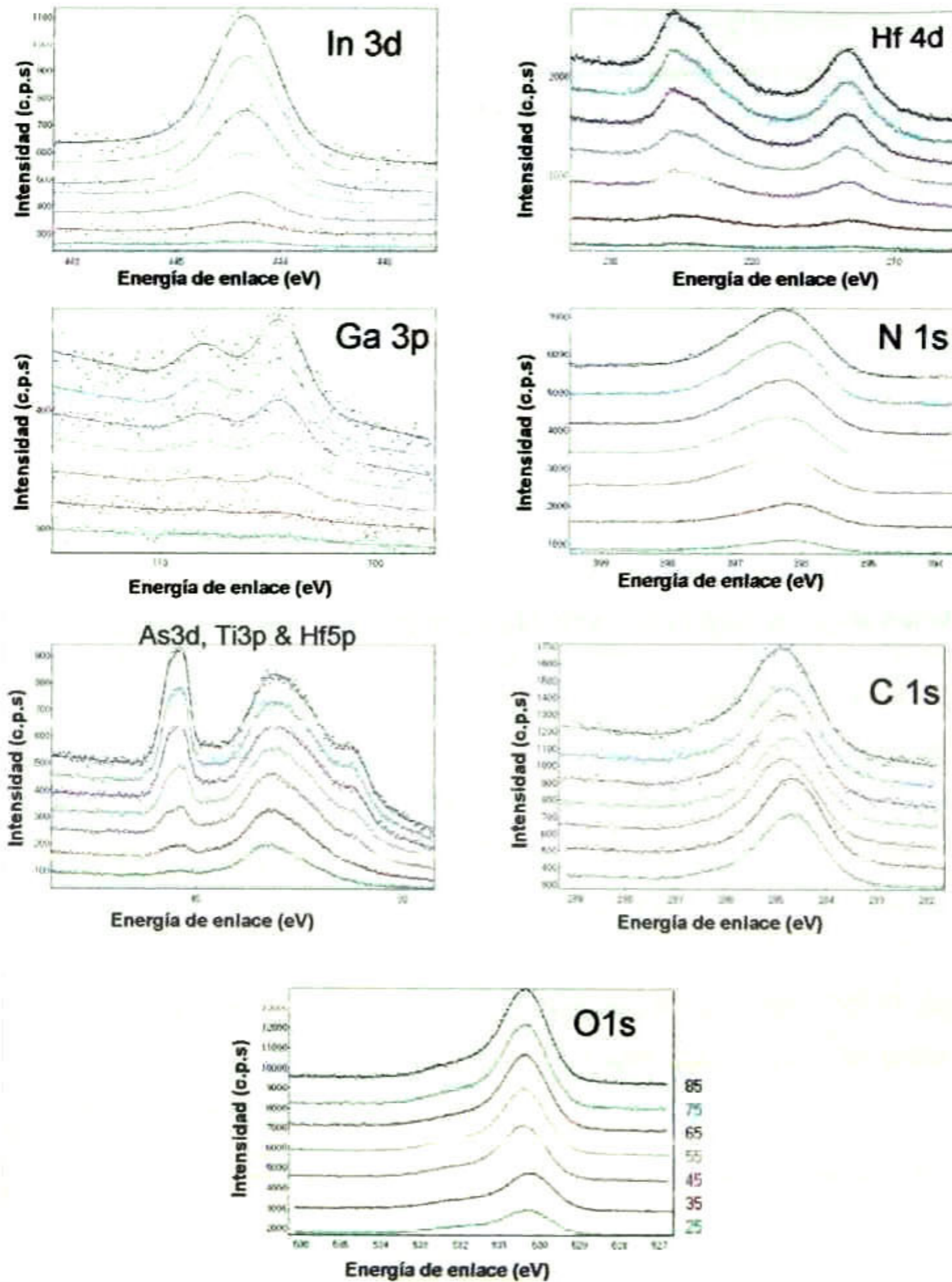
En esta sección mostraremos cada uno de los espectros a alta resolución de la muestra J4a sin tratamiento térmico (none). Es importante señalar que cuando se realiza la deconvolución en el AAnalyzer se tiene que definir el orbital en el que se encuentre el elemento, se toma como singlete a los elementos que se encuentren en el orbital "s" y doblete a los elementos que se encuentren en el orbital "p", "d", etc. Un doblete consta de dos picos de la misma anchura, con una separación de energía de enlace fijo (desdoblamiento espín-órbita) y una relación de intensidad fija. Cada uno de los picos que forman un doblete, al igual que los singletes, es la convolución de una Lorentziana con una función Gaussiana. La posición de la energía de enlace para el doblete se toma como la posición de los componentes más grandes. Por ejemplo, para el doblete In3d, la energía de enlace que se considerará como la posición del pico es la del In 3d<sup>5/2</sup> el desdoblamiento espín-órbita entre el pico In 3d<sup>5/2</sup> e In 3d<sup>3/2</sup> es de 7.6 eV. Esta separación permite que se analice por separado el pico del In3d5/2, por lo que se trata como singlete durante el ajuste, corrigiendo el valor del cross section para sólo considerar esos electrones<sup>2</sup>

El valor del corrimiento encontrado para la muestra J4a none son los que se muestran en la Tabla 5.2.

**Tabla 5.2** Valores de shift utilizando como referencia al C1s.

Elemento	Energía	Ángulo	Shift
C1s	284.8 eV	85°	0.80884
C1s	284.8 eV	75°	0.82803
C1s	284.8 eV	65°	0.82131
C1s	284.8 eV	55°	0.76933
C1s	284.8 eV	45°	0.80059
C1s	284.8 eV	35	0.64845
C1s	284.8 eV	25	0.65138

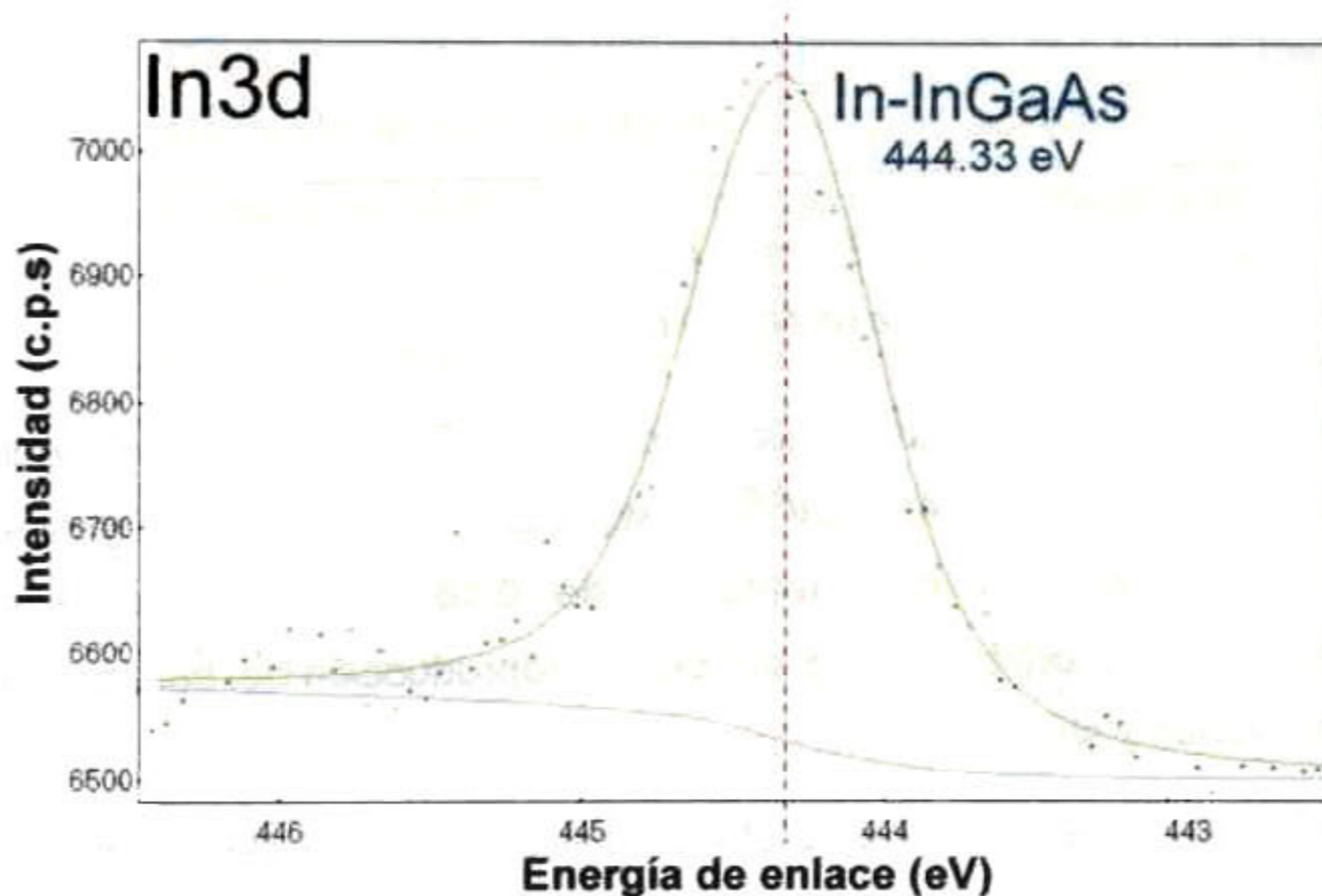
En la Figura 5.4 se muestra un resumen de los espectros de XPS tomados a diferentes ángulos para la muestra J4a none (sin tratamiento térmico).



**Figura 5.4** Espectros XPS de C1s, O1s, N1s, Ga3d, As3d, In3d, Ti2p, Hf4d y Ga3p cada uno de ellos a ángulos de 85°, 75°, 65°, 55°, 45°, 35° y 25° para la muestra sin tratamiento térmico.

A continuación se describe cada uno de los espectros que se muestran en la Figura 5.4. Se inicia con los elementos que componen al bulbo (sustrato), en este caso con el indio 3d (In<sub>3d</sub>).

En la Figura 5.5 se muestra el espectro de XPS del indio 3d a un ángulo de 85° respecto a la superficie de la muestra, así como también la deconvolución de la misma. Se observa que el indio no presenta ningún enlace con otro elemento además de los del sustrato, es decir permanece estable al no someterse a ningún tratamiento térmico.

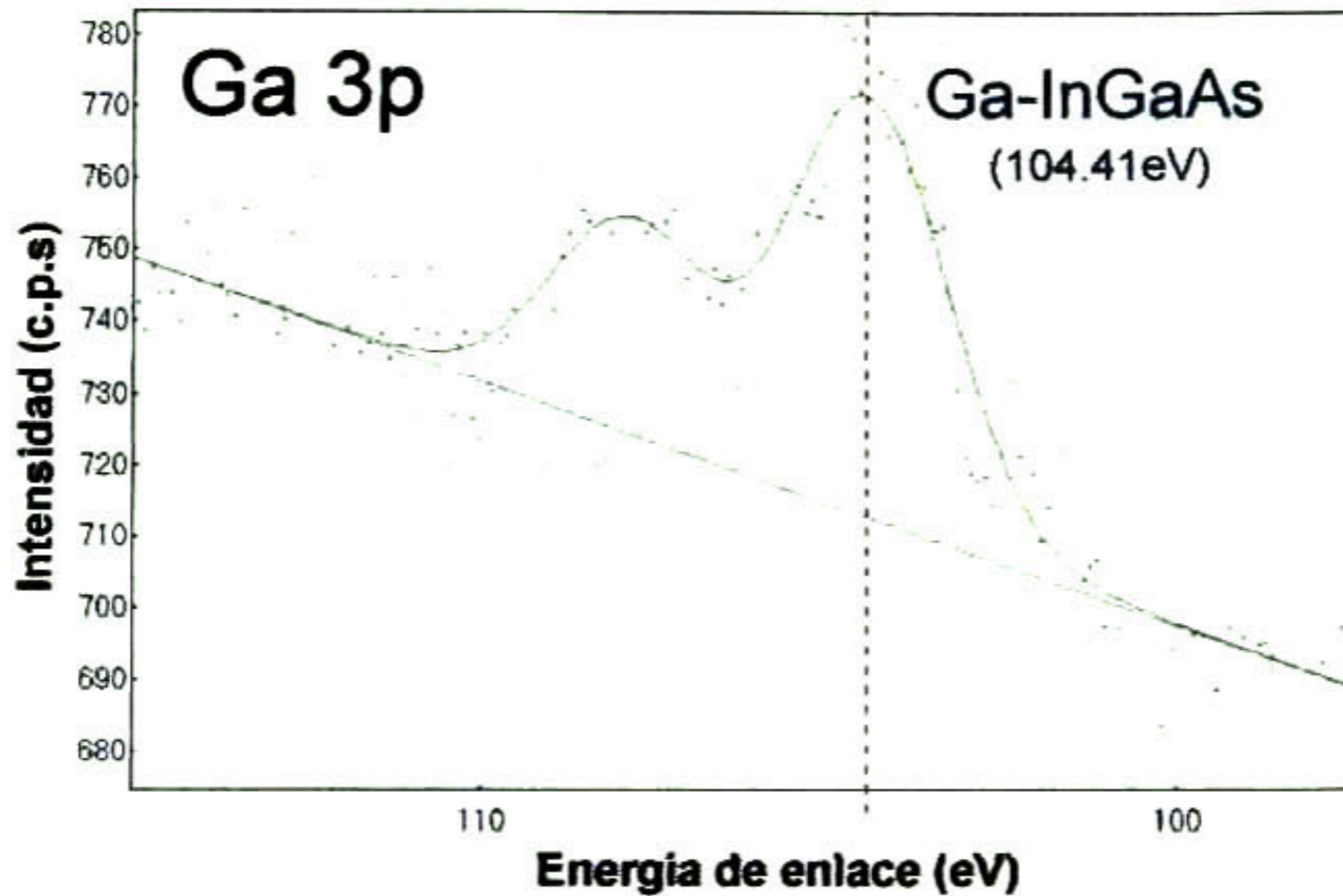


**Figura 5.5** Espectro de alta resolución del In<sub>3d</sub> a un ángulo de 85°

También se muestra que el pico In 3d<sup>5/2</sup> se encuentra a una energía de enlace de 444.33 eV que corresponde al pico asociado al In-InGaAs<sup>3,4</sup> con una gaussiana de 0.530 eV y una lorenziana de 0.386 eV. Se usa el modelo Shirley para reproducir el Background.

En la Figura 5.6 se muestra el espectro del Galio 3p en ángulo de 75°, en este espectro se puede observar que el Galio (Ga3p) sin tratamiento térmico tiene una sola componente.





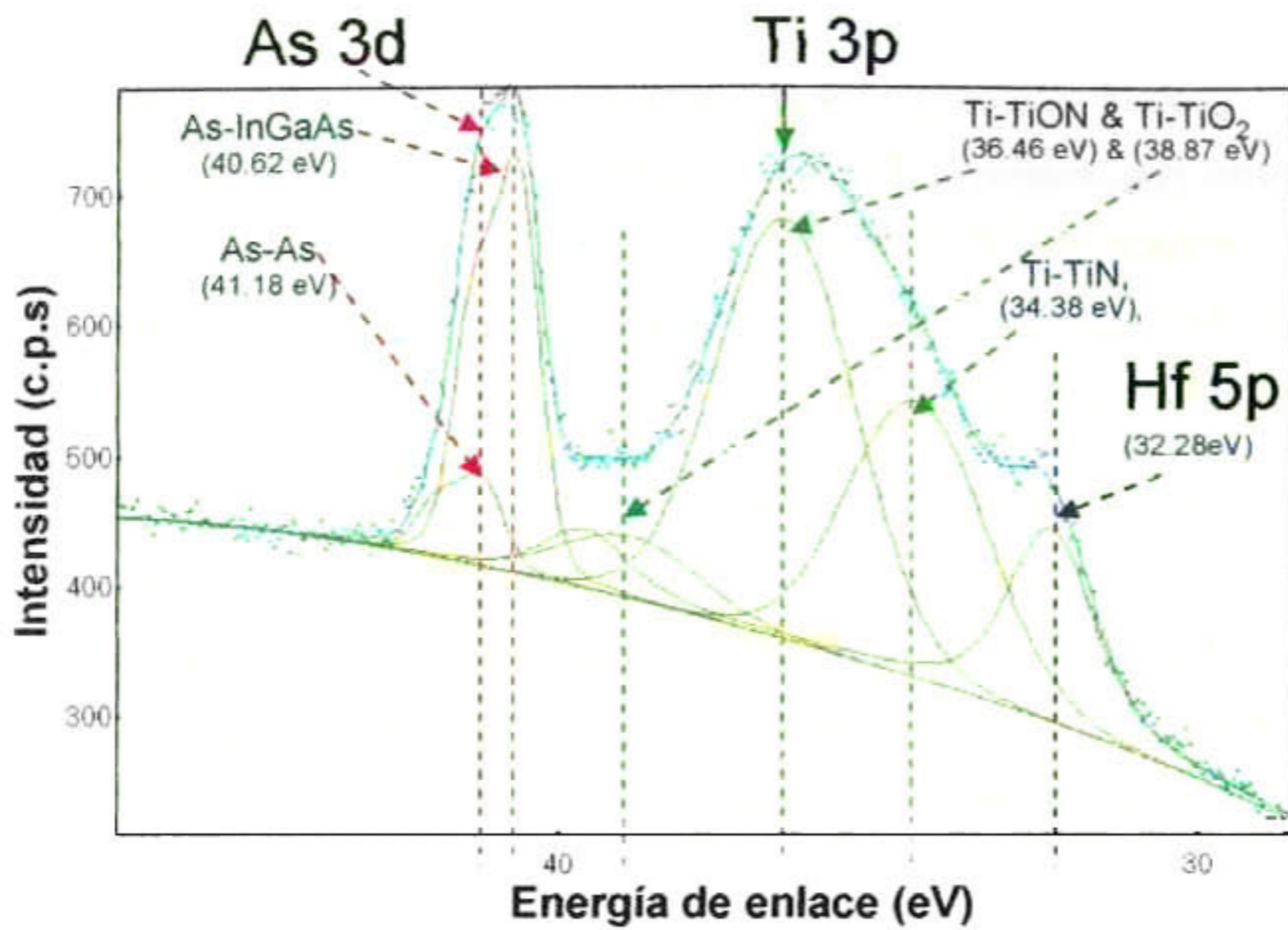
**Figura 5.6** Espectro Ga 3p a un ángulo de  $75^\circ$

En la Figura 5.6 se observa que el pico asociado al Ga-InGaAs se encuentra a una energía de enlace de  $104.41 \text{ eV}^{5,6}$ , ajuste realizado con valor de gaussiana de  $2.59 \text{ eV}$  y con valor de lorentziana de  $0.18 \text{ eV}$ . Además tiene un desdoblamiento espín orbita de  $3.45 \text{ eV}$ ; para la reproducción del background se utilizo primer orden y shirley.

En Figura 5.7 se muestra el nivel profundo del arsénico 3d (As3d), titanio 3p (Ti3p) y hafnio 5p (Hf5p). Se puede observar que el pico asociado al As 3d se conforma de dos picos, uno asociado al As-InGaAs a energía de enlace de  $40.62 \text{ eV}^{7,8,9}$  y el otro pico es asociado al As-As con energía de enlace de  $41.18 \text{ eV}^3$  Ambos con un valor de gaussiana de  $0.690 \text{ eV}$  y un valor de lorentziana de  $0.14 \text{ eV}$ . Es importante mencionar que para identificar ambos picos del As3d es necesario realizar el ajuste simultáneo con los espectros a todos los ángulos de medición. En el pico asociado al titanio 3p (Ti3p)<sup>10</sup> tenemos tres componentes la primera componente asociada al nitruro de titanio (Ti-TiN) a energía de enlace de  $34.38 \text{ eV}$ , la segunda componente asociada al oxinitruro de titanio (Ti-TiON) a una energía de enlace de  $36.46 \text{ eV}$  y por último la tercera

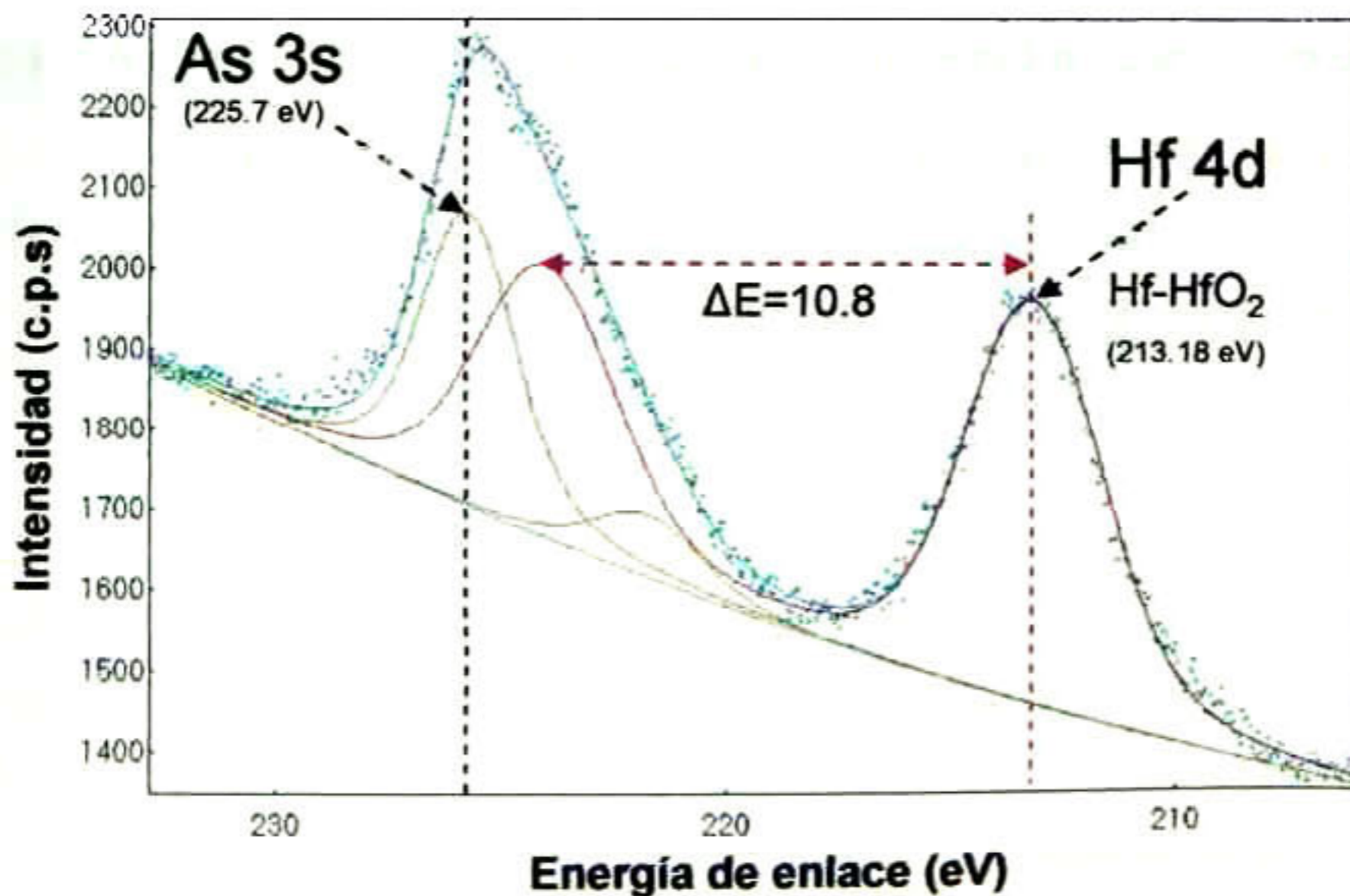
componente asociada al óxido de titanio (TiN-TiO<sub>2</sub>) en energía de enlace de 38.87 eV, ambas con un valor de gaussiana de 2.50 eV y valor de lorentziana de 0.085 eV (ver Figura 5.7). El enlace asociado a cada pico del ajuste se realiza analizando el comportamiento de la intensidad respecto al ángulo de inclinación de la muestra (sección 6.1). Por último se tiene el nivel profundo del Hf5p a una energía de enlace de 32.28 eV con un valor de gaussiana de 1.08 eV y una lorentziana de 0.85 eV; para el background se utiliza una combinación de Shirley, segundo orden e integral slope.

Se puede observar que para realizar la deconvolución de este espectro resulta ser muy complejo ya que tenemos diversas componentes en un solo espectro y realizar ajustes individuales resulta muy complicado por lo que no se podría identificar claramente el pico de As-As lo mismo sucede para el doblete del hafnio 5p por lo que se obtendrían serían picos poco definidos en el espectro lo que complicaría el análisis cuantitativo además de ser poco confiable. El papel del AAnalyzer en el análisis simultáneo y la reproducción del background es muy importante por que permite tener una margen de error mínimo en la estequiometría y además proporciona información adicional al realizar el análisis de datos. Es importante mencionar que este tipo de deconvoluciones y ajustes simultáneos no se realizan en muchos grupos de trabajo lo que hace que el grupo de trabajo de Cinvestav-Querétaro muestre resultados sin precedentes.



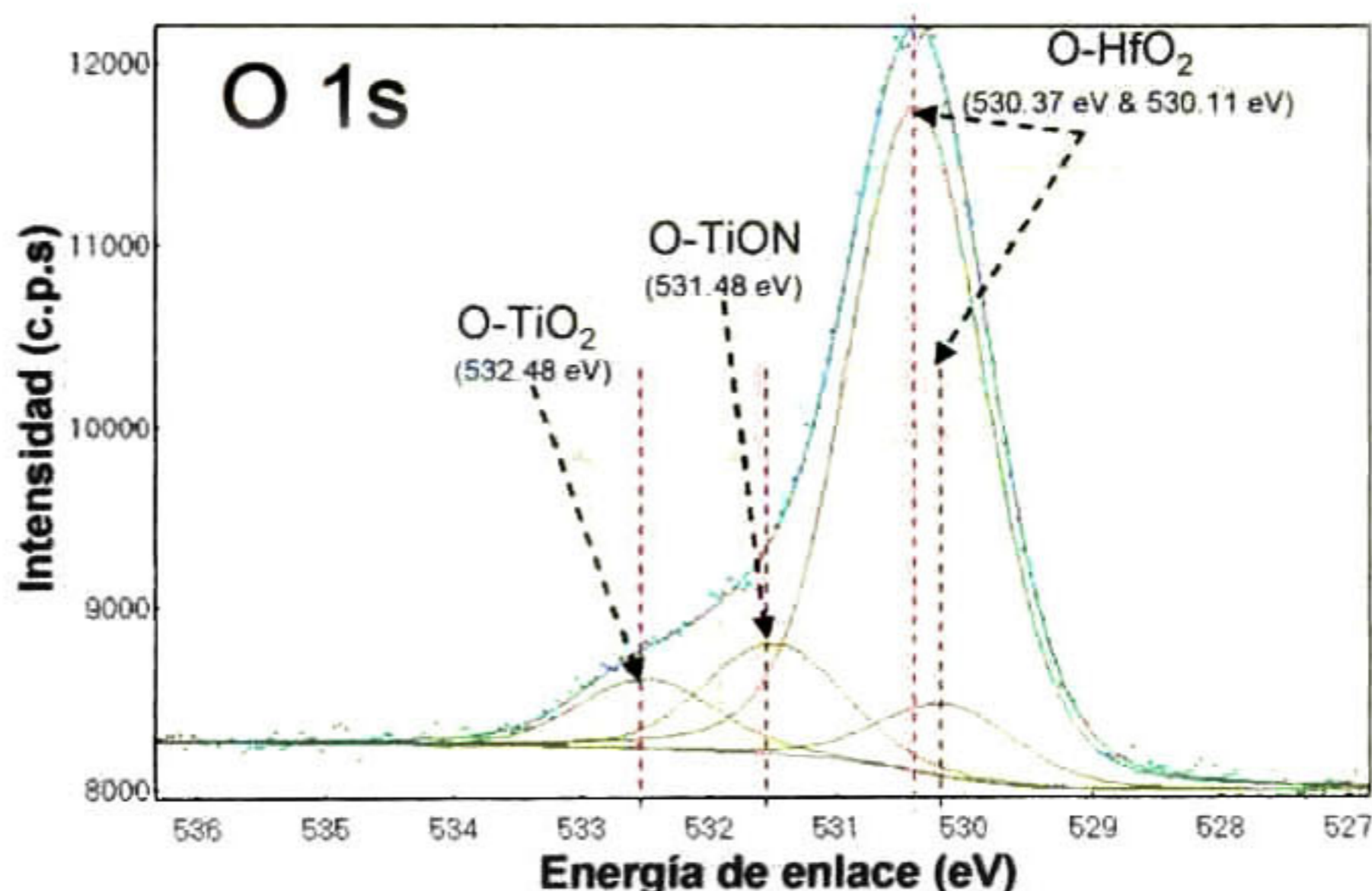
**Figura 5.7** Espectros de XPS del As3d<sup>11,12,13</sup>, Ti3p y Hf5p en ángulo de 75°

En la Figura 5.8 se observa el nivel profundo del arsénico 3s (As 3s) y hafnio 4d (Hf4d).



**Figura 5.8** Espectro de XPS del Hf 4d y As 3s a un ángulo de 75°

El pico asociado al Hf4d solo tiene una componente que esta asociada al óxido de hafnio (Hf-HfO<sub>2</sub>) con energía de enlace de 213.18 eV con valor de gaussiana de 2.96 eV y una lorentziana de 1.20 eV. El pico correspondiente al As 3s se encuentra a una energía de enlace de 225.7 eV que se ajusto con valor de gaussiana de 1.83 eV y con el mismo valor de lorentziano que Hf4d, para reproducir el background se utiliza primer y segundo orden.



**Figura 5.9** Espectro XPS del O1s a un ángulo de 75°

En la Figura 5.9 se observa el nivel profundo del oxígeno 1s con cuatro componentes: la primera y segunda componente corresponde al oxígeno 1s enlazado al óxido de hafnio (O-HfO<sub>2</sub>) con energías de enlace de 530.37 eV<sup>14</sup> y 530.11 eV<sup>15</sup>. La tercera componente que corresponde al enlace oxígeno-oxinitruro de titanio (O-TiON) con energía de enlace de 531.48 eV, por último el enlace oxígeno-óxido de titanio (O-TiO<sub>2</sub>) a una energía de enlace de 532.48 eV, todos los picos con un valor de gaussiana de 1.12 eV y valor de lorentziana de 0.25 eV. Al igual que el titanio 3p la asociación de los enlaces en cada pico es

justificada más adelante, además coinciden con las reportadas en la literatura<sup>16,17</sup>.

En la Figura 5.10 se observa el nivel profundo del nitrógeno 1s (N1s) con dos componentes la primera componente representa el enlace nitrógeno-nitruro de titanio (N-TiN) con una energía de enlace de 396.02 eV, la segunda es asociado al enlace nitrógeno-oxinitruro de titanio (N-TiON) con energía de enlace de 396.62 eV ambas con un valor de lorentziana de 0.30 eV y con un valor de gaussiana de 0.86 eV y 1.18 eV respectivamente.

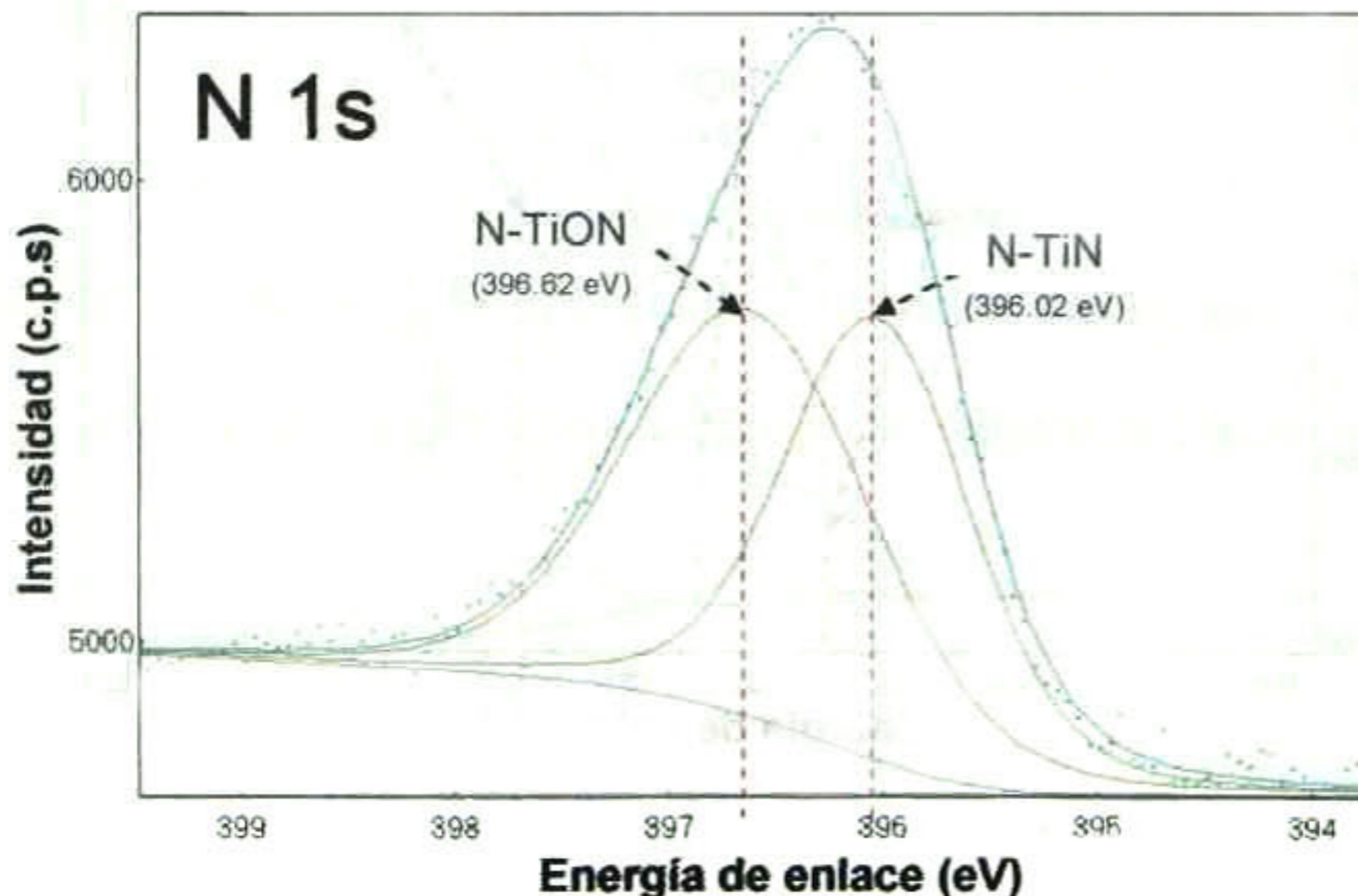


Figura 5.10 Espectro XPS de N1s a un ángulo de 75°

En la Figura 5.11 se observa el nivel profundo del carbono 1s con dos componentes: el primero y segundo asociados al enlace carbono-carbono (C-C) con energía de enlace de 284.51 eV y 285.1 eV. La tercera componente es asociada al enlace carbono-oxígeno (C-O) a una energía de enlace de 286.18 eV todos con un valor de gaussiana de 1.05 eV y de lorentziana de 0.3 eV.

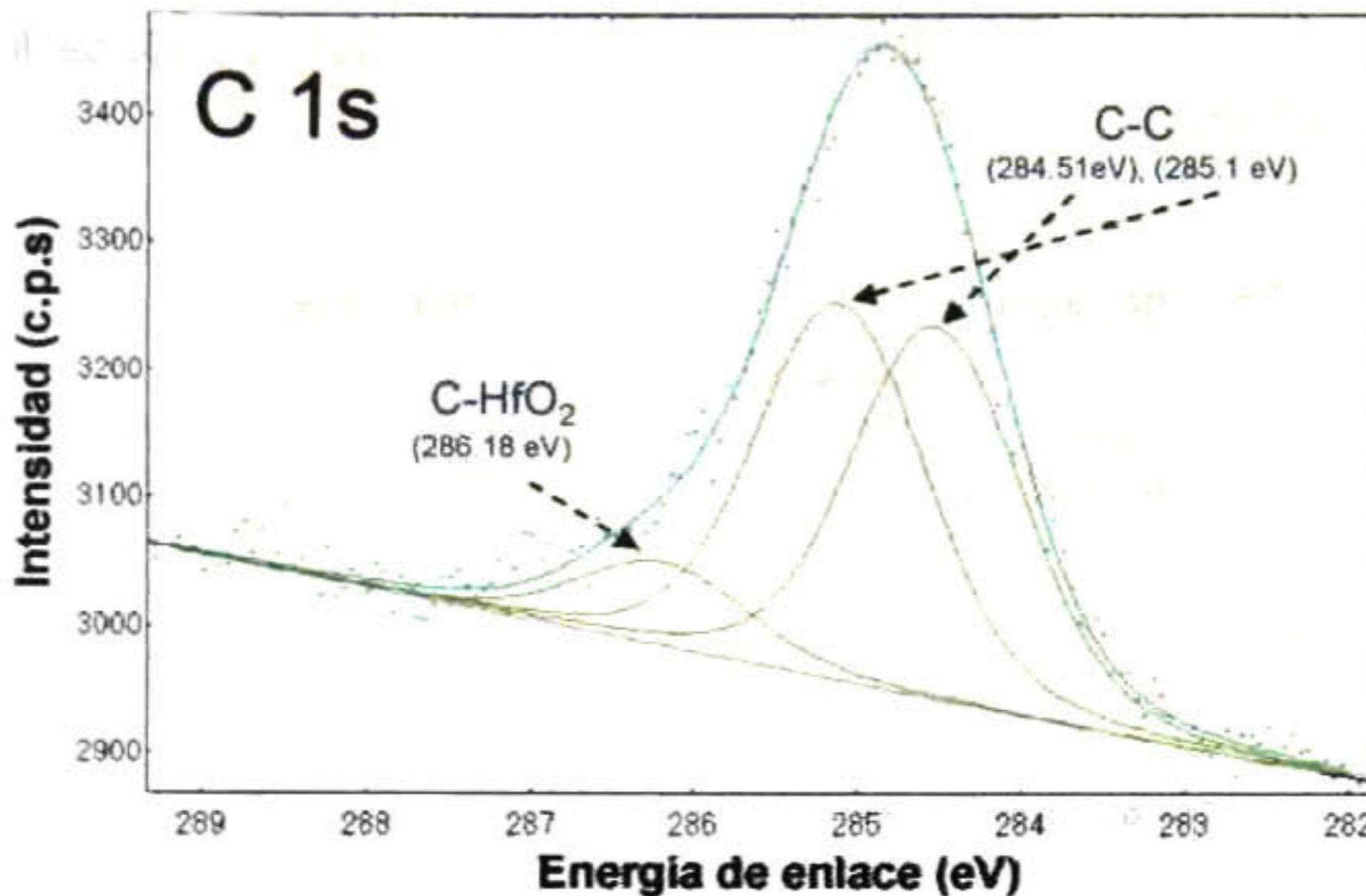


Figura 5.11 Espectro XPS de C1s en ángulo de 75°.

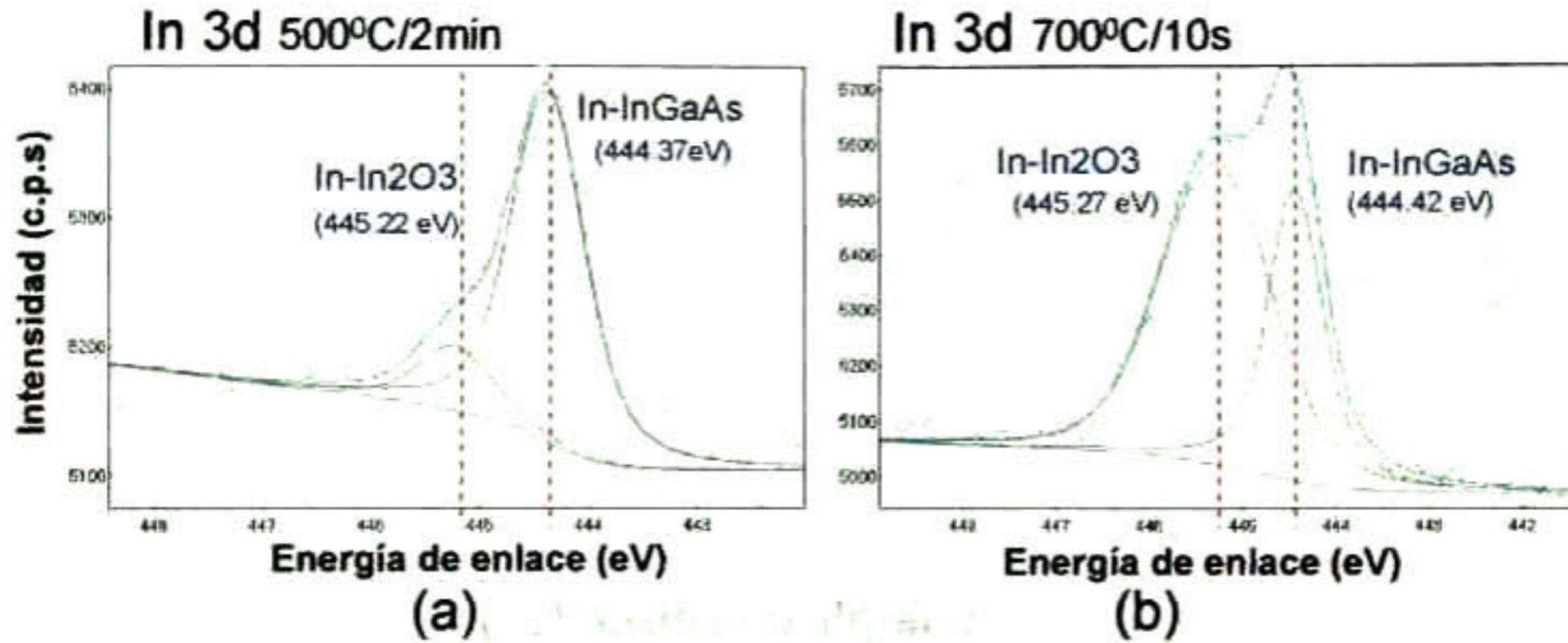
Al realizar el análisis simultáneo para cada espectro a ángulos  $\theta$  igual a 85°, 75°, 65°, 55°, 45°, 35° y 25° se identifican cada uno de los espectros, tal como se muestra en la Figura 5.4, se concluye finalmente con la identificación de cada uno de los picos.

### 5.3.2 Muestra J4b y J4c con tratamiento térmico a 500°C y 700°C respectivamente.

En la sección anterior se mostró el análisis de la muestra sin tratamiento térmico (J4a). En esta sección se presentan las muestras nombradas J4b y J4c las cuales corresponden a la exposición de tratamiento térmico a 500°C por dos minutos y 700°C por 10 segundos, respectivamente.

Como se menciona anteriormente la muestra J4b a 500°C tiene un espesor nominal de tres nanómetros de nitruro de titanio y dos nanómetros de óxido de hafnio, considerando la información proporcionada por SEMATECH. De la misma manera con la muestra J4c, sólo que esta última tiene un tratamiento térmico de 700°C por 10 segundos.

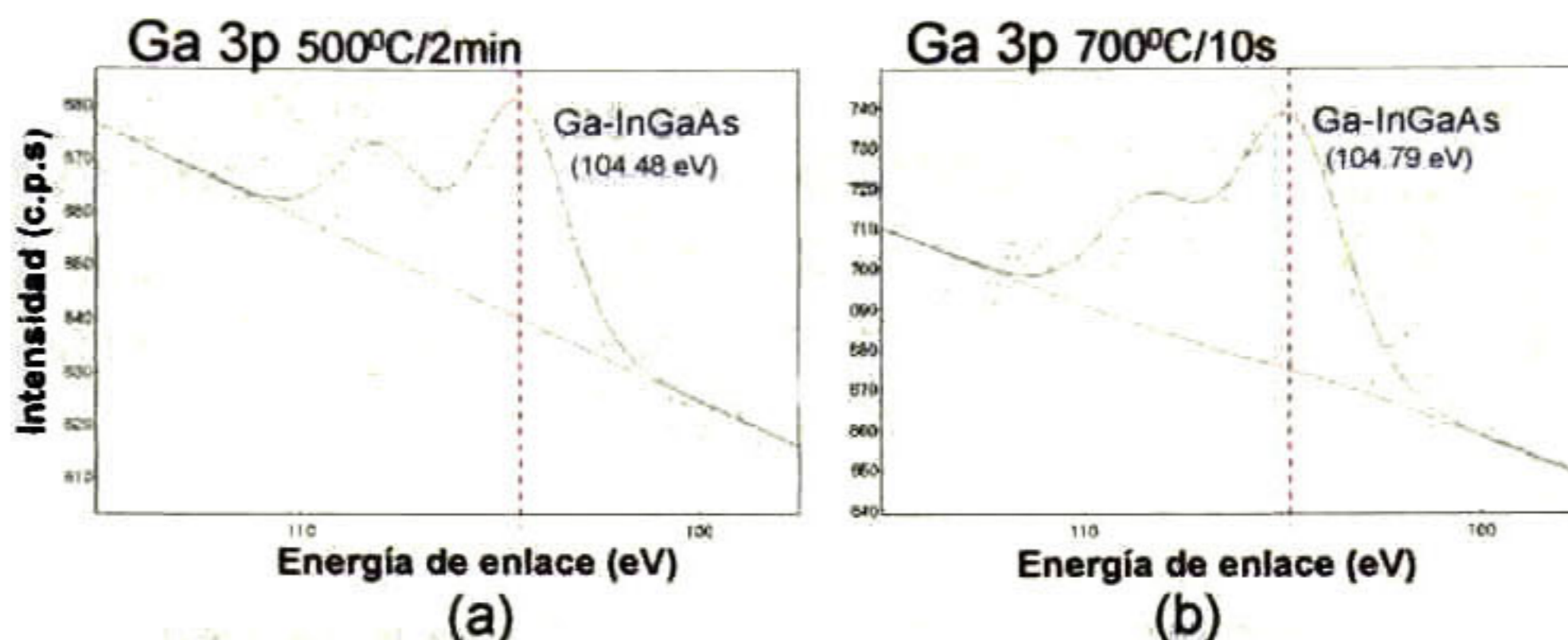
Para estas muestras con tratamiento térmico a 500°C y 700°C se inicia nuevamente, al igual que la muestra J4a, analizando el nivel profundo del In 3d<sup>5/2</sup> (ver Figura 5.12).



**Figura 5.12** a) Muestra el espectro XPS del In 3d para la muestra con tratamiento térmico a 500°C. a un ángulo de 75°. b) espectro XPS del In 3d para la muestra con tratamiento térmico a 700°C a un ángulo de 75°.

En la Figura 5.12 se observa que a diferencia de la Figura 5.5 el indio tiene dos componentes, la primera que corresponde al enlace In-InGaAs y la segunda componente correspondiente a la oxidación del indio (In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a una energía de enlace de 445.22 eV en la Figura 5.12a y a 445.27 eV en la Figura 5.12b<sup>18</sup>. La contribución de la segunda componente se le atribuye al tratamiento térmico en la nanopelícula, ya que se observa que al aumentar la temperatura el indio comienza a oxidarse gradualmente.

En la Figura 5.13 se muestra el nivel profundo del Ga3p. Se puede observar que el galio 3p en la muestra con tratamiento térmico a 500°C y 700°C no presenta componentes adicionales, es decir, que durante los tratamientos térmicos el galio no se enlazó con ningún otro elemento por lo que podemos determinar que el galio en InGaAs es estable.

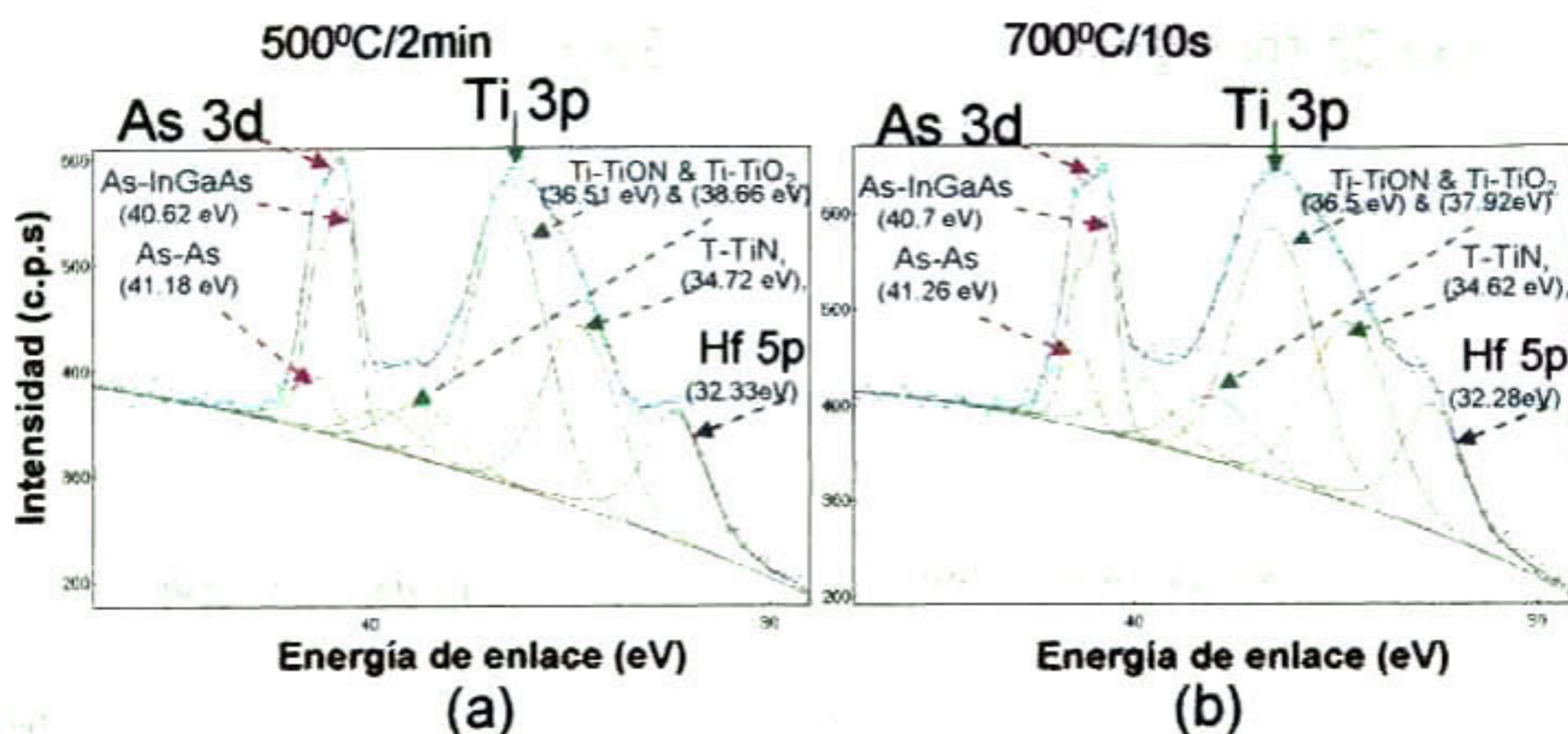


**Figura 5.13** a) Espectro XPS del Ga3p para la muestra con tratamiento térmico a 500°C. a un ángulo de 75°. b) Espectro XPS del Ga 3p para la muestra con tratamiento térmico a 700°C a un ángulo de 75°.

En la Figura 5.14 se observa el nivel profundo del As3d, Ti3p y Hf5p con tratamientos térmicos de 500°C (Figura 5.14a) y 700°C (Figura 5.14b).

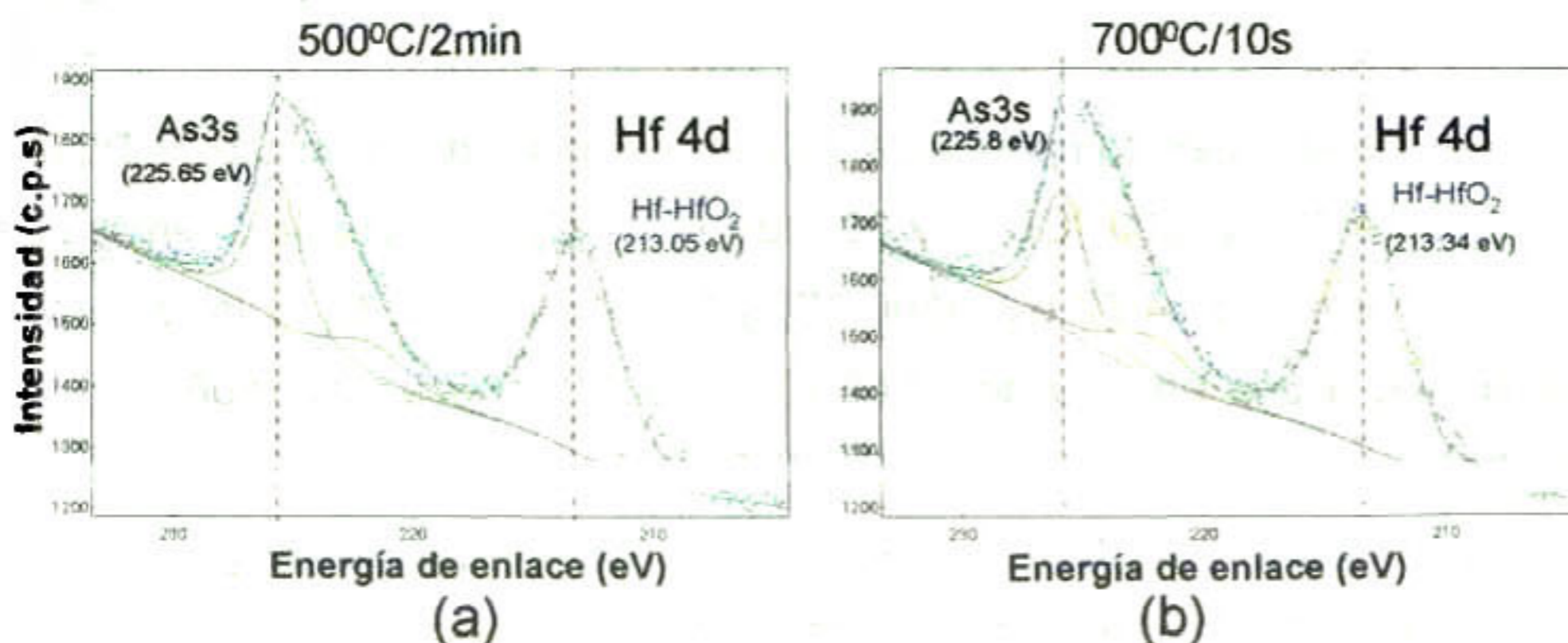
En el espectro Figura 5.14 se observa nuevamente que, al igual que en la muestra sin tratamiento (J4a) Figura 5.7, el pico asociado al As 3d tiene dos componentes: la primera asociada al enlace As-As a una energía de 41.18 eV (500°C) y 41.26 eV (700°C) y la segunda asociada al enlace As-InGaAs a una energía de 40.62 eV (500 °C) y 40.7 eV (700 °C). El pico asociado al Ti 3p también cuenta con tres componentes: la primera asociada al enlace Ti-TiON a una energía de 36.51 (500 °C) eV y 36.5 eV (700 °C), la segunda al enlace Ti-TiN a una energía de 34.72 eV (500 °C) y 34.62 eV (700 °C), y la tercera al enlace Ti-TiO<sub>2</sub> a una energía de 38.66 eV (500 °C) y 37.92 eV (500 °C). Por último observamos nuevamente el pico Hf 5p-HfO<sub>2</sub> a una energía de 32.33 eV (500 °C) y 32.28 eV (700 °C). Es importante mencionar que la energía a la que se encuentra cada enlace no varía mucho entre la muestra a 500°C y 700°C y también se observa que no hay ninguna componente adicional.





**Figura 5.14** Espectro XPS del As 3d, Ti 3p y Hf 5p para la muestra con tratamiento térmico a un ángulo de 75° a a) 500 °C. y b) 700°C.

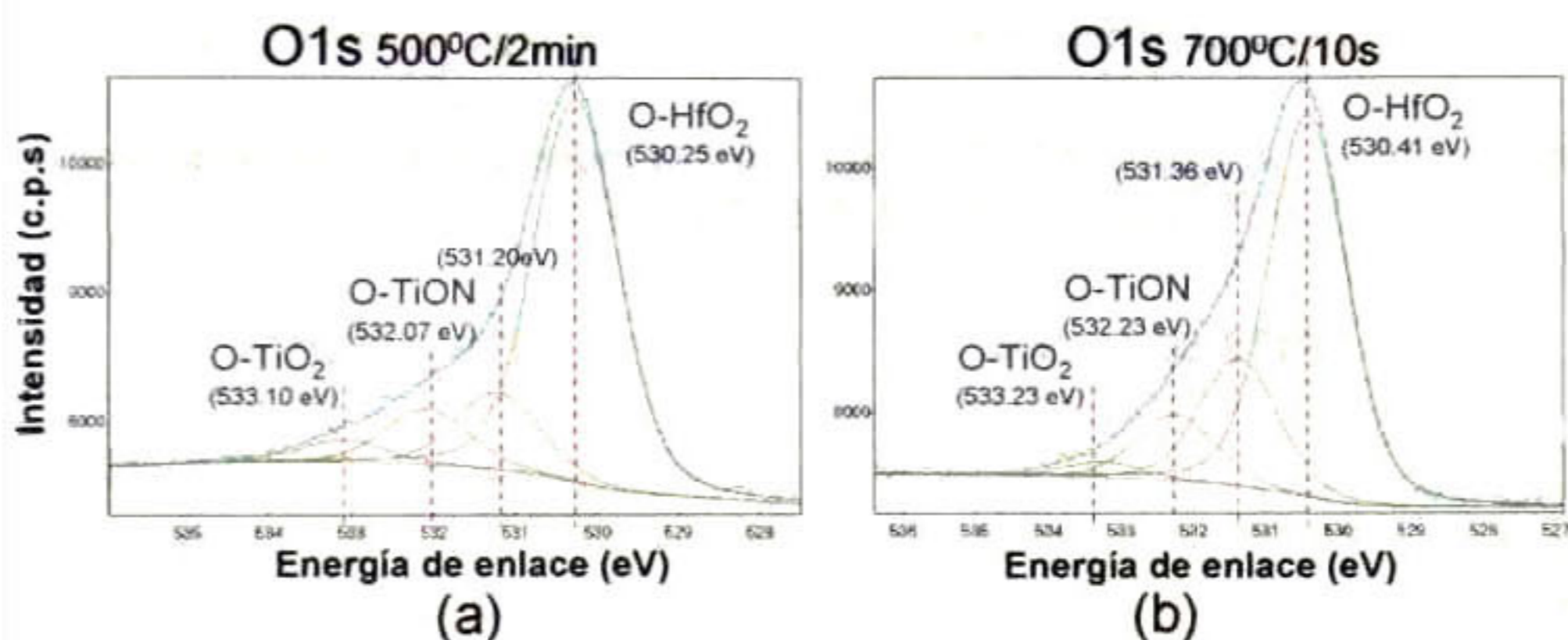
En la Figura 5.15 se observa el nivel profundo del Hf 4d y As 3s para la muestra con tratamiento térmico a 500°C y 700°C. Al igual que en la muestra sin tratamiento térmico (Figura 5.8) se observa el pico del Hf4d con una componente perteneciente al enlace Hf-HfO<sub>2</sub> a una energía de 213.05eV y 213.34eV para la muestra a 500°C y 700°C respectivamente.



**Figura 5.15** a) Espectro XPS del Hf4d y As3s para la muestra con tratamiento térmico a un ángulo de 75° a a) 500°C y b) 700°C.

También se observa el pico del As 3s a una energía de 225.65 eV y 225.8 eV para la muestra con tratamiento térmico a 500°C y 700°C respectivamente. Se

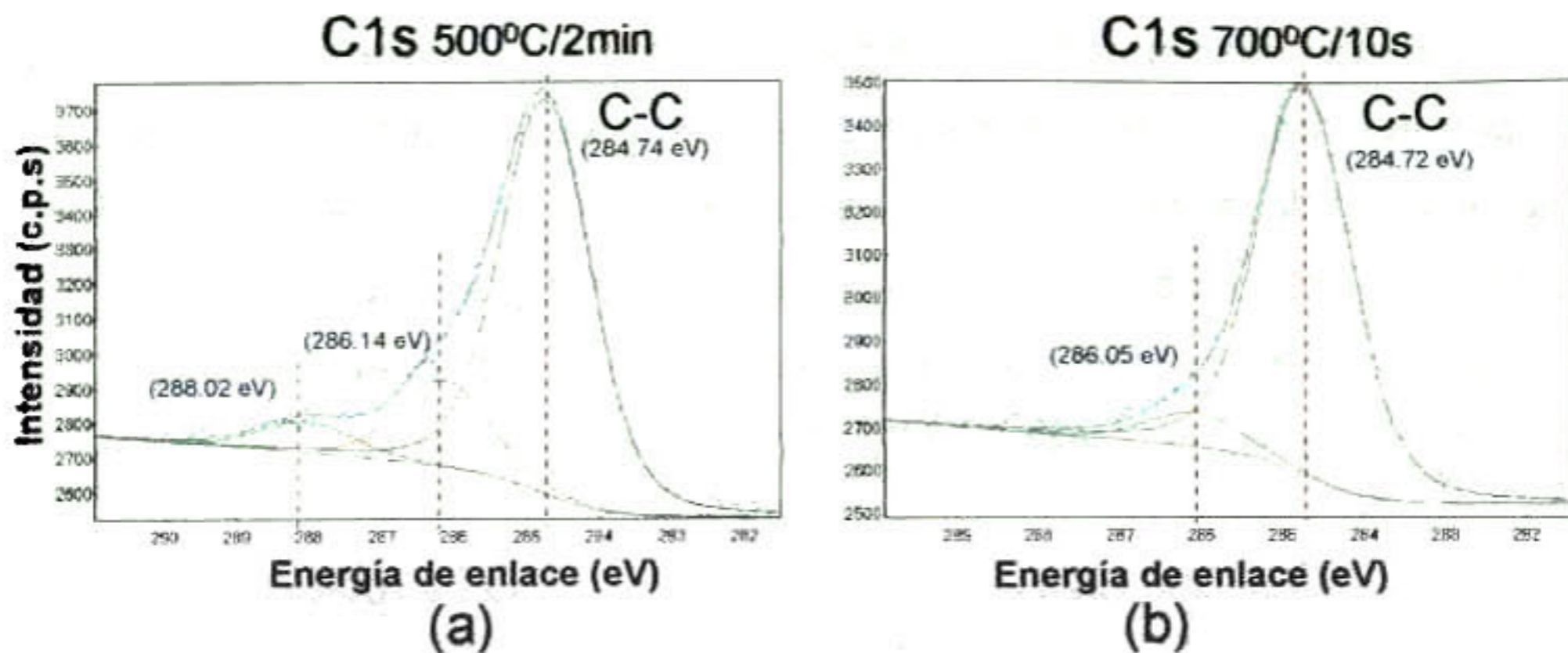
puede observar que no existe otro enlace que se formara lo cual indica estabilidad del hafnio a diferentes temperaturas. En la Figura 5.16 se observa el nivel profundo del oxígeno 1s. Estos espectros muestran cuatro componentes: el primero asociado al enlace O-HfO<sub>2</sub> a una energía de enlace de 530.25 eV y 530.41 eV, el segundo al enlace O-TiON a una energía de 531.20 eV y 531.36 eV y por último el pico asociado al enlace O-TiO<sub>2</sub> a una energía de 532.07 eV y 532.23 eV, para las muestras a 500 y 700 °C respectivamente.



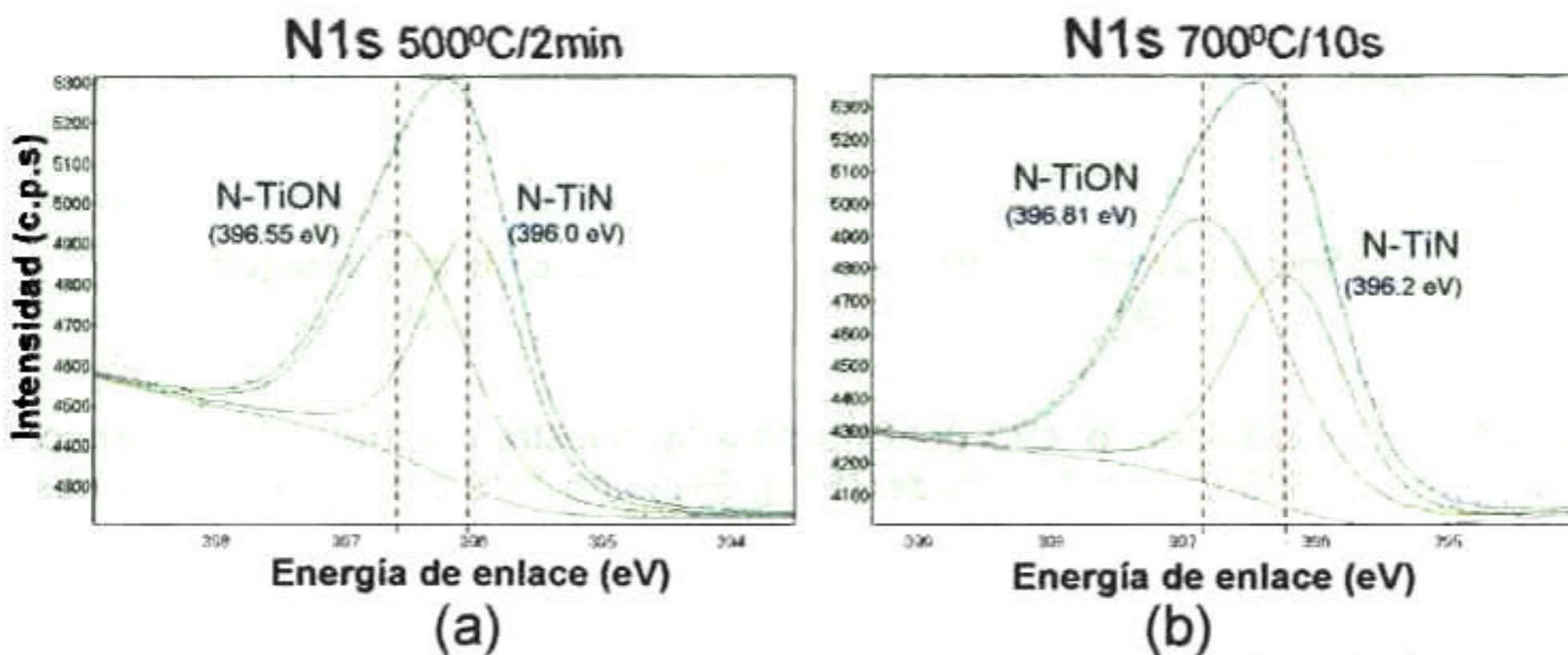
**Figura 5.16** a) Espectro XPS del O1s para la muestra con tratamiento térmico a 500°C a un ángulo de 75°. b) Espectro XPS del O1s para la muestra con tratamiento térmico a 700°C a un ángulo de 75°

Se puede observar que el último pico del oxígeno 1s en la muestra con tratamiento térmico a 700°C disminuye significativamente.

En la Figura 5.17 se muestra el espectro del C1s para la muestra con tratamiento térmico a 500°C y 700°C. Cabe mencionar que el pico que se encuentra en una energía de enlace de 288.02 eV en la muestra con tratamiento térmico a 500°C desaparece completamente en la muestra a 700°C.



**Figura 5.17** a) Espectro XPS del C1s para la muestra con tratamiento térmico a 500°C b) a 700°C a un ángulo de 75°.



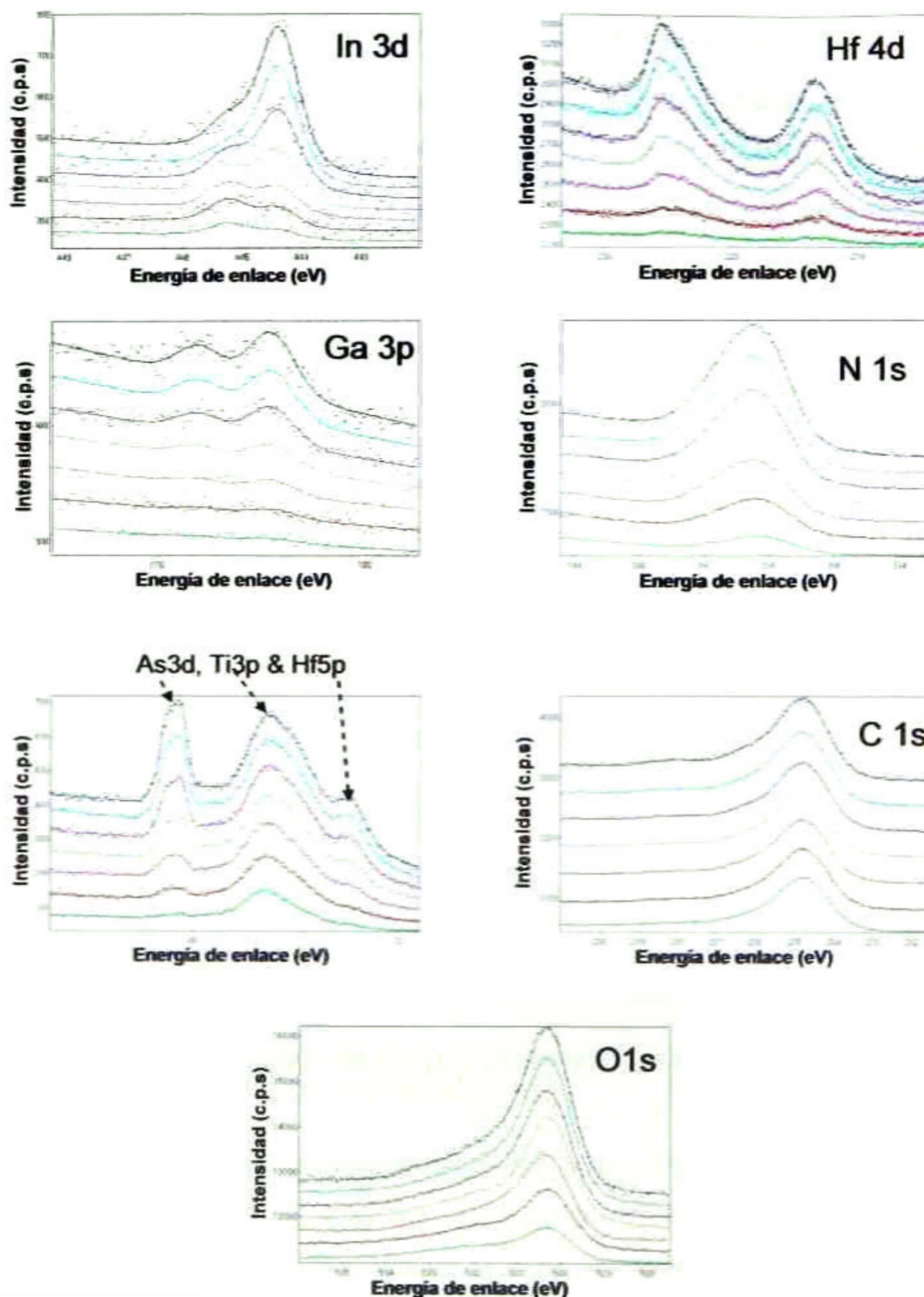
**Figura 5.18** a) Espectro XPS del N1s para las muestras con tratamiento térmico a 500°C b) a 700°C a un ángulo de 75°.

En la Figura 5.18 se muestra el nivel profundo del N1s con tratamientos térmicos a 500°C (a) y 700°C (b), se observa que tenemos las mismas componentes que en la muestra J4a sin tratamiento. Al igual que en la muestra sin tratamiento la primera componente corresponde al enlace N-TiN a una energía de enlace de 396.0eV (500°C) y 396.2 eV (700°C) y una segunda componente que corresponde al enlace N-TiON a una energía de 396.55 eV (500°C) y 396.81 eV(700°C).

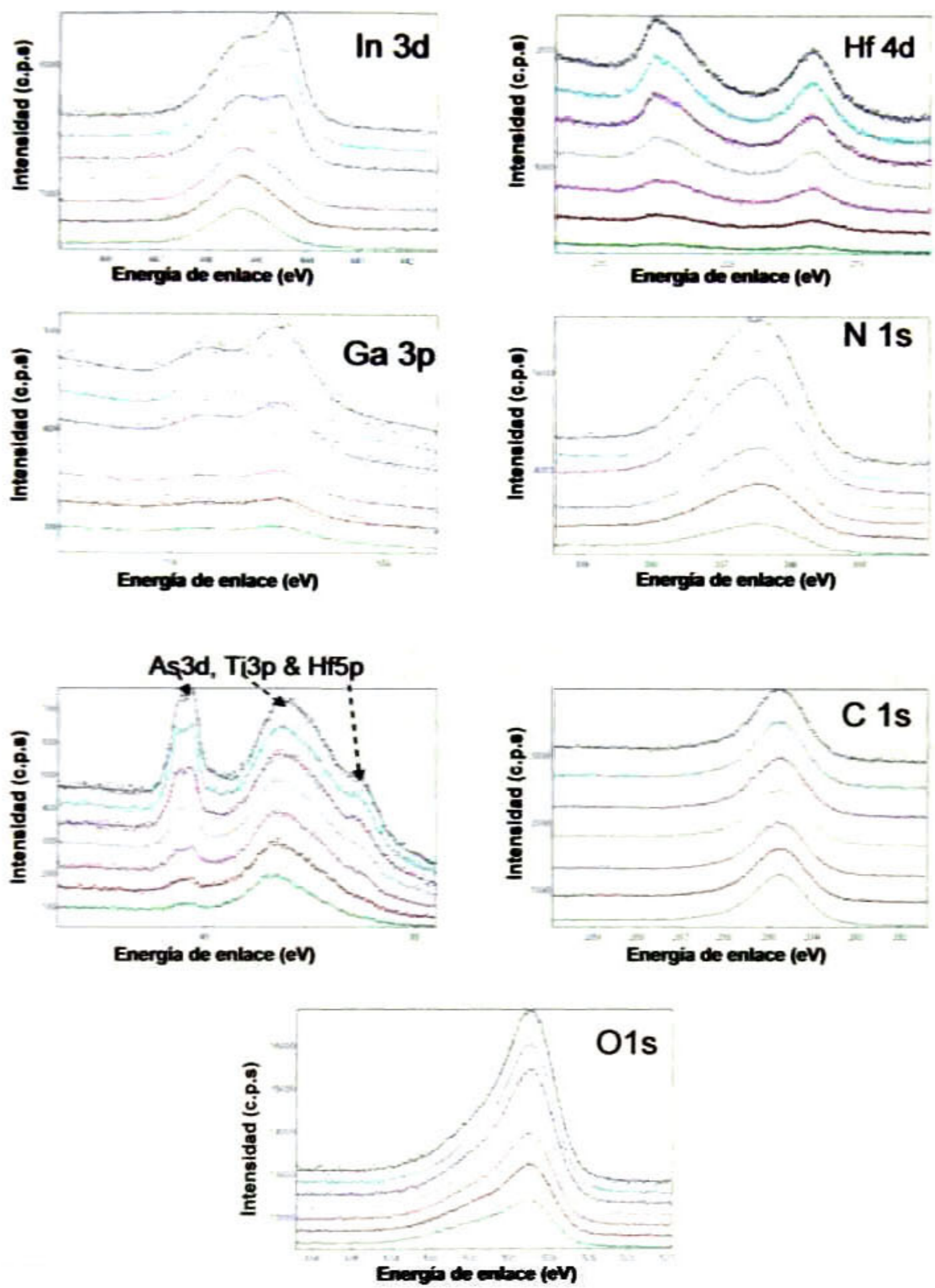
Los valores de las gaussianas y lorentzianas para las muestras con tratamiento térmico son los mismos que se utilizaron en la muestra sin tratamiento térmico.

En la Figura 5.19 y Figura 5.20 se muestran los espectros XPS tomados a varios ángulos de los diferentes elementos que se analizaron.

En las siguientes dos figuras se muestran los espectros XPS a 500 y 700 °C.



**Figura 5.19** Espectros XPS a varios ángulos de la muestra con tratamiento térmico a 500°C (J4b), los espectros son C1s, O1s, N1s, Ga3d, As3d, In3d, Ti2p, Hf4d y Ga3p cada uno de ellos a ángulos de 85°, 75°, 65°, 55°, 45°, 35° y 25°.



**Figura 5.20** Espectros XPS a varios ángulos de la muestra con tratamiento térmico a 700°C, los espectros son C1s, O1s, N1s, Ga3d, As3d, In3d, Ti2p, Hf4d y Ga3p cada uno de ellos a ángulos de 85°, 75°, 65°, 55°, 45°, 35° y 25°.

## Referencias (Capítulo 5)

- 1 ASTM E1523 09 "Standard Guide to Charge Control and Charge Referencing Techniques in X-Ray Photoelectron Spectroscopy" <http://www.astm.org/Standards/E1523.htm>
- 2 Mayra Daniela Morales Acosta, "Las etapas tempranas del crecimiento por ALD de películas de HfO<sub>2</sub> sobre substratos de Si (001) terminados en H y en SiO<sub>2</sub>" Tesis.
- 3 Shin-Jae Kang, Seong-June Jo, Jae-Chun Han, Jeong-Hoon Kim, Seong-Wung Park, Jong-In Song, "Depletion-mode In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As-channel MOSFET utilizing a liquid phase oxidized InGaAs gate", *Sol. Stat. Electr.*, 51, 2007, 57-63.
- 4 V. Senthilkumar, P. Vickraman, "Annealing temperature dependent on structural, optical and electrical properties of indium oxide thin films deposited by electron beam evaporation method", *Curr. Appl. Phys.*, 10, 2010, 880-885.
- 5 Satoshi Kodama, Masamichi Akazawa, Hajime Fujikura, And ideki Hasegawa, "Interface Profile Optimization in Novel Surface Passivation cheme for InGaAs Nanostructures Using Si Interface Control Layer", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 22, No. 3, 1993.
- 6 Z. L. Fang, J. Y. Kang, W. J. Huang, H. T. Sun, M. Lu, J. F. Kong, and W. Z. Shen, "Silicon-Induced Strain Relaxation and Enhanced Gallium Surfactant Effects on Gallium Nitride Island Shaping", *J. Phys. Chem. C*, 112, 2008, 4925-4931.
- 7 Yun Sun, Piero Pianetta, Po-Ta Chen, Masaharu Kobayashi, Yoshio Nishi, Niti Goel, Michael Garner, and Wilman Tsai, "Arsenic-dominated chemistry in the acid cleaning of InGaAs and InAlAs surfaces", *Appl. Phys. Lett.*, 93, 2008, 194-103.
- 8 F. S. Aguirre-Tostado, M. Milojevic, C. L. Hinkle, E. M. Vogel, R. M. Wallace, S. McDonnell, and G. J. Hughes, "Indium stability on InGaAs during atomic H surface cleaning", *Appl. Phys. Lett.*, 92, 2008, 171-906
- 9 M. Milojevic, F. S. Aguirre-Tostado, C. L. Hinkle, H. C. Kim, E. M. Vogel, J. Kim, and R. M. Wallace, "Half-cycle atomic layer deposition reaction studies of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>As (100) surfaces", *Appl. Phys. Lett.* 93, 2008, 202-902.
- 10 Theodosia Gougousi, John W. Lacin, "Native oxide consumption during the atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub> films on GaAs (100) surfaces", *Thin Solid Films*, 518, 2006–2009, 2010.
- 11 M. Kobayashi, P. T. Chen, Y. Sun, N. Goel, P. Majhi, M. Garner, W. Tsai, P. Pianetta, and Y. Nishi "Synchrotron radiation photoemission spectroscopic study of band offsets and interface self-cleaning by atomic layer deposited HfO<sub>2</sub> on In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As and In<sub>0.52</sub>Al<sub>0.48</sub>As", *Appl. Phys. Lett.*, 93, 2008, 182-103.
- 12 M. Akazawa\*, H. Hasegawa "High-k Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MOS structures with Si interface control layer formed on air-exposed GaAs and InGaAs wafers", *Appl. Surf. Sci.*, 256, 2010, 5708–5713.
- 13 Rahul Suri, Daniel J. Lichtenwalner, and Veena Misra "Interfacial self cleaning during atomic layer deposition and annealing of HfO<sub>2</sub> films on native (100)-GaAs substrates", *Appl. Phys. Lett.*, 96, 112-905, 2010.

- 14 G.He, M.Liu, L.Q. Zhu, M.Chang, Q.Fang, L.D. Zhang "Effect of postdeposition annealing on the thermal stability and structural characteristics of sputtered HfO<sub>2</sub> films on Si (100)", *Surface Science* 576, 2005, 67–75.
- 15 Justin C., Hackley, Theodosia Gougousi, "Properties of atomic layer deposited HfO<sub>2</sub> thin films", *Thin Solid Films*, 517, 2009, 6576-6583.
- 16 Rahul Suri, Daniel J. Lichtenwalner, and Veena Misra, Attard G. y Barnes C, "Interfacial self cleaning during atomic layer deposition and annealing of HfO<sub>2</sub> films on native 100-GaAs substrates", *Appl. Phys. Lett.*, 96, 2010, 112-905.
- 17 G.He, M.Liu, L.Q. Zhu, M.Chang, Q.Fang, L.D. Zhang, "Effect of postdeposition annealing on the thermal stability and structural characteristics of sputtered HfO<sub>2</sub> films on Si (100)", *Surface Science*, 576, 2005, 67–75.
- 18 Masamichi Akazawa and H. Hasegawa, "Control of interface between HfO<sub>2</sub> and air-exposed InGaAs by ultrathin Si interface control layer", *Phys. Stat. Sol.*, 7, 2010, 351–354.



## Capítulo 6. Discusión y análisis de resultados

Espectroscopia de fotoelectrones por rayos-X con resolución angular ARXPS es una técnica que nos ayuda a obtener información cuantitativa sobre la distribución de profundidad de los componentes químicos en una nanopelícula.

Para realizar el análisis cuantitativo de los datos obtenidos del software AAnalyzer utilizamos el software XPSGeometry. El XPSGeometry es un software que se basa en un modelo multicapas y nos permite obtener cuantitativamente el espesor de la película y de las capas en la interfaz, así como también la composición.

El modelo multicapas que se propone para las muestras TiN-HfO<sub>2</sub>-InGaAs es la que se muestra en la Figura 6.1

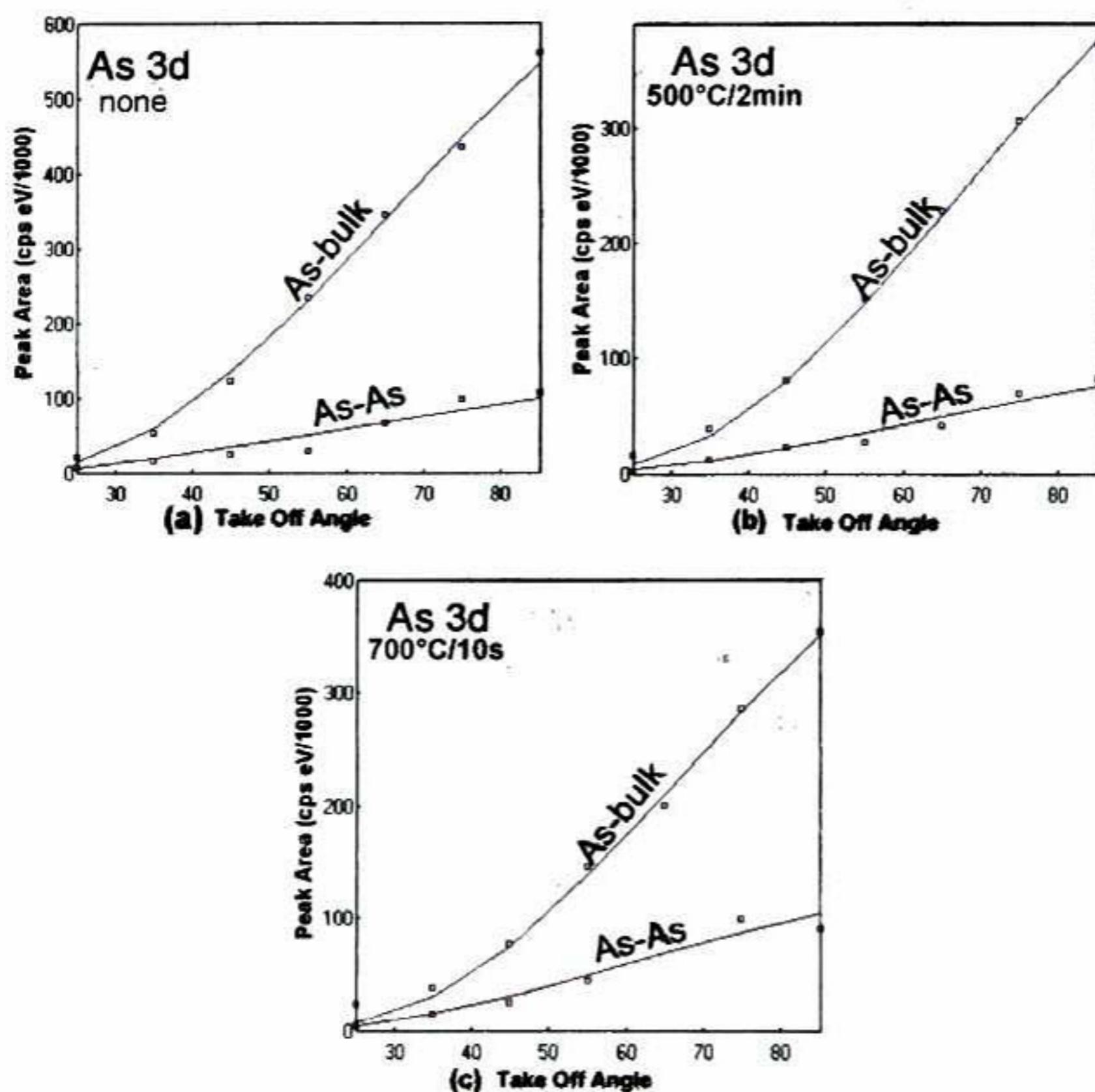


Figura 6.1 Modelo multicapas propuesto para el análisis de datos en el XPSGeometry.

Se debe mencionar que no es fácil proponer un modelo multicapas, ya que este es un proceso iterativo y exige la auto-consistencia de parámetros como la densidad de cada capa y la trayectoria libre media en cada capa para cada pico. El resultado de la autoconsistencia de un modelo es la calidad de los ajustes entre los datos teóricos y experimentales. Un mal ajuste indica que el modelo propuesto es malo.

## 6.1 Análisis ARXPS: software XPSGeometry

En la Figura 6.2 se muestra gráficamente la dependencia del área de cada pico respecto al ángulo de escape para el nivel profundo del Arsénico 3d (As3d). Las líneas corresponden a la predicción del modelo.

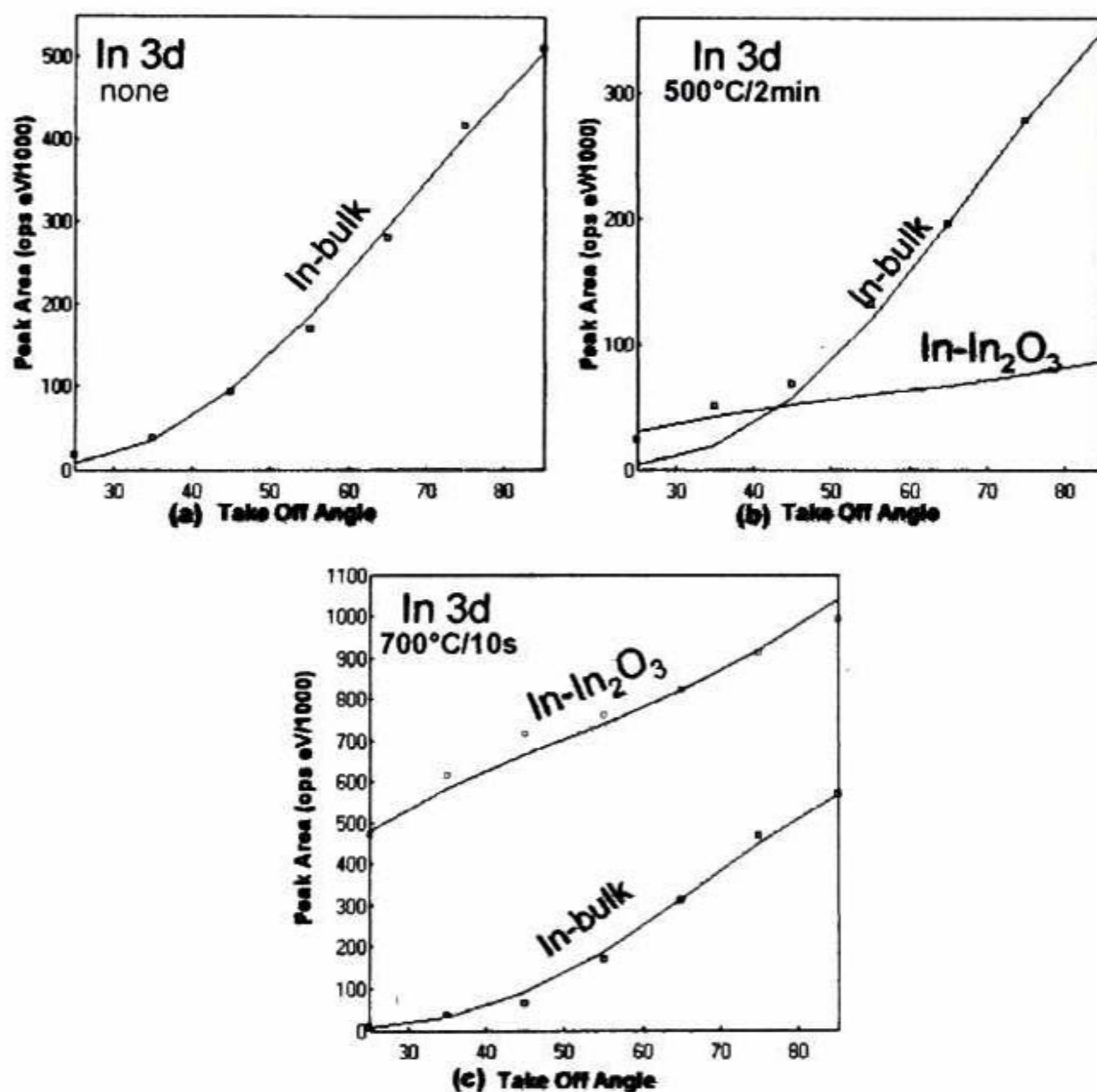


**Figura 6.2** Dependencia del área de los picos de As 3d en función del ángulo de escape. Estudio ARXPS de las nanopelículas de TiN-HfO<sub>2</sub>-InGaAs a) comportamiento del área de los picos de As 3d con el ángulo de escape para la muestra sin tratamiento térmico, b) con tratamiento térmico a 500°C, c) con tratamiento térmico a 700°C.

Se puede observar que la intensidad de la curva asociada al As-InGaAs (bulto) disminuye en las muestras con tratamiento térmico. Esto se debe a que es atenuada por capas más gruesas de carbono o TiN.

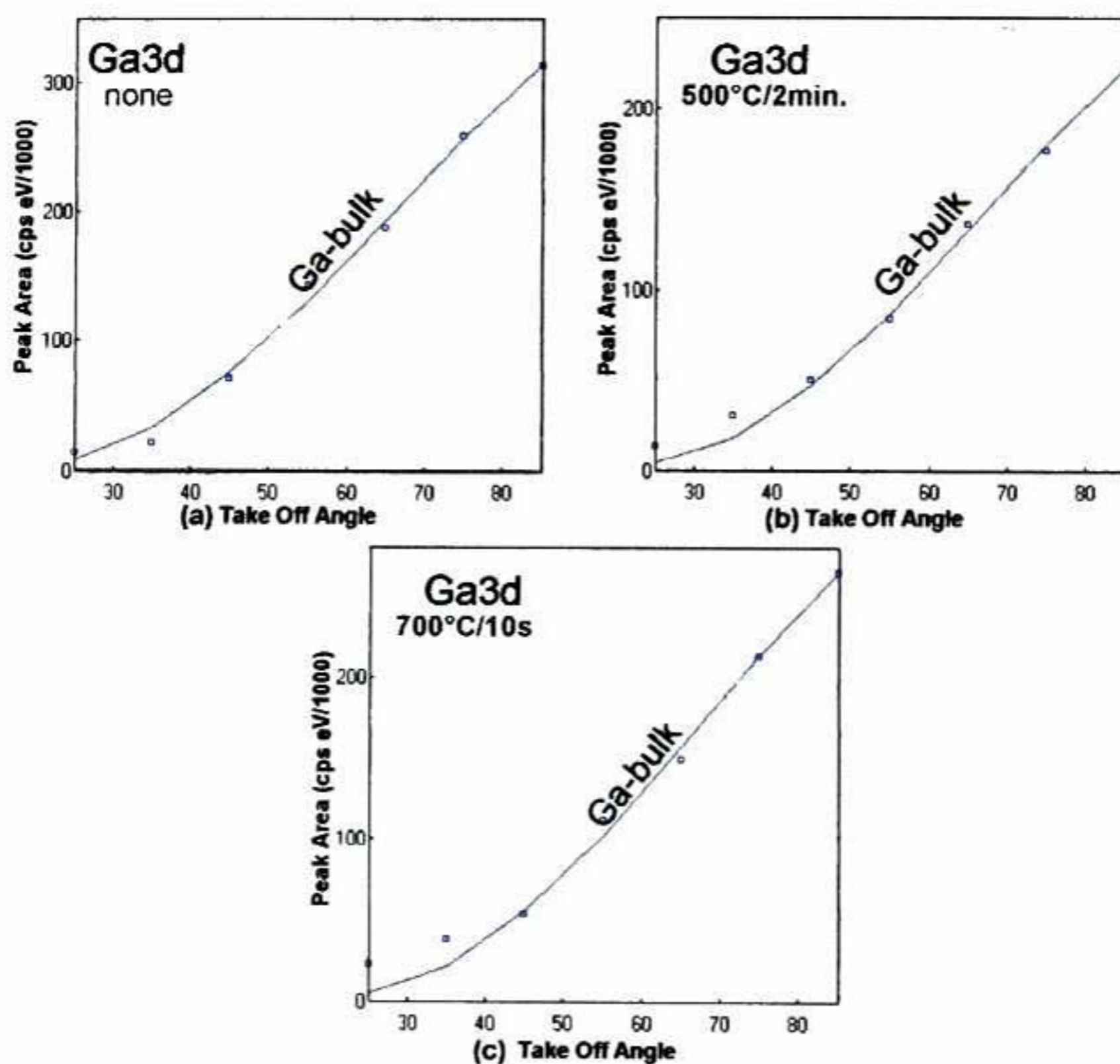
El comportamiento de las curvas en la Figura 6.2 indica qué tan profundo se encuentra el material: la pendiente del arsénico bulto es mayor que la del arsénico metálico lo cual indica que el arsénico metálico se encuentra más superficial; en este caso se encuentra en la interfaz del sustrato. Este análisis es importante ya permite identificar los picos en el espectro correspondiente al arsénico 3d, titanio 3p y hafnio 5p.

En la Figura 6.3 se muestra la dependencia del área respecto al ángulo de escape del nivel profundo del indio 3d (In3d).



**Figura 6.3** Dependencia del área de los picos de In 3d en función del ángulo de escape para la muestra a) sin tratamiento térmico, b) con tratamiento térmico a 500°C, y c) con tratamiento térmico a 700°C.

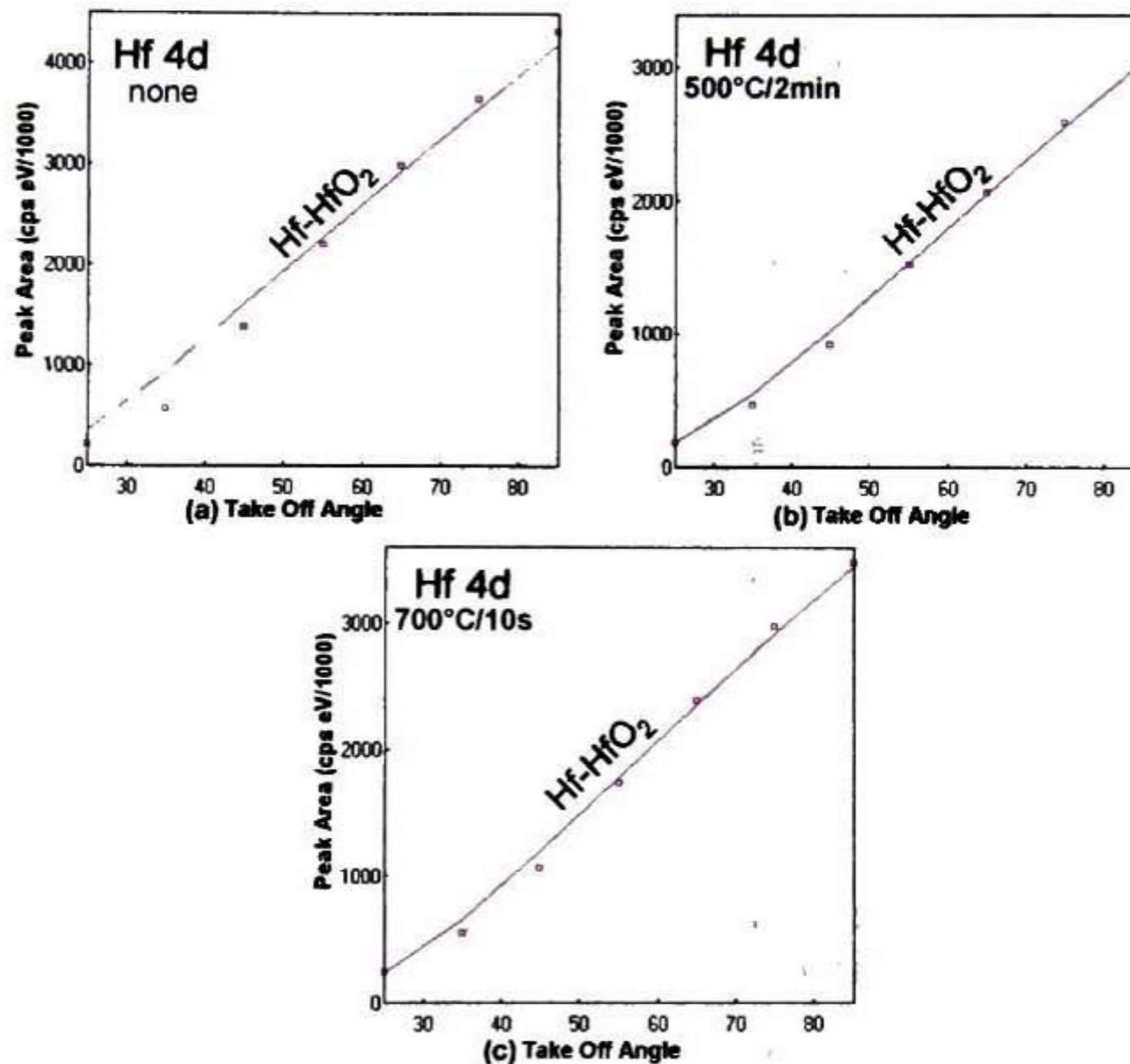
En la muestra a 500°C (Figura 6.3 b) se observa la presencia del óxido de indio, el cual aumenta al aumentar la temperatura a 700°C. Este comportamiento también se muestra en el espectro de Indio 3d (Figura 5.12). También se puede observar en la Figura 6.3 b, c como la curva asociada al In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cambia su comportamiento e intensidad, en la muestra a 700°C la intensidad aumenta considerablemente, este comportamiento se puede atribuir a que el óxido de indio se difundió hacia la superficie.



**Figura 6.4** Dependencia del área de los picos de Ga 3d en función del ángulo de escape para la muestra a) sin tratamiento térmico, b) con tratamiento térmico a 500°C, c) con tratamiento térmico a 700°C.

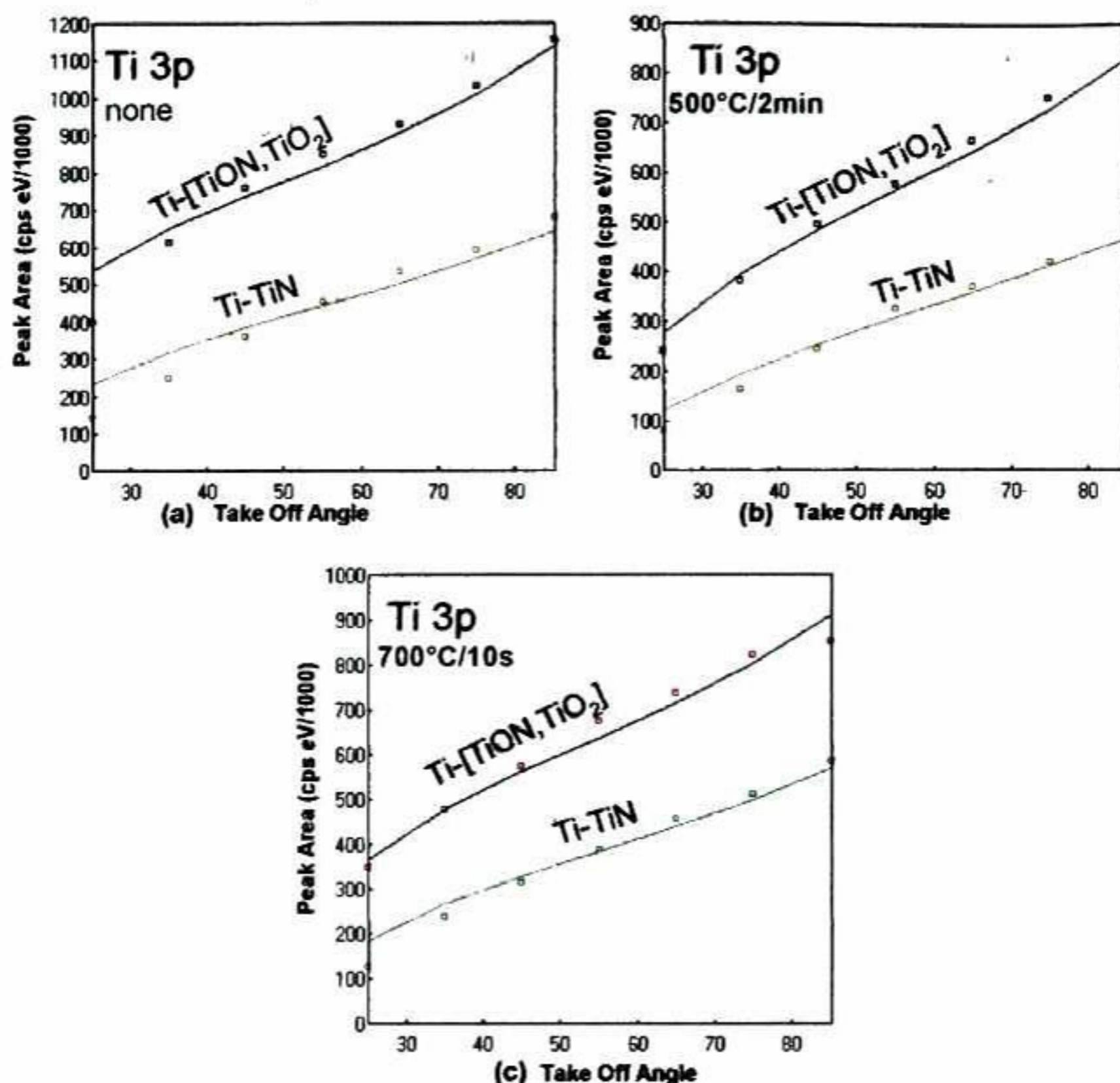
En la Figura 6.4 se observa el comportamiento de la curva asociada al Ga-bulto del nivel profundo del galio 3d. Se puede observar que no existe la presencia de ninguna óxido de galio lo cual indica que el galio en InGaAs es estable.

En la Figura 6.5 se observa la curva asociada al nivel profundo del hafnio 4d; podemos ver que el modelo que se propone reproduce correctamente los datos experimentales del hafnio 4d, lo que indica que nuestro modelo es reproducible para ambas muestras.



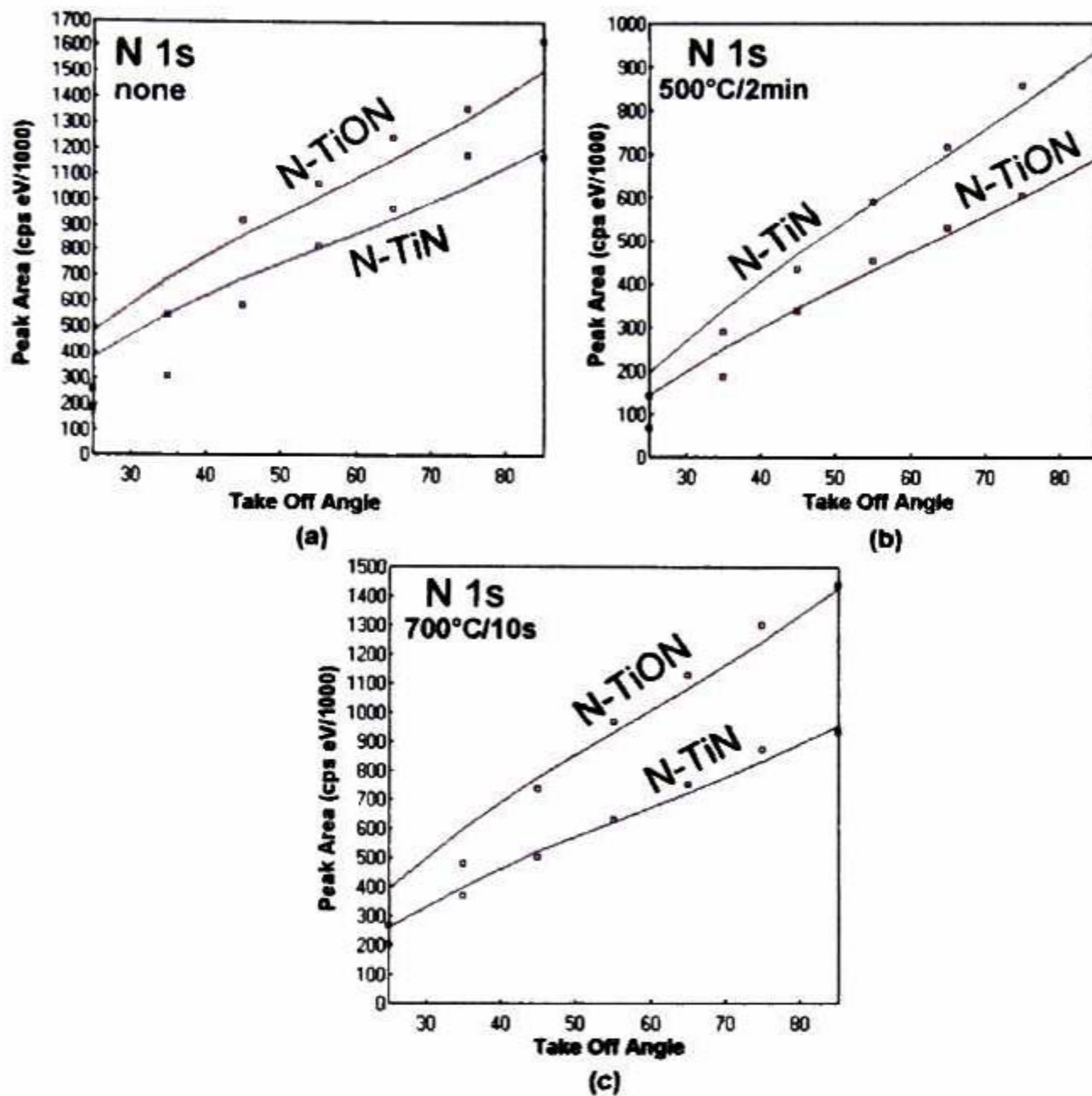
**Figura 6.5** Dependencia del área de los picos de Hf 4d en función del ángulo de escape Estudio ARXPS de las nanopelículas de TiN-HfO<sub>2</sub>-InGaAs a) comportamiento del área de los picos del Hf 4d con el ángulo de escape para la muestra sin tratamiento térmico, b) con tratamiento térmico a 500°C, c) con tratamiento térmico a 700°C.

En la Figura 6.6 se observa que el comportamiento de las curvas asociada al Ti-[TiON, TiO<sub>2</sub>] y Ti-TiN son similares, sin embargo las intensidades varían ya que las concentraciones de TiN, TiON y TiO<sub>2</sub> son distintas para cada muestra.



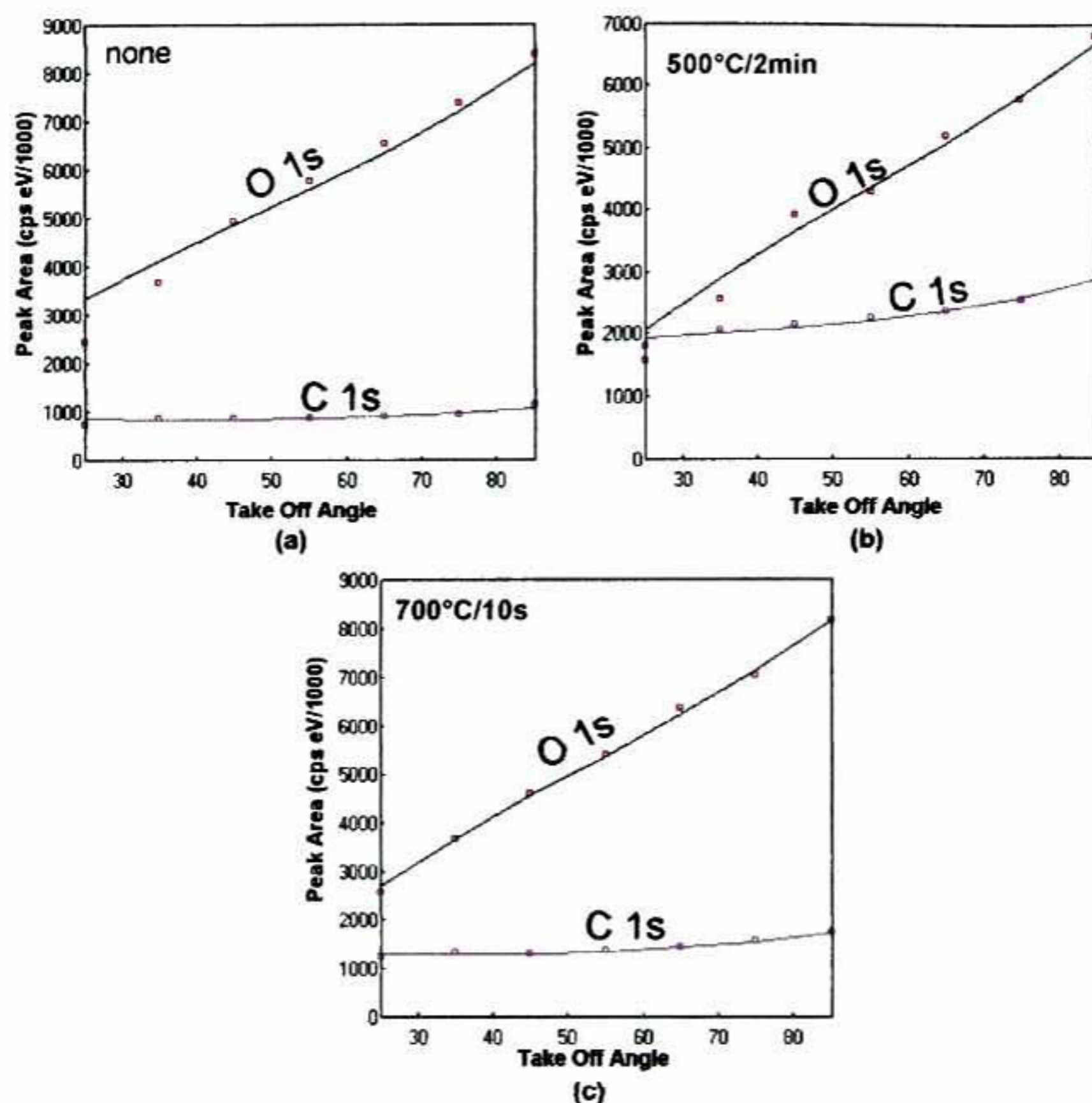
**Figura 6.6** Dependencia del área de los picos de Ti 3p en función del ángulo de escape Estudio ARXPS de las nanopelículas de TiN-HfO<sub>2</sub>-InGaAs a) comportamiento del área de los picos del Ti 3p con el ángulo de escape para la muestra sin tratamiento térmico, b) con tratamiento térmico a 500°C, c) con tratamiento térmico a 700°C.

En la Figura 6.7 se observa las curvas asociadas al nitrógeno-nitruro de titanio (N-TiN) y nitrógeno-oxinitruro de titanio (N-TiON) del nivel profundo del nitrógeno 1s. En la Figura 6.7a se observa que el ajuste entre los datos teórico y experimentales del pico de N en TiN no ajustan para los ángulos rasantes, esto por que los puntos en el ángulo 25 y 35 son de intensidades muy bajas respecto a los demás,. Sin embargo el comportamiento de la curva teórica respecto a los puntos experimentales es semejante.



**Figura 6.7** Dependencia del área de los picos del N 1s en función del ángulo de escape para la muestra sin a) tratamiento térmico, b) con tratamiento térmico a 500°C, c) con tratamiento térmico a 700°C.

En la Figura 6.8 se muestra una sola curva para el O 1s, esta curva representa la suma de los tres picos de oxígeno que se observan en el espectro de oxígeno 1s (Figura 5.9 y Figura 5.16). En éste caso no se consideran los picos independientes ya que son picos muy anchos y el comportamiento de cada una de las curvas no es muy bueno, motivo por el que se sumaron.



**Figura 6.8** Dependencia del área de los picos del O 1s y C 1s en función del ángulo de escape Estudio ARXPS de las nanopelículas de TiN-HfO<sub>2</sub>-InGaAs a) comportamiento del área de los picos del C 1s y O 1s con el ángulo de escape para la muestra sin tratamiento térmico, b) con tratamiento térmico a 500°C, c) con tratamiento térmico a 700°C.

Como se pudo observar en cada una de las figuras que se presentaron anteriormente las curvas de los niveles profundos de cada uno de los elementos se reprodujeron satisfactoriamente con el modelo teórico que se propuso, lo cual indica que el modelo es reproducible para las muestras de TiN/HfO<sub>2</sub>/InGaAs.

## 6.2 Composición

Calcular la composición química no es tarea fácil, ya que existen muchos factores (que ya han sido explicados anteriormente) que deben ser considerados



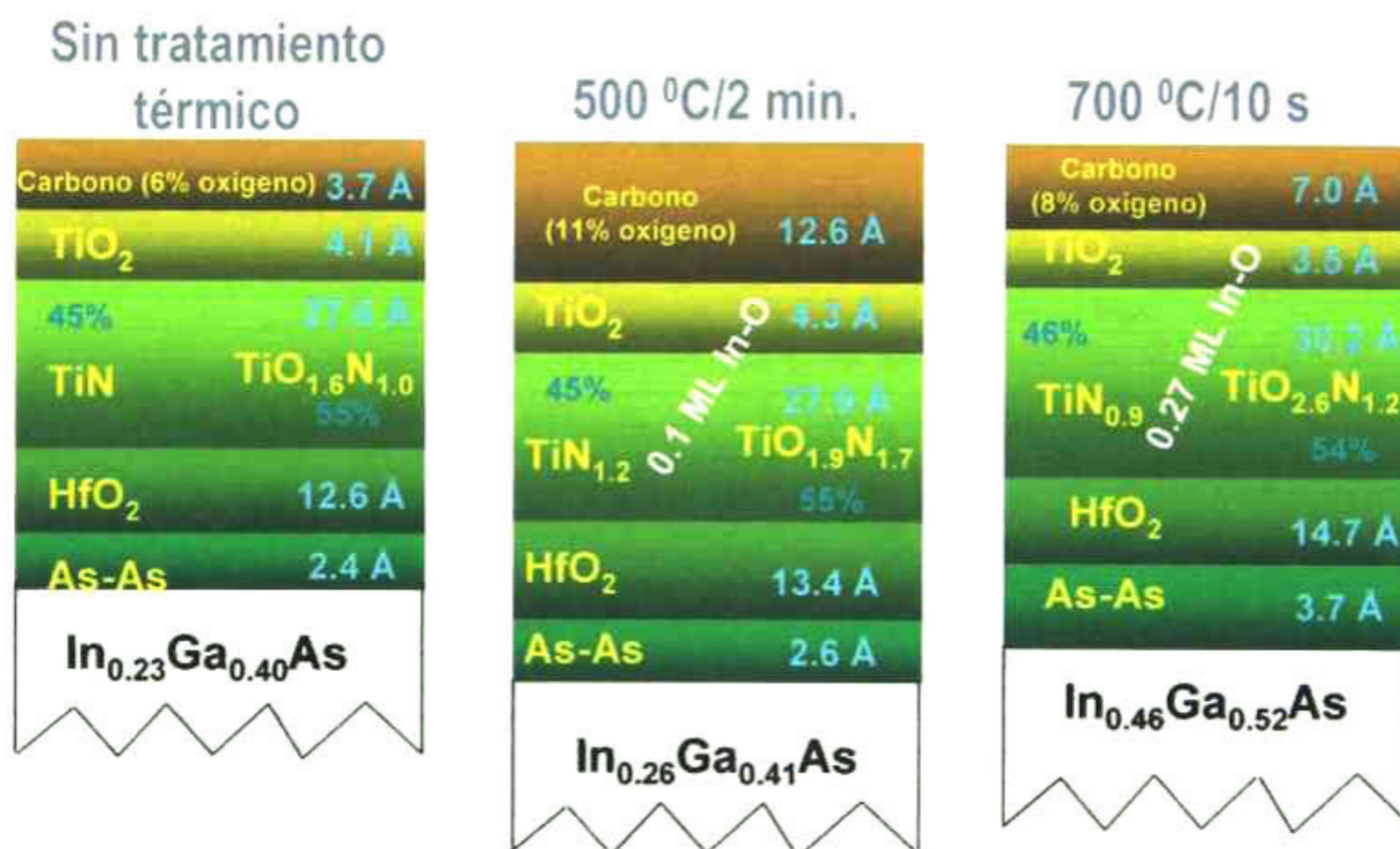
para que no afecte el análisis de datos como por ejemplo los parámetros geométricos del equipo de XPS, el tamaño del haz de rayos-X, el tamaño del punto focal del analizador de electrones (Capítulo 4), así como también la densidad del material de cada capa y la trayectoria libre media en cada capa para cada pico. Estos últimos parámetros se les exige una auto-consistencia ya que son los parámetros que definen cada capa y que reproducen los datos teóricos permitiéndonos de manera adecuada obtener cuantitativamente el espesor de las películas y de la interfaz.

En la Figura 6.9 se muestra la estequiometría obtenida para cada una de las nanopelículas de TiN/HfO<sub>2</sub>/InGaAs. Se observa que la cantidad de carbono, porcentaje de oxígeno y espesor aumenta en la muestra a 500°C y disminuye en la muestra a 700°C, este comportamiento se le puede atribuir al tiempo que estuvieron expuestas a la superficie (dato con el que no se cuenta) y al tiempo de horneado de cada una de ellas aquí ya es relevante hablar de aumentos y disminuciones. Este comportamiento también se puede observar en la Figura 6.8.

En el caso del óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) el espesor varía, disminuyendo en la muestra a 700°C. Debemos considerar que aunque en la Figura 5.7 y Figura 5.14 el pico para el TiO<sub>2</sub> y el TiON están definidas, es difícil analizarlas por separado en el XPSGeometry ya que ambos representan la oxidación del nitruro de titanio por la que se consideraron en la misma capa y se sumaron el área de ambos pico de Ti-TiO<sub>2</sub> y Ti-TiON para el análisis. En la Figura 6.6 se observa que la curva asociada al Ti-TiO<sub>2</sub> es la misma para el oxinitruro de titanio (Ti-TiON), de aquí la dependencia del óxido de titanio respecto al oxinitruro de titanio.

En la Figura 6.9 se puede observar que la concentración de nitruro de titanio (TiN) es mayor en la muestra a 500°C y menor en la de 700°C, sin embargo el espesor aumenta de 27.5 Å a 30.2 Å. El espesor del óxido de hafnio (HfO<sub>2</sub>) varía de 12.5 Å a 14.7 Å, sin embargo no es el espesor que SEMATECH mencionó en la descripción de las muestras (ver Tabla 5.1). La reproducción de los datos de

arsénico metálico (As-As) en el modelo multicapas propuesto (Figura 6.2) nos permitió obtener sin complicación alguna el espesor que va de 2.36 Å hasta 3.73 Å siendo el espesor mayor en la muestra a 700°C.



**Figura 6.9** La figura muestra las estequiometrías obtenidas para cada nanopelícula de TiN/HfO<sub>2</sub>/InGaAs, sin tratamiento térmico, con tratamiento térmico a 500°C y con tratamiento térmico a 700°C respectivamente.

Dentro de los resultados más importantes que se observan en la Figura 6.9 es la concentración de InGaAs, que como podemos notar es diferente para cada muestras, en la muestra sin tratamiento térmico y con tratamiento a 500°C la concentración del InGaAs es muy parecida sin embargo en la muestra a 700°C la concentración tanto de indio como de galio aumenta dándonos una concentración de InGaAs totalmente diferente a las primeras dos muestras. Otro de los resultados importantes y que nuestro modelo nos permite determinar claramente es la difusión del indio. El indio en la muestra a 500°C muestra un pequeño pico de óxido (Figura 5.12), la contribución de este óxido de indio es muy pequeña que forma sólo 0.1 monocapa de indio difundido entre la capa del

nitruro de titanio y óxido de titanio. En la muestra a 700°C la cantidad de óxido de indio es el equivalente a 0.27 monocapas en las capas de nitruro de titanio y óxido de titanio. Estos resultados son muy importantes ya que observamos la difusión del indio entre una capa y otra.

## Conclusiones

Las tres muestras nominalmente consistentes de nanopelículas de TiN/HfO<sub>2</sub>/InGaAs crecidas por SEMATECH fueron analizadas con ARXPS. Ésta es una técnica poderosa ya que permite realizar un buen análisis cualitativo y cuantitativo de películas de espesor nanométrico.

La determinación de los parámetros geométricos del equipo XPS y el uso del monocromador permitieron obtener espectros con una buena resolución facilitando el análisis de datos de manera simultánea con el software AAnalyzer, que permite definir la contribución de los picos para cada uno de los espectros para todos los ángulos en forma robusta.

El análisis cualitativo de la dependencia angular de los distintos picos permitió el proponer una estructura de multicapas de distintos compuestos, los cuales fueron cualitativamente consistentes con la composición nominal de las películas.

La auto-consistencia de cada uno de los parámetros en el XPSGeometry y el modelo multicapas propuesto permitió obtener la composición de las diferentes capas que constituyen las películas. La determinación fue sumamente reproducible.

El corrimiento de cada espectro se corrigió utilizando los espectros de carbono 1s como base fijándolo a una energía cinética de 1201.9 eV.

El proceso iterativo que se realiza en el software XPSGeometry permitió introducir, en forma autoconsistente, las longitudes efectivas de atenuación y las densidades para cada capa.

Se encontró la presencia de una capa de arsénico metálico en la interfaz semiconductor-óxido, la cual no era parte de la descripción nominal provista por el fabricante.

La composición del sustrato InGaAs resultó diferente para la tercera muestra.

## Conclusiones

---

- En las muestras con tratamientos a 500°C y 700°C el indio se difundió desde el sustrato hasta la capa de óxido de titanio y oxinitruro de titanio.
- La concentración de óxido de hafnio permaneció estable. El espesor fue menor al nominal.
- La capa de nitruro de titanio quedó parcialmente oxidada formando óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y diferentes concentraciones de oxinitruro de titanio ( $\text{TiON}$ ).
- La cantidad de contaminación de carbono y oxígeno en la superficie fue determinada y empleada en el análisis autoconsistente para el estudio de las capas de interés.

## Trabajo a futuro

Un material semiconductor idóneo para aplicaciones de alta velocidad debe poseer excelentes propiedades térmicas, transporte eléctrico y gran estabilidad térmica y química. Dentro de los semiconductores, óxidos y metales estudiados para reemplazar al silicio (Si), su óxido nativo (el óxido de silicio), y el metal de compuerta se encuentran el arseniuro de galio-indio (InGaAs), el óxido de hafnio ( $\text{HfO}_2$ ) y el nitruro de titanio (TiN), los cuales se han estudiado su composición y estabilidad térmica minuciosamente en este trabajo de tesis. Ya que los resultados se lograron con un detalle sin precedentes, ahora en la Unidad Querétaro del Cinvestav se cuenta con una ventaja a nivel internacional sobre la capacidad de caracterización de la estructura física de dispositivos del tipo TiN/ $\text{HfO}_2$ /InGaAs.

El trabajo a futuro que se dio a pie es crear y caracterizar dispositivos metal-óxido-semiconductor (MOS) dentro de la Unidad Cinvestav-Querétaro en colaboración con diferentes centros de investigación, y con esto lograr una correlación entre la estructura física de los dispositivos con sus propiedades eléctricas. Esto representará una contribución importante al campo. Una de las colaboraciones que se realizarán será con el Cinvestav-México, ésta para los estudios de crecimiento de InGaAs por la técnica de epitaxia con haces moleculares (MBE) con diferentes concentraciones de In. Otra de las colaboraciones será con el Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Eléctrica (INAOE) y con el Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMA-V-Monterey) para determinar el rendimiento del dispositivo MOS haciendo un estudio sobre sus propiedades eléctricas. Conociendo las propiedades del sustrato (InGaAs) se realizará el crecimiento de óxido de hafnio por medio de la técnica de ALD utilizando el precursor TDMA-Hf (Tetrakis Dimethyl Amino Hafnium). Sobre la capa de óxido se creará una capa de oro por evaporación ya que puede substituir al TiN como el metal de compuerta. También se realizaran pruebas sobre el crecimiento de nitruro de titanio (TiN) utilizando la técnica de

sputtering. La aplicación de ambas técnicas se llevará a cabo en el Cinvestav Querétaro.

Una de las propiedades importantes que se evaluarán es la rugosidad en la interfaz del óxido-semiconductor utilizando la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) con el que también cuenta el Cinvestav Querétaro. Por último, se determinará la composición y estabilidad térmica de las películas utilizando la técnica de ARXPS. Para reforzar los resultados de ARXPS se utilizará la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Este estudio se realizará en colaboración con el Departamento de Ingeniería y Ciencia de Materiales de la Universidad de Illinois en Urbana-Champaign.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE MAESTRÍA DE LA C. ARACELI SÁNCHEZ MARTÍNEZ TITULADA: "LA ESTABILIDAD TÉRMICA DE NANOPELÍCULAS DE TIN / HFO<sub>2</sub> SOBRE InGaAs", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS 13 DIAS DEL MES DE DICIEMBRE DEL 2010.




DR. ALBERTO HERRERA GÓMEZ



DR. RAFAEL RAMÍREZ BON



DR. FRANCISCO JAVIER ESPINOZA BELTRÁN



DR. YURI VOROBIEV VASILIEVITCH





CINVESTAV - IPN  
Biblioteca Central



SSIT0010053