



UNIVERSITAT DE BARCELONA



DEPARTAMENT D ELECTRÒNICA
Facultat de Física

ANÁLISIS DE ÓXIDOS DE SILICIO
Y
ESTRUCTURAS MULTICAPA
PARA
APLICACIONES MICROELECTRÓNICAS

José Antonio Moreno Pastor

Barcelona, Septiembre de 2000

CAPÍTULO IV

DETERMINACIÓN
DE LA
COMPOSICIÓN
Y
ESTRUCTURA
DE LOS
ÓXIDOS DE SILICIO

IV.1 INTRODUCCIÓN

La estructura del óxido de silicio amorfo está compuesta de unidades tetraedrales centradas en átomos de silicio. Los ángulos de los enlaces intertetraedrales varían en un amplio rango (120E a 180E) con un valor medio de alrededor de 144E [HELMS88]. Puesto que el funcionamiento de los dispositivos fabricados con óxido de silicio se ve afectado por las propiedades estructurales, es de gran interés la determinación de la microestructura y de la composición química.

En primer lugar, vamos a presentar brevemente las muestras utilizadas en este trabajo junto con su nombre abreviado entre paréntesis. Una descripción detallada de los óxidos depositados y posteriormente analizados en este trabajo se encuentra en el apéndice C, junto con la explicación de algunas de sus características, como el espesor y el índice de refracción medidos mediante elipsometría.

Con el objeto de disponer de un número considerable de óxidos con características diferentes, varias series de muestras fueron sintetizadas mediante diversas técnicas de depósito químico en fase vapor (CVD).

Se ha depositado la serie de óxidos CVD a presión atmosférica (APCVD) etiquetada con las siglas UN. Otra serie, la denominada DO, depositada también mediante APCVD, fue dopada con fósforo. La serie de óxidos PL fue depositada mediante CVD asistido por plasma (PECVD). Todas estas muestras fueron sometidas a recocidos en ambiente de N₂ a las temperaturas de 950, 1000, 1050 y 1100°C. Otra serie de óxidos PECVD, etiquetada como PE, fueron depositados variando los parámetros tecnológicos del proceso y posteriormente recocidos a las temperaturas de 950 y 1150°C. Por último, la serie de óxidos LTO fue depositada mediante CVD a baja presión y baja temperatura de sustrato (300°C) variando la presión, el caudal y la relación de gases.

La sección IV.2 está dedicada al cálculo de las concentraciones de enlaces entre el silicio, el oxígeno y el hidrógeno. El apartado IV.2.2 explicita los procedimientos de cálculo utilizados. En el apartado IV.2.3 se describen las concentraciones de enlaces obtenidas para las muestras PECVD que poseen mayores contenidos de hidrógeno.

El cálculo de la concentración de enlaces Si-O se describe en la sección IV.3.

Los apartados IV.4.1 a IV.4.2 están dedicados al análisis y determinación de la estructura química del material y a la distribución de los enlaces en materiales ternarios. En ellas se sientan las bases teóricas para el cálculo de probabilidades de enlace en las unidades tetraedrales, se definen las probabilidades de enlace y se dan las ecuaciones que las relacionan con las concentraciones de enlaces y con las concentraciones de átomos.

El apartado IV.4.3 desarrolla el modelo termodinámico basado en enlaces (en adelante MTBE) que permite explicar la manera como se distribuyen los enlaces entre los distintos tetraedros y, por consiguiente, el tipo de material y la homogeneidad que se obtiene en función de la temperatura. En el apartado IV.4.4 presentamos los resultados teóricos que se desprenden del modelo y en el apartado IV.4.5 los resultados experimentales obtenidos a partir de las medidas de FTIR de nuestros óxidos y la explicación de los mismos en términos del modelo desarrollado.

La sección IV.5 está destinada al análisis de la distribución de los átomos de oxígeno en el óxido de silicio subestequiométrico. El apartado IV.5.2 desarrolla el modelo termodinámico basado en tetraedros (MTBT), el cual permite explicar la evolución de las probabilidades de los diversos tipos de tetraedros centrados en silicio al someter los óxidos a un tratamiento a alta temperatura. El apartado IV.5.3 expone los resultados teóricos que se desprenden del modelo. El apartado IV.5.4 está destinado al cálculo de las probabilidades de los diversos tipos de tetraedros utilizando medidas de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). En el apartado IV.5.5 se muestran los resultados experimentales obtenidos a partir de las medidas de XPS de nuestros óxidos y la interpretación de los mismos tomando como base el modelo.

IV.2 INCORPORACIÓN DE HIDRÓGENO EN LOS PROCESOS DE SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE SILICIO

IV.2.1 INTRODUCCIÓN

La importancia del hidrógeno en las propiedades estructurales, ópticas y electrónicas del óxido de silicio amorfo ha llevado a desarrollar diversos procedimientos para medir su concentración. La espectroscopía infrarroja resulta de gran utilidad en la determinación de la composición. Para ello, se cuantifica la contribución al espectro infrarrojo de los modos de vibración asociados a los enlaces entre las especies en estudio. Los principales modos de vibración debidos al hidrógeno en el óxido de silicio amorfo son los modos *stretching* del Si-H situados alrededor de 2100 cm^{-1} , el modo *bending* del Si-H situado sobre los 810 cm^{-1} y el modo *stretching* del O-H situado en 3650 cm^{-1} . La concentración de osciladores en estos modos está relacionada con la intensidad de cada banda por medio de unos factores de proporcionalidad determinados empíricamente mediante correlación de los resultados de infrarrojo con resultados obtenidos con otras técnicas como SIMS [ROSS82]. Los valores de estos factores de conversión varían sensiblemente de unos autores a otros. Dicha dispersión de valores demuestra que existen efectos en los procedimientos de medida y cálculo que no tienen nada que ver con la composición y que deben ser tenidos en cuenta para asegurar la repetitividad de los análisis y permitir la comparación de resultados provenientes de muestras de características diferentes.

En las secciones siguientes presentamos los procedimientos que permiten obtener valores precisos de composición, así como los resultados obtenidos tras su aplicación a nuestros óxidos de silicio.

IV.2.2 OBTENCIÓN DE DENSIDADES DE ENLACES A PARTIR DEL ÁREA DE LA BANDA DE ABSORCIÓN

La contribución a la función dieléctrica debida a una vibración activa en el rango infrarrojo tiene la forma

$$\Delta\varepsilon(\kappa) = \frac{\kappa_p^2}{\kappa_0^2 - \kappa^2 - i\gamma\kappa}, \quad \kappa_p^2 = \frac{1}{(2\pi c)^2} \frac{Ne_s^2}{\varepsilon_0\mu}, \quad \frac{1}{(2\pi c)^2} \frac{e^2}{\varepsilon_0 m_H} Nf \quad (1)$$

donde κ_0 es la frecuencia de la vibración y κ_p la pulsación de plasma expresadas en cm^{-1} , γ es el factor de anchura de línea, μ es la masa reducida del oscilador, e_s^* la carga efectiva transversal para el oscilador en el sólido considerado, m_H es la masa del átomo de hidrógeno, N es la densidad de osciladores (en cm^{-3}) y f es la intensidad de oscilador normalizada característica de la banda. El parámetro f es adimensional y queda definido mediante $f = (e^*/e)^2/m^*$ con m^* la masa reducida del oscilador expresada en m . Se cumple la regla de suma

$$\kappa_p^2 = \frac{2}{\pi} \int_{\text{banda}} \kappa \text{Im}[\Delta\varepsilon(\kappa)] d\kappa = \frac{1}{\pi^2} \int_{\text{banda}} n \alpha(\kappa) d\kappa \quad (2)$$

que relaciona la intensidad de la banda medida mediante κ_p^2 con el área de la banda del coeficiente de absorción α .

Substituyendo valores en las constantes universales que aparecen en las ecuaciones anteriores obtenemos relaciones útiles para el cálculo de la densidad de osciladores:

$$\begin{aligned} Nf &= 2.0325 \cdot 10^{16} \kappa_p^2 \\ Nf &= 1.294 \cdot 10^{16} \int_{\text{banda}} \kappa \text{Im}[\varepsilon(\kappa)] d\kappa \\ Nf &= 2.0594 \cdot 10^{15} \int_{\text{banda}} n \alpha(\kappa) d\kappa \end{aligned} \quad (3)$$

Los tres coeficientes están expresados en cm^{-1} . Las dos primeras expresiones necesitan el conocimiento de la función dieléctrica, la cual se puede obtener mediante ajuste de un espectro utilizando el programa CAPAS o bien aplicando las aproximaciones de capa delgada¹ si el espesor de la capa es pequeño. La tercera expresión utiliza el coeficiente de absorción, el cual se puede obtener a partir del espectro de transmisión mediante las técnicas de cálculo descritas en el capítulo III sección III.4. Para bandas de impurezas, como en el caso del hidrógeno en el óxido de silicio, se acostumbra a considerar constante el índice de refracción alrededor de la banda y se extrae fuera del signo de integración.

¹ Los procedimientos de ajuste de espectros contenidos en el programa CAPAS así como las expresiones de ε aproximadas para capas delgadas se describen en el capítulo II.

Las expresiones (3) son de aplicación general a cualquier banda de absorción. El requisito común a todas ellas es el conocimiento del valor de f para la banda considerada. El parámetro f juega el mismo papel que el factor de conversión entre áreas de picos y densidades de enlaces calibrado por algunos autores [BRODS77, FREEM78, FANG80, LANGF92]. La carga efectiva transversal depende del enlace y también del entorno. Si e_0 es la carga efectiva transversal del enlace en el vacío, entonces el parámetro f se expresa como

$$f = L^2 f_0 \cdot \frac{\left(L \left(\frac{e^c}{e} \right)_0 \right)^2}{m^c} \quad (4)$$

donde L es el factor de corrección del campo local calculado a partir del campo en cavidades esféricas alrededor de cada dipolo una vez suprimido éste:

a) Dipolo en un medio homogéneo con sólo un tipo de dipolo (matriz).

Es la corrección de tipo Szigeti:

$$L = \frac{\epsilon_m - 1}{3} \quad (5)$$

b) Dipolo en un medio con otro tipo de dipolo (impureza).

$$L = \frac{3\epsilon_m}{1 + 2\epsilon_m} \quad (6)$$

Para las vibraciones Si-H stretching y O-H stretching en óxido de silicio, es de aplicación el modelo b. Los valores de f_0 para las vibraciones Si-H y Si-OH los hemos calculado a partir de los factores de proporcionalidad entre áreas y concentraciones de enlaces calibrados por Brodsky et al. [BRODS77] y Ermolieff et al. [ERMOL93].

Las vibraciones del enlace Si-O se corresponden con el modelo (a). El valor del parámetro f_0 correspondiente a esta vibración lo hemos obtenido con el programa CAPAS mediante ajuste de espectros de transmitancia en incidencia normal.

La tabla I resume los valores de la intensidad de oscilador normalizada f_0 calculados y utilizados por nosotros para hallar la composición de las muestras.

Tabla I. Valores de la intensidad de oscilador normalizada f_0 para diversos enlaces.

Vibración	f_0
Si-O	0.077
Si-H	0.023
Si-OH	0.153

Las áreas del coeficiente de absorción α las hemos calculado mediante el procedimiento de Beer-Lambert². Antes de utilizarlas para el cálculo de la concentración de hidrógeno hay que tener en cuenta el efecto de las reflexiones múltiples en la capa de óxido mediante el factor de corrección calculado en el capítulo III.

La selección de los valores del factor de corrección de entre los calculados en el capítulo III se lleva a cabo teniendo en cuenta el valor del cociente κ_p/κ_0 para la banda y la muestra en cuestión. En el caso de bandas de impurezas como Si-H y Si-OH, ese cociente es siempre menor que 0.05. Para mayor comodidad, hemos ajustado mediante suma de una gaussiana y una recta los valores del factor correspondientes a impurezas (C_I) y a bandas muy intensas o la matriz del material (C_M). Las curvas de ajuste obtenidas son las de la figura 1, y vienen definidas por las siguientes ecuaciones:

$$C_I = \frac{1.50}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\left(\frac{100nkd+0.94}{8.31}\right)^2\right) \% 0.94 \text{ \& } 0.16nkd \quad (7)$$

$$C_M = \frac{1.06}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\left(\frac{100nkd+1.04}{9.13}\right)^2\right) \% 1.16 \text{ \& } 0.17nkd \quad (8)$$

² Véase capítulo III.

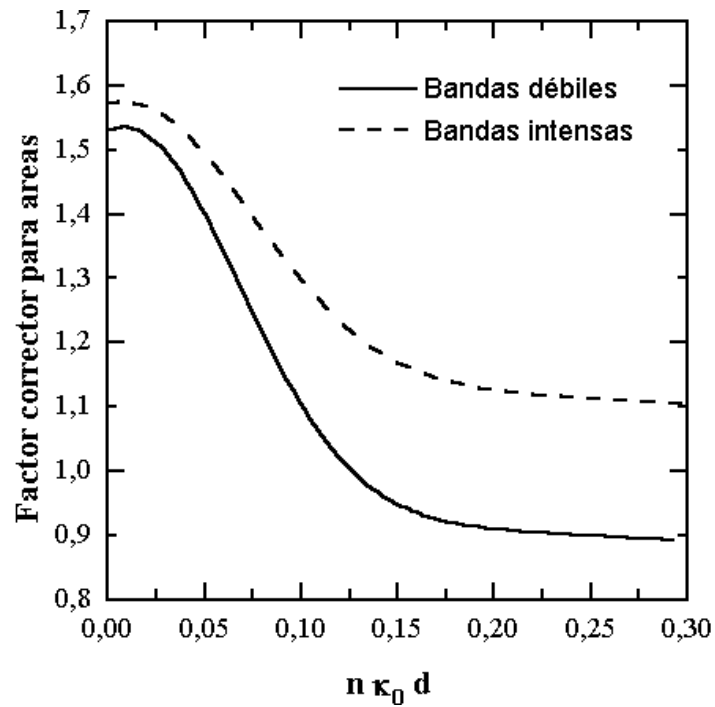


Figura 1. Factor multiplicativo para el área del coeficiente de absorción en el caso de bandas de impurezas y en el de bandas intensas (Si-O).

Hemos aplicado este procedimiento de cálculo a las muestras UNF, DOF, PLE, a todas las PED y PEA y a las LTO. Los resultados se resumen en la tabla II. Observamos que las únicas muestras con un contenido significativo de hidrógeno son las depositadas mediante la técnica PECVD. A continuación, vamos a analizar con algo más de detalle el contenido en hidrógeno de estas muestras.

Tabla II. Concentración de enlaces Si-H y Si-OH para las muestras PED, PEA, LTO y para UNF, DOF, PLF.

Muestra	[Si-H] (10^{20}cm^{-3})	[Si-OH] (10^{20}cm^{-3})	Muestra	[Si-H] (10^{20}cm^{-3})	[Si-OH] (10^{20}cm^{-3})
PE1D	96	1.8	PE1B	13	1.2
PE2D	155	1.6	PE2B	28	0.3
PE3D	43	1.2	PE3B	44	0.9
PE4D	36	1.5	PE4B	33	1.1
PE5D	242	--	PE5B	8.1	2.0
PE6D	46	1.5	PE6B	29	1.2
PE7D	36	1.7	PE7B	17	0.8
PE8D	260	2.1	PE8B	30	1.6
PE1A	19	0.8	LTO1	18	3.4
PE2A	36	0.6	LTO2	9.3	4.1
PE3A	20	1.1	LTO3	3.7	8.1
PE4A	21	2.5	LTO4	33	5.7
PE5A	26	6.9	LTO5	19	7.0
PE6A	25	4.6	LTO6	4.1	7.9
PE7A	25	1.7	LTO7	1.0	8.0
PE8A	52	4.9	LTO8	0.9	8.3
UNF	2.2	8.5	LTO9	8.0	7.9
UNA	3.0	8.4	LTO10	2.2	7.8
UNE	2.6	1.1	LTO11	4.0	8.4
PLF	4.5	1.2	DOF	1.5	8.5
PLA	4.8	2.1			
PLE	6.3	1.4			

IV.2.3 CONTENIDO DE HIDRÓGENO DE LAS MUESTRAS PECVD

La figura 2 muestra las concentraciones de enlaces Si-O, Si-H y Si-OH obtenidas mediante el análisis de las medidas de FTIR en función de la relación de gases R (N_2O/SiH_4) y para las diferentes temperaturas de los óxidos PE sintetizados con una potencia de 30W. El procedimiento utilizado para el cálculo de las concentraciones de Si-O se explica en el apartado siguiente. Las gráficas de las cantidades de enlaces del hidrógeno tanto con el silicio como con el oxígeno muestran para todas las temperaturas de recocido dos zonas diferenciadas. En la zona de valores altos de R las concentraciones de enlaces Si-H y O-H se mantienen prácticamente invariables con R, alcanzando valores similares para ambas temperaturas de recocido. Esta zona se alcanza a valores de R mayores que 15 para las muestras recocidas, mientras que las no recocidas no la alcanzan hasta valores de R de alrededor de 22. En la zona de valores bajos de R, las muestras recocidas mantienen un comportamiento similar al de la zona de R altas, pero las muestras no recocidas presentan un incremento significativo en las concentraciones de enlaces Si-H y O-H que se acrecienta a medida que disminuye la relación de gases R.

En consecuencia, el tratamiento de recocido a temperaturas mayores que 950°C suprime casi por completo las diferencias en contenido de hidrógeno entre las muestras a pesar de partir de estequiometrías diferentes.

Analicemos ahora las concentraciones de enlaces Si-O. En la misma figura 2 podemos observar cómo la concentración de enlaces Si-O aumenta con la relación de gases R. Además, las muestras recocidas muestran concentraciones mayores de enlaces Si-O que las no recocidas. El incremento en la concentración de enlaces Si-O con la temperatura es debido a la oxidación³ y a la densificación del óxido con el recocido.

La figura 3 muestra la relación estequiométrica z (H/Si) para los óxidos PECVD sintetizados con una potencia de 30 W. En resumen, podemos concluir que se pueden obtener óxidos de silicio mediante PECVD con un bajo contenido en hidrógeno a 300°C utilizando relaciones de gases mayores que 20.

³ *El recocido se efectuó en presencia de oxígeno.*

La potencia no parece afectar sensiblemente al contenido de hidrógeno de las muestras recocidas. Tal como se aprecia en la figura 4, la relación estequiométrica z disminuye muy ligeramente con el incremento de la potencia, pero manteniéndose siempre en valores similares para $R=30$ y $R=10$. Como ya hemos expuesto anteriormente, la cantidad de hidrógeno para $R=32$ es baja incluso en el caso de las muestras no recocidas. Como referencia aparece en la parte superior de la figura un punto correspondiente a la muestra no recocida sintetizada con una relación de gases de $R=10$.

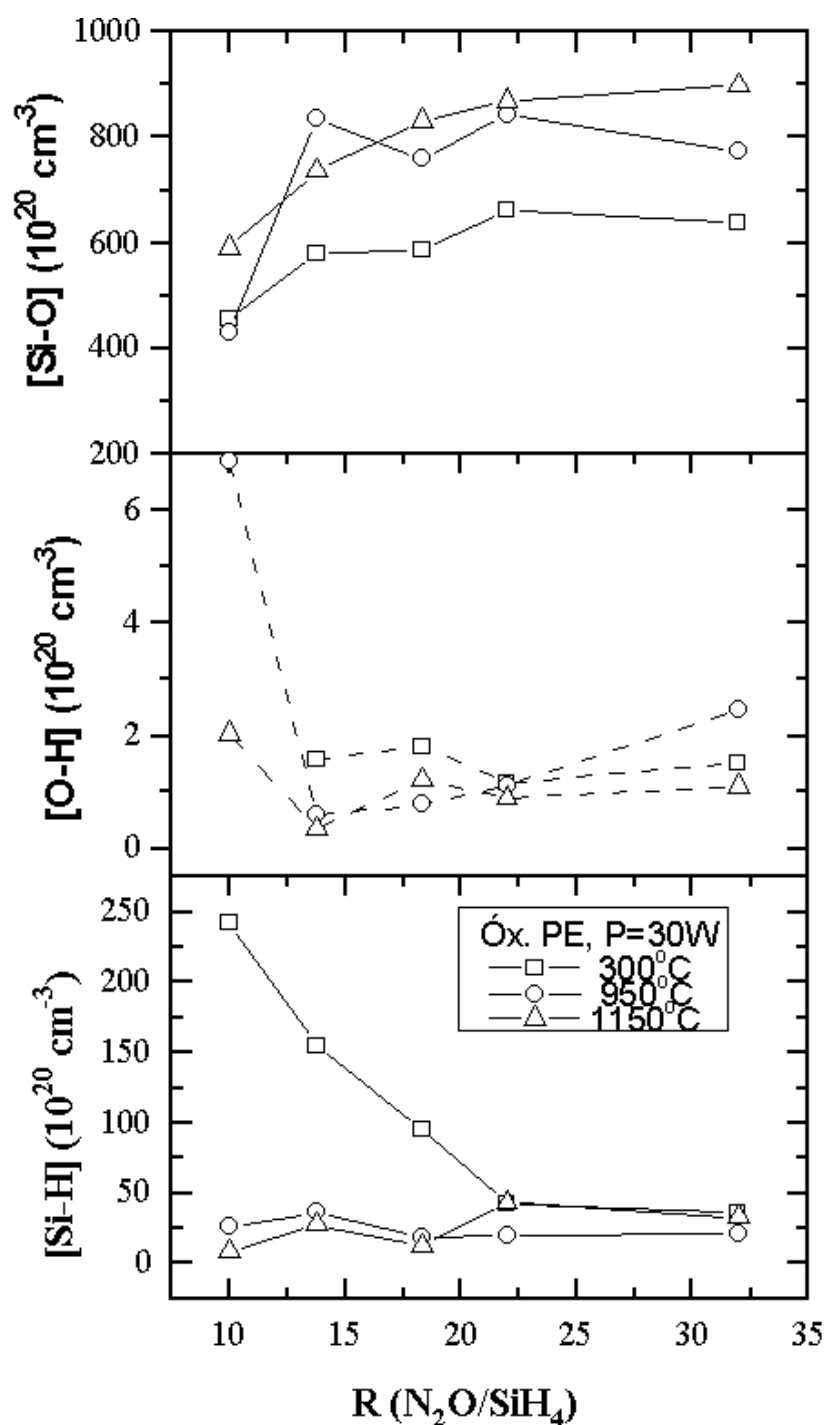


Figura 2. Concentraciones de enlaces Si-O, Si-H y SiO-H en función de la relación de gases R (N₂O/SiH₄) obtenidas a partir de las medidas de FTIR para los óxidos PE (PECVD).

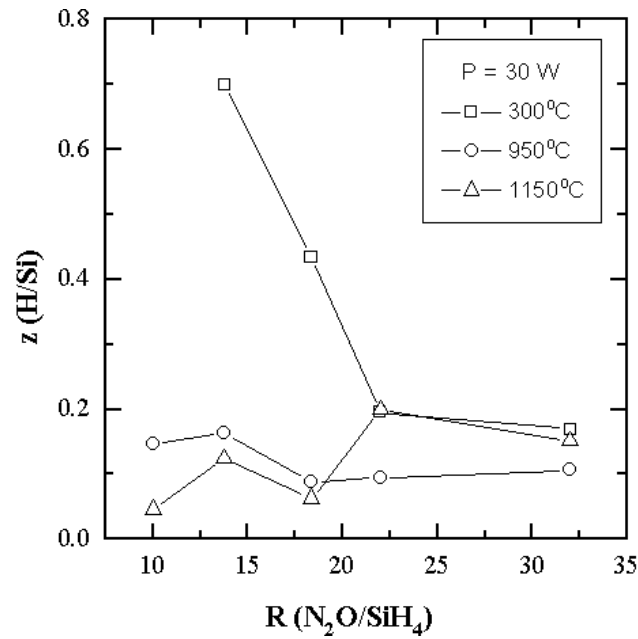


Figura 3 . Contenido de hidrógeno z (H/Si) de los óxidos PECVD PED (no recocidos) y PEA y PEB (recocidos a 950°C y 1150°C resp.) versus la relación de gases R (N_2O/SiH_4) para una potencia de 30 W.

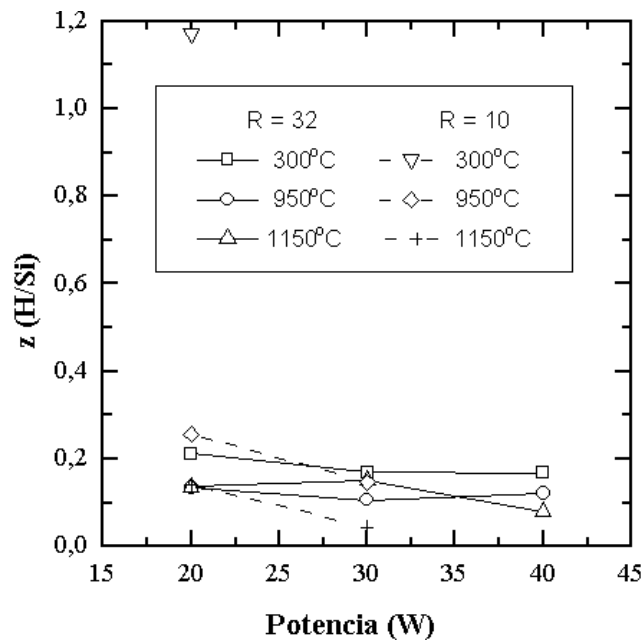


Figura 4 . Contenido de hidrógeno z (H/Si) de los óxidos PECVD PED (no recocidos) y PEA y PEB (recocidos a 950 y 1150°C resp.) en función de la potencia.

IV.3 CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE OXÍGENO DE LOS ÓXIDOS DE SILICIO

El cálculo de la densidad de enlaces Si-O puede efectuarse mediante los procedimientos que describimos en la sección IV.2.2, partiendo del área de la banda del coeficiente de absorción que corresponde a la vibración *asymmetric stretching* del Si-O. Alternativamente, también es posible efectuar un ajuste a la banda Si-O *stretching* y determinar la densidad de enlaces Si-O a partir de la intensidad de oscilador obtenida del ajuste, de acuerdo con los procedimientos desarrollados en el capítulo II. Este fue el método utilizado por nosotros. La elección de este segundo procedimiento vino determinada por las diferencias entre los sustratos de las diversas muestras.

En la figura 5 podemos observar las transmitancias de los sustratos de las distintas series de muestras analizadas. Se pueden clasificar claramente en dos grupos según que aumente o disminuya la transmitancia a frecuencias bajas.

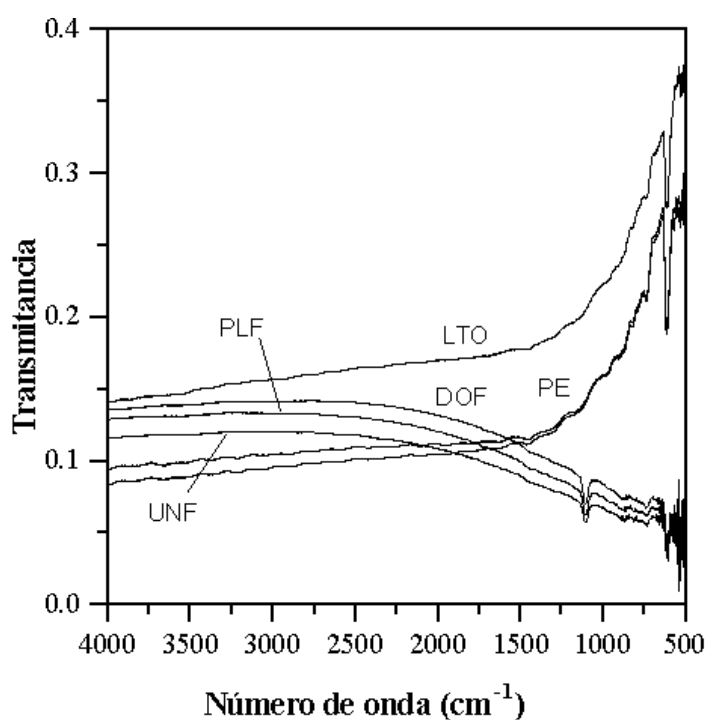


Figura 5. Transmitancias de los sustratos de diversas muestras.

El comportamiento creciente de la transmitancia es el habitual en las obleas de silicio ligeramente dopado. El crecimiento observado es debido a la dispersión de la luz en la superficie posterior rugosa de la oblea. Este comportamiento ha sido modelizado e incorporado por nosotros en nuestro programa CAPAS.

Los substratos de las muestras UN, DO y PL, en cambio, presentan un comportamiento decreciente. Se trata de obleas de silicio <100> dopado con una concentración de boro de aproximadamente $5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ y una resistividad de unos $0.5 \Omega \text{ cm}$. La característica especial de estas obleas es que poseen una capa superficial con un dopaje tipo N y una resistencia cuadro de aproximadamente $75 \Omega/\square$. El efecto de esta capa superficial dopada no desaparece refiriendo el espectro del óxido al del substrato mediante la substracción espectral. En consecuencia, procedimos a ajustar mediante el programa CAPAS los espectros de todas las muestras UN, DO y PL modelizando el sustrato con una capa superficial dopada y comparando la transmitancia experimental con el cociente entre las de toda la multicapa y del substrato. De esta manera se consiguen ajustes muy buenos en todos los casos.

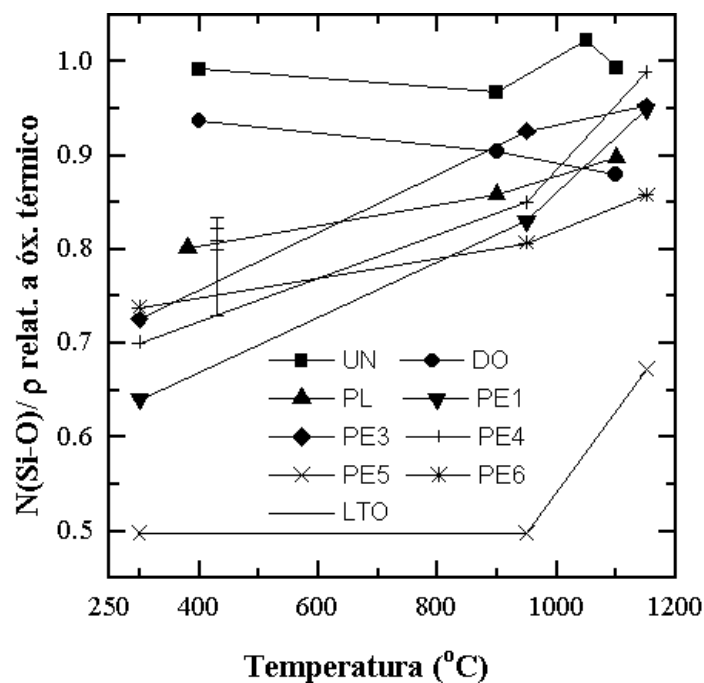


Figura 6. Cálculo de la densidad de enlaces Si-O corregida por la densidad y referida al valor para un óxido térmico estequiométrico.

La figura 6 muestra para todas las muestras ajustadas en función de su temperatura efectiva las densidades de enlaces Si-O obtenidas a partir de los parámetros del modelo.

Para la estimación de la densidad ρ se ha utilizado el índice de refracción obtenido de las medidas de elipsometría y se ha aplicado la relación de Lorentz-Lorentz:

$$\rho \propto (n^2-1)/(n^2+2)$$

Todos los óxidos PE muestran un notable incremento de la cantidad de enlaces Si-O con el recocido. Ello es debido a la incorporación de oxígeno al óxido porque el recocido se llevó a cabo en atmósfera de O₂.

Los óxidos LTO no fueron sometidos a ningún recocido y se han situado en la gráfica a su temperatura de depósito. Los óxidos UN fueron recocidos en ambiente de N₂ y mantienen prácticamente constante el número de enlaces Si-O. Los óxidos DO (APCVD dopados con fósforo) sufren una cierta disminución del número de enlaces Si-O al aumentar la temperatura. Ello es debido a que parte del oxígeno se enlaza con el fósforo.

Debido al hecho de que en los óxidos de silicio subestequiométricos, esto es, con razones estequiométricas x menores que 2, no hay suficiente oxígeno para saturar todos los enlaces del silicio, parte de éstos deben saturarse con otros átomos de silicio. La presencia de un tercer elemento en la red del óxido, como por ejemplo hidrógeno o fósforo, plantea interrogantes sobre la manera como se enlazan entre sí las especies que lo forman. Con el objetivo de analizar la estructura local de enlaces, en la sección siguiente planteamos un modelo termodinámico basado en la minimización de la función de Gibbs del óxido, teniendo en cuenta las energías de formación de los diversos enlaces.

IV.4 PROBABILIDADES DE ENLACE ENTRE LAS ESPECIES QUE COMPONEN EL ÓXIDO

IV.4.1 RELACIONES ENTRE CONCENTRACIONES DE ENLACES Y CONCENTRACIONES DE ÁTOMOS

Supongamos el material en estudio compuesto por m tipos de átomos A_1, \dots, A_m con números de coordinación $\alpha_1, \dots, \alpha_m$ respectivamente.

La fórmula química que define la estequiometría del material es $(A_1)_{\mu_1}(A_2)_{\mu_2} \dots (A_m)_{\mu_m}$, y las razones estequiométricas se definen como $x_r = [A_r]/[A_1] = \mu_r/\mu_1$ ($r=2, \dots, m$).

Los átomos de la especie r aportan α_r enlaces cada uno. Por consiguiente:

$$\alpha_r [A_r] = \sum_{s \neq r} [A_r \& A_s] + 2 [A_r \& A_r] \quad (r=1, \dots, m) \quad (9)$$

Dividiendo por $\alpha_t [A_t]$ (para cualquier t):

$$\frac{\alpha_r \mu_r}{\alpha_t \mu_t} = \sum_{s \neq r} \frac{[A_r \& A_s]}{\alpha_t [A_t]} + 2 \frac{[A_r \& A_r]}{\alpha_t [A_t]} \quad (r=1, \dots, m) \quad (10)$$

Concretando para $t=1$:

$$\frac{\alpha_r x_r}{\alpha_1} = \sum_{s \neq r} \frac{[A_r \& A_s]}{\alpha_1 [A_1]} + 2 \frac{[A_r \& A_r]}{\alpha_1 [A_1]} \quad (r=1, \dots, m) \quad (11)$$

El sistema de ecuaciones (10) se puede escribir en términos de probabilidades de enlace. Si elegimos $t=r$, dicho sistema se convierte en:

$$1 = \sum_s p_{rs} \quad (r=1, \dots, m) \quad (12)$$

mediante las definiciones siguientes:

$$\begin{aligned}
 p_{rs} &= \frac{[A_r \& A_s]}{\alpha_r [A_r]} \quad (r \dots s) \\
 p_{rr} &= \frac{2[A_r \& A_r]}{\alpha_r [A_r]}
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

Cada cociente p_{rs} corresponde a la **probabilidad de que un enlace de un átomo del tipo r conecte con un átomo del tipo s**.

Se trata de un sistema de m ecuaciones con $m(m-1)/2 + m$ incógnitas (p_{ij}), esto es, tenemos $m(m-1)/2$ grados de libertad.

Si consideramos, por ejemplo, el material SiO_x , obtenemos el sistema de 2 ecuaciones con 3 incógnitas siguiente:

$$\begin{aligned}
 1 &= \frac{[\text{Si}\&\text{O}]}{4[\text{Si}]} \% \frac{[\text{Si}\&\text{Si}]}{2[\text{Si}]} \\
 \frac{x}{2} &= \frac{[\text{Si}\&\text{O}]}{4[\text{Si}]} \% \frac{[\text{O}\&\text{O}]}{2[\text{Si}]}
 \end{aligned}
 \tag{14}$$

Con el fin de reducir el número de grados de libertad en los sistemas de ecuaciones (10) y (11), podemos suponer que $[A_r - A_r] = 0$ para cualquier r excepto para $r=1$. Ello implicaría que para materiales como el SiO_xH_z no se permiten enlaces O-O ni H-H. Con esta simplificación, el sistema (11) se reduce a:

$$\begin{aligned}
 1 &= \sum_{s=1}^j \frac{[A_1 \& A_s]}{\alpha_1 [A_1]} \% 2 \frac{[A_1 \& A_1]}{\alpha_1 [A_1]} \\
 \frac{\alpha_r}{\alpha_1} x_r &= \sum_{s=r}^j \frac{[A_r \& A_s]}{\alpha_1 [A_1]} \quad (r' 2, \dots, m)
 \end{aligned}
 \tag{15}$$

Se trata de m ecuaciones con $m(m-1)/2 + 1$ incógnitas, lo cual implica $(m-1)(m-2)/2$ grados de libertad. El número de grados de libertad nos indica el número de condiciones a aplicar para

poder resolver el sistema. La tabla III contiene el cálculo del grado de libertad sin y con la simplificación descrita en función del número de especies que intervienen en el material estudiado. Como puede observarse, la complejidad del problema se acrecienta rápidamente a medida que aumenta el número de especies que componen el material. Para el caso de 3 especies, como en el caso del SiO_xH_z , es necesario definir un parámetro que indique, por ejemplo, la fracción de H que se enlaza con O (o con Si) para poder resolver el sistema.

Tabla III. Número de incógnitas y de grados de libertad de los sistemas de ecuaciones a resolver para sistemas formados por diversos materiales: (a) en general, (b) sólo un material se enlaza consigo mismo.

Número de especies	Incógnitas (a)	Grados de libertad (a)	Incógnitas (b)	Grados de libertad (b)
2	3	1	2	0
3	6	3	4	1
4	10	6	7	3
5	15	10	11	6

IV.4.2 ESTUDIO DE LOS MATERIALES SiO_xM_z

Por el tipo de óxidos depositados y teniendo en cuenta las especies que los componen, nos interesa analizar los materiales cuya fórmula química sea de la forma SiO_xM_z siendo M cualquier material. Supondremos que no existen enlaces O-O ni M-M y consideraremos, en general, que el número de coordinación de la especie M es α . Obtendremos el siguiente sistema de 3 ecuaciones con 4 incógnitas:

$$1 \cdot \frac{[\text{Si}\&\text{O}]}{4[\text{Si}]} \% \frac{[\text{Si}\&\text{M}]}{4[\text{Si}]} \% \frac{[\text{Si}\&\text{Si}]}{2[\text{Si}]} \quad (16)$$

$$\frac{x}{2} \cdot \frac{[Si\&O]}{4[Si]} \% \frac{[O\&M]}{4[Si]} \quad (17)$$

$$\frac{\alpha}{4} z \cdot \frac{[Si\&M]}{4[Si]} \% \frac{[O\&M]}{4[Si]} \quad (18)$$

Para resolver estas ecuaciones es necesaria una ligadura. Supongamos conocido, por ejemplo, el parámetro f que define la fracción de enlaces de M con Si respecto del total del número de enlaces de M : $f=[Si-M]/(\alpha[M])$. En ese caso, podemos calcular las probabilidades de enlace en función de este parámetro:

$$\begin{aligned} P_{Si\&O} &= \frac{[Si\&O]}{4[Si]} = \frac{x}{2} \cdot \frac{\alpha(1+f)z}{4} \\ P_{Si\&Si} &= \frac{[Si\&Si]}{2[Si]} = 1 - \frac{x}{2} \% \frac{\alpha(1+2f)z}{4} \\ P_{Si\&M} &= \frac{[Si\&M]}{4[Si]} = \frac{\alpha fz}{4} \\ P_{O\&M} &= \frac{[O\&M]}{2[O]} = \frac{\alpha(1+f)xz}{2} \end{aligned} \quad (19)$$

Una vez conocidas las razones estequiométricas y el valor del parámetro f , las ecuaciones (19) nos permiten calcular las probabilidades de que un enlace de una cierta especie (por ejemplo Si) esté saturado con un átomo de cada una de las especies presentes en el material.

El valor del parámetro f dependerá de las condiciones de síntesis del material: temperatura, presión, materiales precursores y flujo de los mismos, etc. En las secciones siguientes se realiza un estudio acerca de la influencia que la temperatura de síntesis del óxido de silicio tiene sobre la manera de enlazarse entre sí las especies que lo componen.

IV.4.3 MODELO TERMODINÁMICO BASADO EN ENLACES APLICADO AL SiO_xH_z

Si suponemos la existencia de una única fase en un óxido de silicio amorfo SiO_x , entonces la distribución a primeros vecinos de los enlaces Si-Si y Si-O queda completamente fijada por la composición (excluyendo la posibilidad de enlaces O-O). Sin embargo, en los compuestos ternarios como el SiO_xH_z , la distribución de los enlaces no queda unívocamente determinada por la composición (esto es, por los valores de las razones estequiométricas x, z). El grado de libertad que aparece (véase tabla III) se debe a la posibilidad del H de enlazarse o bien con el Si o bien con el O (suponiendo que no existen enlaces H-H).

La estructura final del material viene dada por el compromiso entre dos tendencias contrapuestas. De una parte, la tendencia al orden químico que favorece la formación de unos enlaces en detrimento de otros de manera que se minimice la entalpía. De la otra, la tendencia a una distribución aleatoria de los enlaces para maximizar la entropía. El mejor compromiso se alcanza para aquellas concentraciones de enlaces que hacen mínima la función de Gibbs $G=H-TS$.

Este análisis sólo será absolutamente riguroso en los casos de equilibrio termodinámico. En cambio, resulta evidente que los materiales amorfos no han sido sintetizados en condiciones de equilibrio termodinámico. Precisamente, la ausencia de orden a largo alcance es consecuencia de la falta de movilidad de las especies reaccionantes. Sin embargo, es razonable pensar que resultará favorecida la distribución de enlaces que corresponda a la mayor estabilidad.

Mediante la minimización de la función de Gibbs calcularemos la distribución de enlaces en el SiO_xH_z . En adelante nos referiremos a este modelo como el modelo termodinámico basado en enlaces (MTBE).

Modelizaremos la energía de formación del material en la forma $E = E_e - E_a$ donde E_e y E_a son las energías de los enlaces y de los átomos respectivamente. Estas energías se pueden expresar en función de las concentraciones $N(A-B)$ y energías $E(A-B)$ de los enlaces y de las concentraciones $N(A)$ y energías $E(A)$ de los átomos.

$$E_e = N(\text{Si-Si}) E(\text{Si-Si}) + N(\text{Si-O}) E(\text{Si-O}) + N(\text{Si-H}) E(\text{Si-H}) + N(\text{O-H}) E(\text{O-H})$$

$$E_a = N(\text{Si}) E(\text{Si}) + N(\text{O}) E(\text{O}) + N(\text{H}) E(\text{H}) = N(\text{Si}) [E(\text{Si}) + x E(\text{O}) + z E(\text{H})]$$

La contribución de los átomos está fijada por la composición del material.

Suponiendo equivalentes los 4 enlaces del silicio, la entropía viene dada por $S = 4 k_B \ln W_1$ donde W_1 es el número de configuraciones de enlace para cada enlace de un tetraedro centrado en silicio. Cada enlace del silicio central puede enlazarse con una de las siguientes unidades de enlace: Si, O, H, OH. Por lo tanto, aplicando la aproximación de Stirling:

$$S = - 4 k_B N(\text{Si}) [n_{\text{Si}} \ln(n_{\text{Si}}) + n_{\text{O}} \ln(n_{\text{O}}) + n_{\text{H}} \ln(n_{\text{H}}) + n_{\text{OH}} \ln(n_{\text{OH}})]$$

donde n_A es la probabilidad de que un enlace del tetraedro esté saturado con una unidad de enlace del tipo A.

Las relaciones entre concentraciones de enlaces y concentraciones de unidades de enlace son:

$$\begin{aligned} N(\text{Si-Si})/N(\text{Si}) &= 2 n_{\text{Si}} \\ N(\text{Si-O})/N(\text{Si}) &= 4 (n_{\text{O}} + n_{\text{OH}}) \\ N(\text{Si-H})/N(\text{Si}) &= 4 n_{\text{H}} \\ N(\text{O-H})/N(\text{Si}) &= 4 n_{\text{OH}} \end{aligned}$$

Utilizando estas expresiones se obtiene:

$$E_e = 4 N(\text{Si}) [E(\text{Si-Si})/2 n_{\text{Si}} + E(\text{Si-O}) n_{\text{O}} + E(\text{Si-H}) n_{\text{H}} + (E(\text{Si-O})+E(\text{O-H})) n_{\text{OH}}]$$

Teniendo en cuenta que todo enlace del tetraedro debe estar saturado con alguna de las unidades de enlace y la proporción de átomos de oxígeno e hidrógeno que hay en el material, las siguientes condiciones de ligadura deben cumplirse:

$$\begin{aligned} n_{\text{Si}} + n_{\text{O}} + n_{\text{H}} + n_{\text{OH}} &= 1 \\ n_{\text{O}} + 2 n_{\text{OH}} &= x/2 \\ n_{\text{H}} + n_{\text{OH}} &= z/4 \end{aligned}$$

Para resolver este sistema de ecuaciones hace falta un parámetro libre. Sea y_1 la fracción de átomos de oxígeno que saturan sus dos enlaces con silicio únicamente, es decir, que no forman parte de ninguna unidad OH. Las probabilidades de enlace n_A se pueden calcular en función del parámetro y_1 :

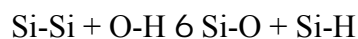
$$\begin{aligned}n_{Si} &= 1 - (2y_1 x + z) / 4 \\n_O &= y_1 x / 2 \\n_H &= (z - (1-y_1) x) / 4 \\n_{OH} &= (1-y_1) x / 4\end{aligned}$$

Calculando la condición de mínimo relativo para G respecto del parámetro y_1 se obtiene la condición:

$$\frac{n_O^2 \cdot n_H}{n_{Si}^2 \cdot n_{OH}} = K_n \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (20)$$

donde $\Delta E = E(\text{Si-O}) + E(\text{Si-H}) - E(\text{Si-Si}) - E(\text{O-H})$ y k_B es la constante de Boltzmann ⁴.

Esta ecuación corresponde al equilibrio de la siguiente reacción entre enlaces:



Esta reacción no debe ser considerada como la reacción de síntesis del material, sino como la reacción equivalente al intercambio de los enlaces del hidrógeno entre el oxígeno y el silicio. Dicha reacción equivalente se representa a nivel de estructura local de los tetraedros centrados en silicio en la figura 7. Si tanto el hidrógeno como el oxígeno tienen tendencia a enlazarse con el silicio en lugar de enlazarse entre sí, la migración del hidrógeno para enlazarse con silicio dentro del tetraedro al cual pertenece o en tetraedros vecinos provoca la aparición simultánea de un oxígeno puente, incrementándose en una unidad el número de enlaces Si-O.

⁴ $k_B = 1.3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} = 8.6171 \cdot 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$

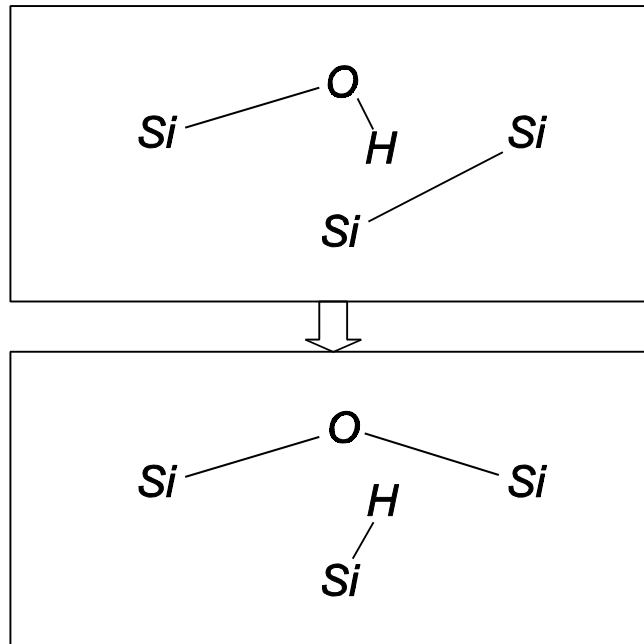


Figura 7. Evolución de la estructura de enlaces local del silicio al tender el óxido hacia el equilibrio termodinámico.

Como primera aproximación al valor de ΔE se puede tomar el que se obtiene a partir de las energías de formación de los enlaces individuales, despreciando el efecto del entorno local los enlaces. En ese caso se tiene que $\Delta E = -1.01$ eV. Ello implica que, en principio, el orden químico es favorable a la formación de enlaces Si-O y Si-H.

IV.4.4 RESULTADOS DEL MODELO TERMODINÁMICO BASADO EN ENLACES

Resolviendo simultáneamente las condiciones de ligadura expuestas más arriba junto con la ecuación de equilibrio de la reacción entre enlaces se obtiene el valor del parámetro y_1 , el cual nos indica la fracción de átomos de oxígeno que satura sus dos enlaces con silicio.

Hemos calculado los valores de y_1 en función de las razones estequiométricas x (O/Si) y z (H/Si) para tres casos bien distintos definidos mediante los valores de la constante de reacción K_n :

a) $K_n = 1$. ($\Delta E=0$)

Los enlaces se distribuyen de forma aleatoria puesto que la reacción entre enlaces no se ve favorecida en ninguno de los dos sentidos.

b) $K_n > 1$. ($\Delta E < 0$)

La reacción se ve favorecida en el sentido de la creación de enlaces Si-O y Si-H. Llamaremos a este caso orden químico a la derecha.

c) $K_n < 1$. ($\Delta E > 0$)

La reacción favorece la creación de enlaces Si-Si y O-H. (Orden químico a la izquierda).

Las gráficas 8, 9 y 10 muestran la fracción de oxígeno que no se enlaza con hidrógeno en los casos de enlace aleatorio ($K_n=1$), orden químico a la derecha ($K_n=10$) y orden químico a la izquierda ($K_n=0.1$), respectivamente. Cada curva de nivel representa el conjunto de puntos (pares de valores x, z) para los cuales la fracción de oxígeno enlazado solamente a silicio posee un mismo valor.

En los tres casos, las mayores probabilidades de enlace del oxígeno con el silicio se dan para valores bajos de x y z , pues entonces el oxígeno no tiene dificultades para enlazarse con silicio. Ello se ve especialmente favorecido en caso de $K_n=10$, que tiende a la formación de enlaces Si-O y Si-H. Valores altos de y_1 se obtienen también cuando x tiende a 2 y hay poco hidrógeno, como era de esperar. Cuando x tiende a 2 y z a 4 obtenemos bajas probabilidades de enlace del oxígeno al silicio. Ello es debido al agotamiento de los enlaces de silicio disponibles, lo cual obliga al oxígeno a saturar sus enlaces con hidrógeno. Más adelante comentamos esta cuestión mediante el análisis de las probabilidades de enlace del silicio.

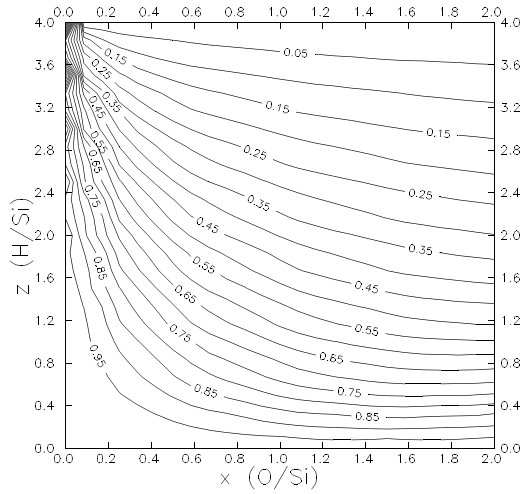


Figura 8. Fracción de átomos de oxígeno enlazado sólo a silicio para $K_n=1$. (Enlace aleatorio)

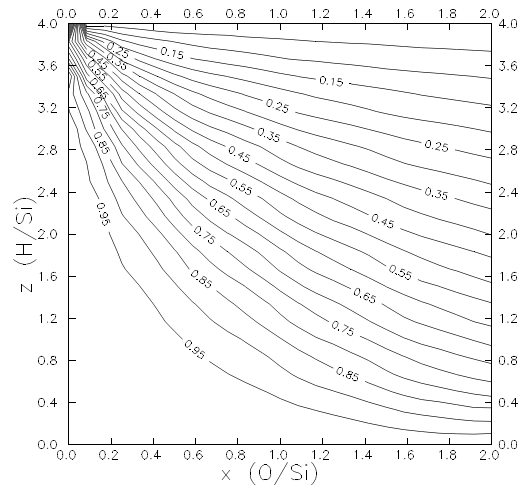


Figura 9. Fracción de átomos de oxígeno enlazado sólo a silicio para $K_n=10$. (Orden químico a la derecha)

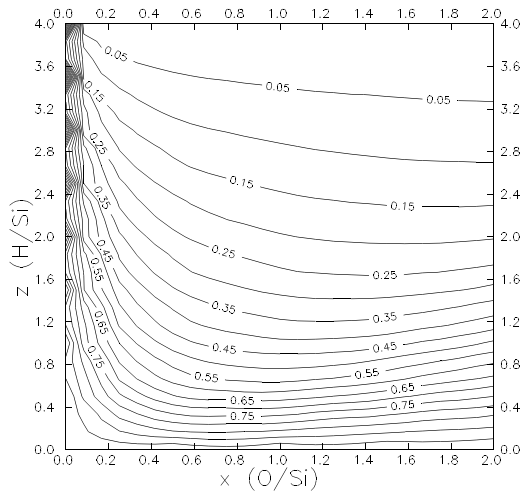


Figura 10. Fracción de átomos de oxígeno enlazado sólo a silicio para $K_n=0.1$. (Orden químico a la izquierda)

Vamos a fijarnos en la región de valores de z baja y x alta (óxidos casi estequiométricos). Las curvas de nivel son casi horizontales en el caso aleatorio. Ello implica que, fijada la concentración de hidrógeno, la probabilidad de enlace y_1 del oxígeno al silicio depende muy poco del valor de x . Para el orden químico a la derecha la pendiente es negativa, lo cual significa que y_1 disminuye al aumentar x . A medida que aumenta la cantidad de oxígeno, la cantidad de enlaces de silicio disponibles disminuye, provocando este decremento de y_1 . La situación opuesta se produce en el caso de orden químico a la izquierda. Aquí la pendiente de las curvas de y_1 es positiva (aumenta con x para z constante). Ello es debido a que está favorecida energéticamente la formación de enlaces O-H y Si-Si. Aumentar O provoca la disminución del H disponible.

Si imponemos que todas las probabilidades n estén acotadas entre 0 y 1, obtenemos las cotas para y_1 :

$$\max\left(0, 1 - \frac{z}{x}\right) \leq y_1 \leq \min\left(1, \frac{4z}{2x}\right) \quad (21)$$

El límite superior $y_1 = (4-z)/(2x)$ es la curva de agotamiento del silicio. El parámetro y_1 no puede superar este límite porque no existen más enlaces de silicio con los que enlazar al oxígeno, el cual debe establecer enlaces con el hidrógeno. El límite inferior $y_1 = 1 - z/x$ es la curva de agotamiento del hidrógeno. Por debajo de esta curva no existen suficientes enlaces de hidrógeno para saturar los enlaces del silicio y del oxígeno.

En las figuras 11 y 12 presentamos la evolución del parámetro y_1 con x para unas concentraciones de hidrógeno de $z=0.1$ y 1 respectivamente, en los tres modelos mencionados. En las mismas gráficas aparecen los límites inferior y superior definidos mediante las relaciones (21). Para valores bajos de x , el oxígeno tiende a enlazarse exclusivamente con el silicio. A medida que va aumentando la concentración de O, su probabilidad de enlace con el Si disminuye tanto más deprisa cuanto menor sea el valor de K_n .

En el caso aleatorio ($K_n=1$) la curva se hace horizontal cuando x tiende a 2, tal y como habíamos comentado anteriormente. Para $K_n > 1$, la probabilidad de enlace y_1 disminuye monótonamente a medida que aumenta la concentración de oxígeno debido al agotamiento paulatino de los enlaces de silicio. En el caso $K_n < 1$, la curva de y_1 alcanza un mínimo y se vuelve creciente cuando x se acerca a 2. Ello es debido a que progresivamente disminuyen los

enlaces de H disponibles para el oxígeno y, en consecuencia, éste debe aumentar su probabilidad de enlace con el silicio.

La dependencia del parámetro y_1 con respecto del contenido de hidrógeno puede observarse en las gráficas 13 y 14 para contenidos de oxígeno de $x=1.8$ y 1 respectivamente. También en estas gráficas hemos incorporado los límites superior e inferior de y_1 , que ahora adoptan la forma de rectas. El comportamiento es, para los tres valores de K_n , decreciente, reflejando el hecho de que a medida que aumenta el contenido de hidrógeno, más enlaces de silicio se saturan con hidrógeno, motivando que más cantidad de oxígeno forme enlaces O-H.

Las figuras 15, 16, 17 y 18 muestran las curvas de nivel de las probabilidades de que un enlace de silicio esté saturado con silicio, oxígeno, hidrógeno y O-H respectivamente, para el caso de enlace aleatorio ($K_n=1$). Los dos siguientes juegos de 4 gráficas contienen la información correspondiente a los casos $K_n=10$ y $K_n=0.1$.

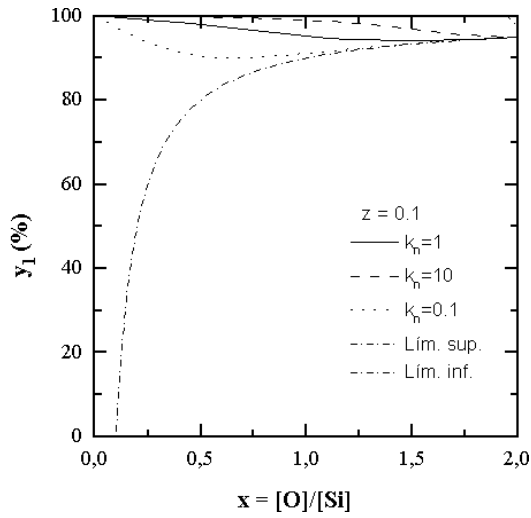


Figura 11. Fracción de O enlazado a Si con $z=0.1$ para distintos valores de K_n

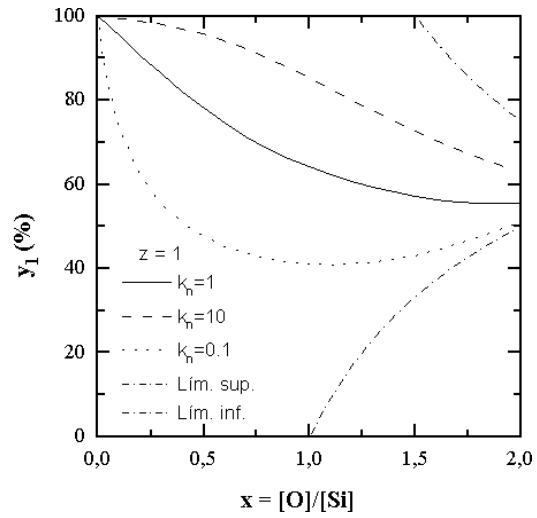


Figura 12. Fracción de O enlazado a Si con $z=1$ para los distintos valores de K_n

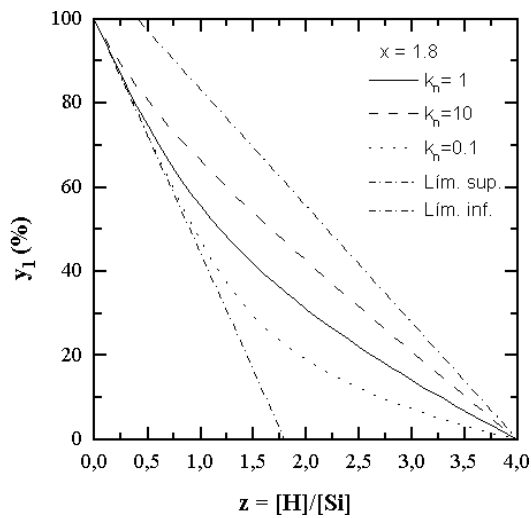


Figura 13. Fracción de O enlazado a Si con $x=1.8$ para distintos valores de K_n

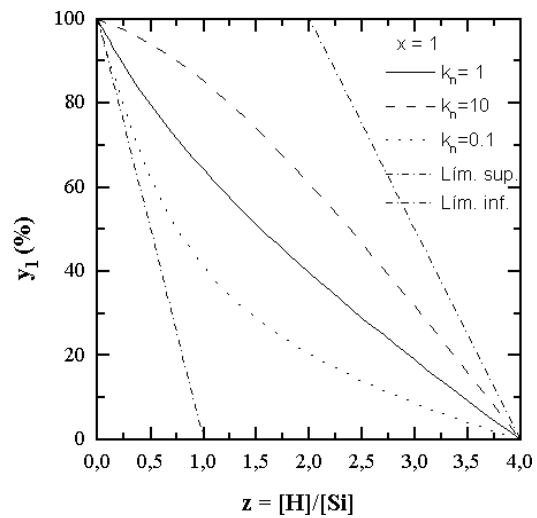


Figura 14. Fracción de O enlazado a Si con $x=1$ para los distintos valores de K_n

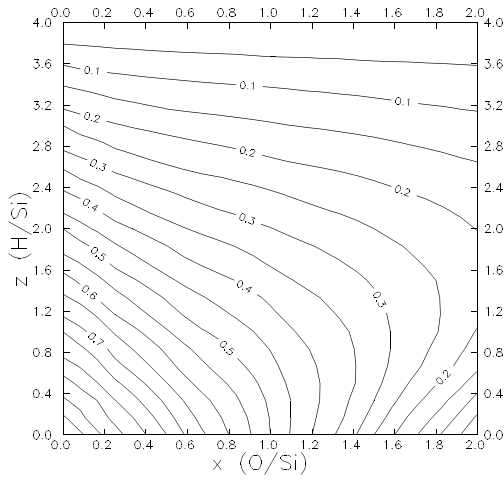


Figura 15. Probabilidad de que un enlace del Si esté saturado con Si para $K_n=1$ (Enlace aleatorio)

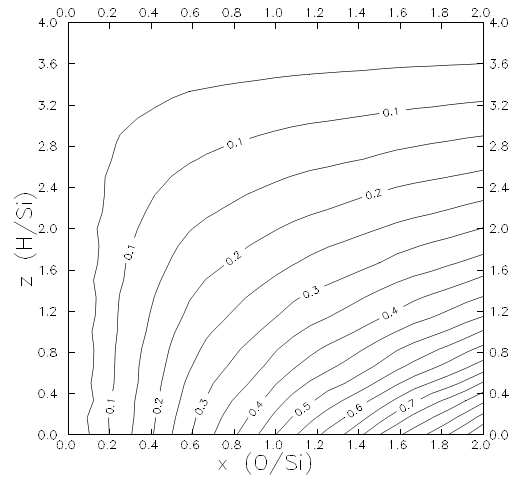


Figura 16. Probabilidad de que un enlace del Si esté saturado con O para $K_n=1$ (Enlace aleatorio)

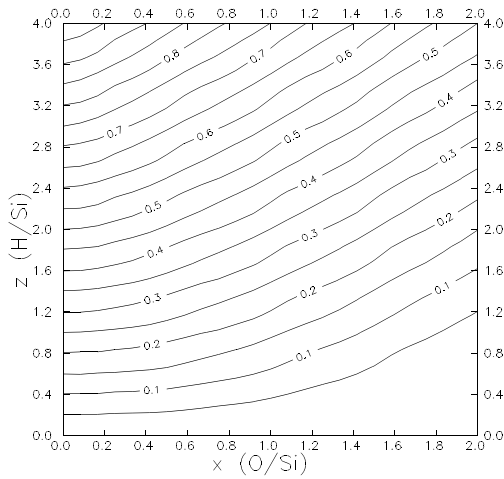


Figura 17. Probabilidad de que un enlace del Si esté saturado con H para $K_n=1$ (Enlace aleatorio)

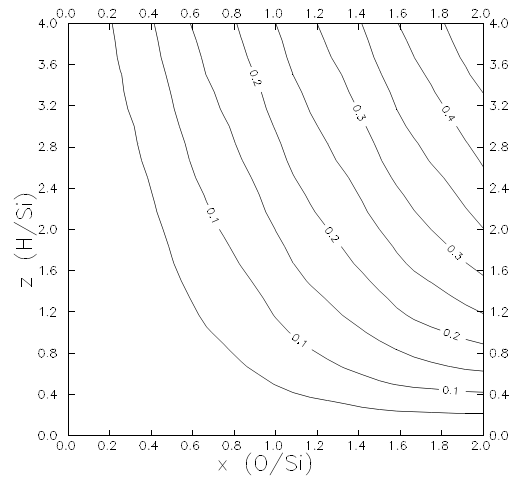


Figura 18. Probabilidad de que un enlace del Si esté saturado con OH para $K_n=1$ (Enlace aleatorio)

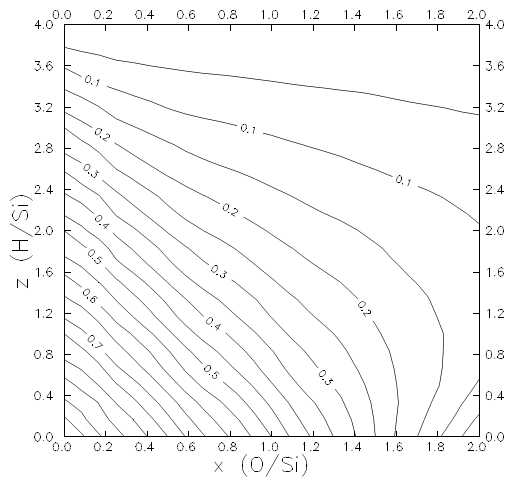


Figura 19. Probabilidad de que un enlace del Si esté saturado con Si para $K_n=10$ (Orden químico a la derecha)

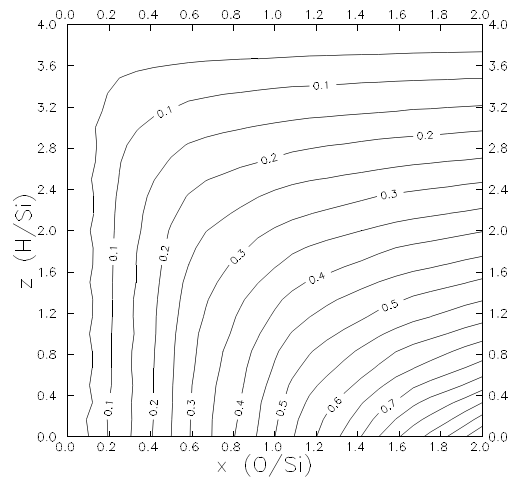


Figura 20. Probabilidad de que un enlace del Si esté saturado con O para $K_n=10$ (Orden químico a la derecha)

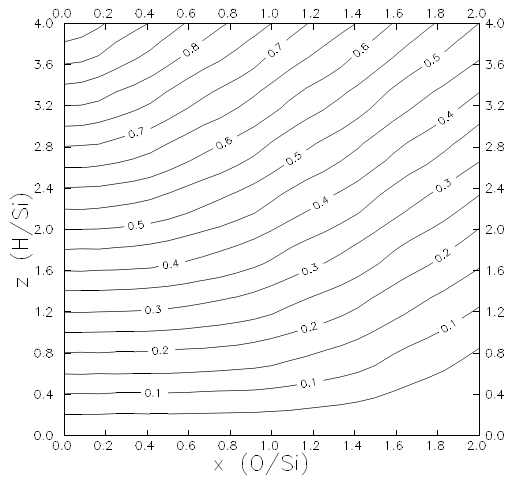


Figura 21. Probabilidad de que un enlace del Si esté saturado con H para $K_n=10$ (Orden químico a la derecha)

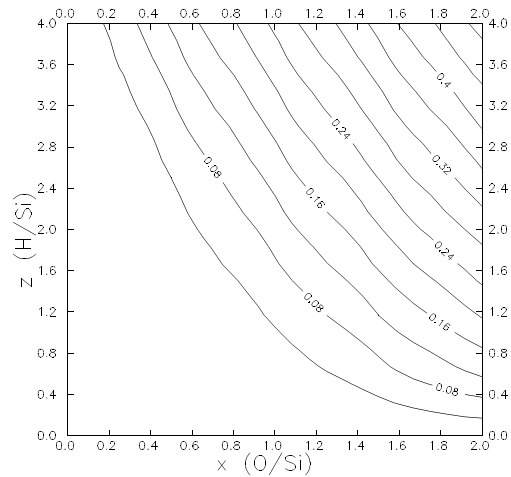


Figura 22. Probabilidad de que un enlace del Si esté saturado con OH para $K_n=10$ (Orden químico a la derecha)

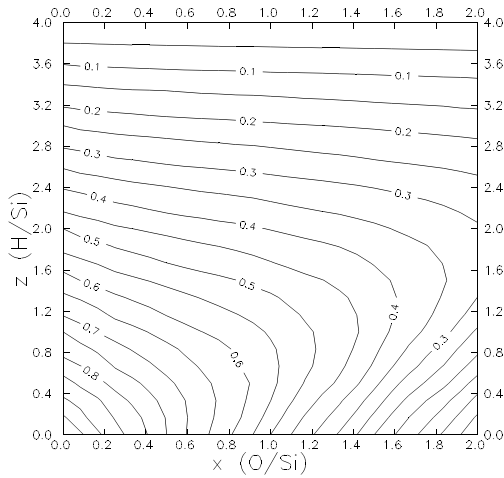


Figura 23. Probabilidad de que un enlace del Si esté saturado con Si para $K_n=0.1$ (Orden químico a la izquierda)

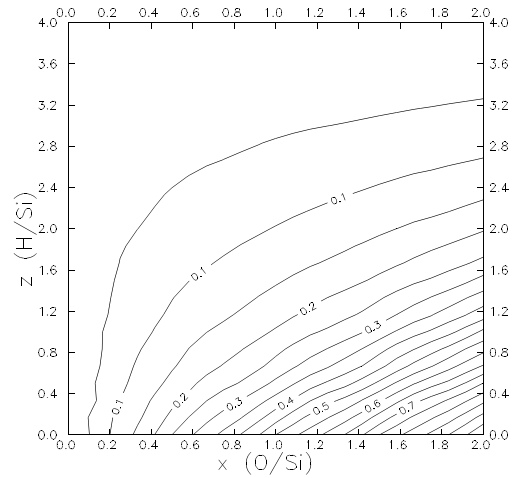


Figura 24. Probabilidad de que un enlace del Si esté saturado con O para $K_n=0.1$ (Orden químico a la izquierda)

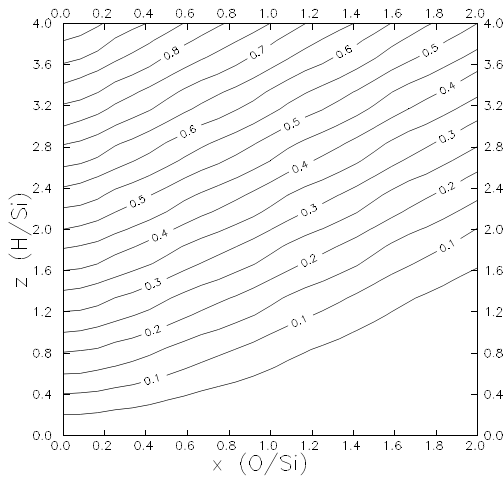


Figura 25. Probabilidad de que un enlace del Si esté saturado con H para $K_n=0.1$ (Orden químico a la izquierda)

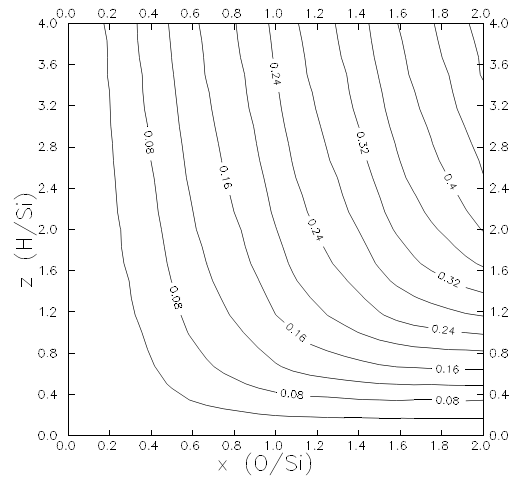


Figura 26. Probabilidad de que un enlace del Si esté saturado con OH para $K_n=0.1$ (Orden químico a la izquierda)

IV.4.5 APLICACIÓN DEL MODELO A NUESTROS ÓXIDOS

A partir de los resultados obtenidos mediante el análisis de los espectros de infrarrojo relativos a las concentraciones de enlaces Si-O, Si-H y Si-OH podemos calcular las probabilidades de enlace del silicio con cada una de las unidades de enlace Si, O, H y OH así como las probabilidades de enlace del oxígeno y del hidrógeno. Las probabilidades de enlace del hidrógeno y del oxígeno con el silicio se muestran en la tabla IV.

Conocidas las probabilidades de enlace podemos calcular el valor de la energía de reacción entre enlaces ΔE que corresponde a cada muestra. Dicho valor figura también en la tabla IV. Todos los valores tienen signo negativo, indicando que estamos en el caso de orden químico a la derecha (enlaces de Si-O y Si-H favorecidos). Para las muestras no recocidas el valor de ΔE es menos significativo, puesto que se deben hallar más alejadas de la situación de equilibrio termodinámico.

La figura 27 muestra para los diversos óxidos analizados, los valores de ΔE en función de la razón estequiométrica x calculada a partir de las medidas de espectroscopía infrarroja. Los símbolos sólidos corresponden a las muestras recocidas. La línea discontinua es el ajuste a los valores correspondientes a las muestras recocidas y tiene por ecuación:

$$\Delta E = E_0 + A e^{-x/t}$$

con

$$E_0 = -0.125 \text{ eV}$$

$$A = 0.0140 \text{ eV}$$

$$t = 0.457$$

La energía de reacción entre enlaces presenta una clara dependencia con x . A medida que se incrementa x , la tendencia al orden químico también se incrementa. Para las muestras recocidas y casi estequiométricas, ΔE alcanza valores algo superiores a 1 eV, lo cual concuerda excelentemente con el valor $\Delta E = 1.01 \text{ eV}$ que se obtiene teniendo en cuenta solamente las energías de los enlaces reaccionantes. Esta dependencia de la energía de reacción con la composición se debe a la presencia de contribuciones energéticas atribuibles a la red y no a los enlaces. Es de suponer que los enlaces vecinos afectan a la

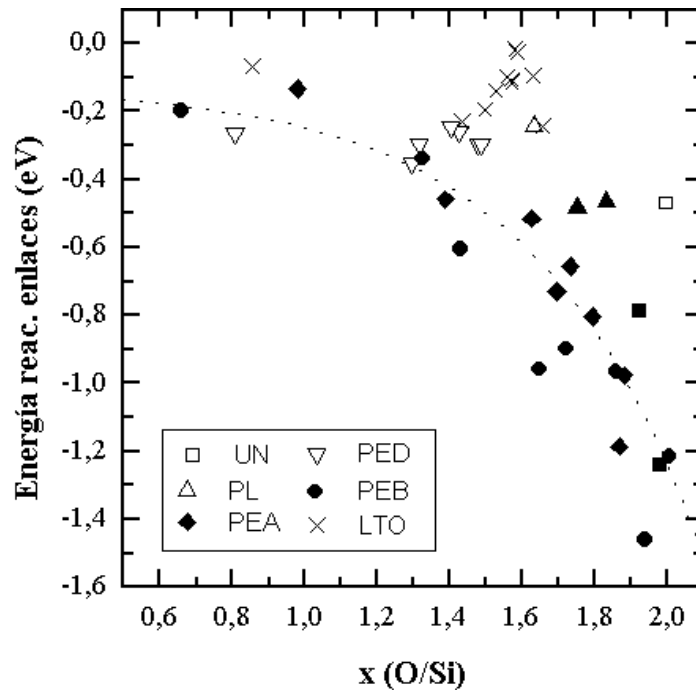


Figura 27. Energía de la reacción entre enlaces correspondiente a las probabilidades de enlace centradas en silicio obtenidas experimentalmente para cada muestra.

electronegatividad y a la energía del enlace. Por otra parte, las longitudes de los enlaces en la red son prácticamente invariables (pues se necesita mucha energía para modificarlos). No obstante, la necesidad de acomodarlos en la estructura de la red conlleva cambios en el estrés y, por consiguiente, en la energía, que dependen de la composición. Más estudios son necesarios para analizar las contribuciones energéticas que provocan esta dependencia de la energía de reacción con la composición.

Los valores de ΔE para las muestras PED y LTO son menores en valor absoluto que los de la curva ajustada. Así pues, la falta de movilidad de las especies reaccionantes en el momento del depósito del óxido propicia una estructura más cercana al modelo de enlace aleatorio. La distancia a la curva ajustada da idea de lo lejos que se encuentra el óxido del equilibrio termodinámico.

Tabla IV. Probabilidades de enlace del hidrógeno (pHSi) y del oxígeno (pOSi) con el silicio obtenidas a partir de las medidas de espectrometría infrarroja.

Óxido	pHSi	pOSi	E (eV)	Óxido	pHSi	pOSi	E (eV)
UNF	20.52	99.05	-0.471	PE8A	91.42	99.21	-0.458
UNA	78.00	99.90	-0.789	PE1B	91.33	99.85	-0.966
UNE	70.48	99.87	-1.242	PE2B	98.76	99.95	-0.959
DOF	64.55	99.90	-0.351	PE3B	98.00	99.90	-1.462
PLF	78.80	99.83	-0.244	PE4B	96.76	99.88	-1.217
PLA	69.52	99.73	-0.482	PE5B	79.90	99.66	-0.338
PLE	30.96	99.83	-0.466	PE6B	95.98	99.84	-0.898
PE1D	98.14	99.69	-0.296	PE7B	95.15	99.87	-0.606
PE2D	98.99	99.73	-0.352	PE8B	95.07	99.47	-0.198
PE3D	97.33	99.82	-0.300	LTO1	84.23	99.11	-0.068
PE4D	96.01	99.76	-0.261	LTO2	69.68	99.45	-0.244
PE6D	96.89	99.78	-0.296	LTO3	31.05	98.84	-0.099
PE7D	95.35	99.72	-0.246	LTO4	85.25	99.12	-0.231
PE8D	99.22	99.43	-0.264	LTO5	73.20	98.96	-0.197
PE1A	96.10	99.90	-0.729	LTO6	34.45	98.88	-0.114
PE2A	98.39	99.93	-1.187	LTO7	10.66	98.87	-0.026
PE3A	94.61	99.87	-0.976	LTO8	9.71	98.83	-0.018
PE4A	89.68	99.68	-0.656	LTO9	50.44	98.85	-0.141
PE5A	78.98	98.43	-0.133	LTO10	22.21	98.94	-0.097
PE6A	84.60	99.37	-0.514	LTO11	32.48	98.81	-0.107
PE7A	93.81	99.79	-0.804				

El tratamiento a alta temperatura incrementa la movilidad de las especies que conforman el óxido, razón por la cual es de esperar que las muestras recocidas se encuentren cerca del

equilibrio termodinámico. Así pues, la cercanía a la línea punteada de la figura 27 es una medida de la proximidad al equilibrio termodinámico. Las energías correspondientes a los óxidos PECVD se encuentran bastante cerca de las de equilibrio aunque, por supuesto, los óxidos recocidos son los que muestran unas mayores energías en valor absoluto. Este incremento de la energía con la temperatura corrobora que, en ausencia de limitaciones cinéticas, se tiende a la formación de enlaces Si-O y Si-H.

Los óxidos LPCVD de baja temperatura (LTO) tienen una estructura aleatoria y alejada de la situación de equilibrio. Experimentalmente, este hecho aparece como una mayor proporción de oxígeno enlazado a hidrógeno. Estos óxidos pueden sufrir grandes cambios estructurales si se someten a tratamientos térmicos con posterioridad a su depósito.

La figura 28 muestra las probabilidades de enlace para los átomos de hidrógeno y oxígeno, en función del contenido de hidrógeno z (H/Si). Los puntos de p_{HSi} corresponden a la proporción de átomos de hidrógeno que están enlazados con un átomo de silicio. Los puntos de p_{OSi} corresponden a la proporción de enlaces de oxígeno enlazados con átomos de silicio. Las líneas de la figura son ajustes a las muestras recocidas y se incluyen solamente como guía para el ojo. Para todos los óxidos estudiados, la probabilidad de enlace del oxígeno con el silicio es de casi el 100%, independientemente de la cantidad de hidrógeno que contengan. Las probabilidades de enlace del hidrógeno con el silicio, en cambio, muestran una fuerte dependencia con el contenido de hidrógeno. Para valores bajos de z , la probabilidad p_{HSi} se incrementa rápidamente con el contenido de hidrógeno, alcanzando valores cercanos al 100% cuando la relación estequiométrica z sobrepasa el valor 0.2.

El modelo termodinámico basado en enlaces permite explicar la manera como se enlazan las diferentes especies que componen el óxido y su evolución al someter el material a un tratamiento térmico. Otra cuestión de gran interés es la manera como se distribuye el oxígeno entre los diferentes tetraedros centrados en silicio que componen el material. Es conocido [CALLE95] que tratamiento térmicos en materiales con gran exceso de silicio como los SIPOS (*Semiinsulator Polysilicon*) producen una cierta separación en dos fases: silicio policristalino y óxido de silicio. Diferentes distribuciones del oxígeno entre los tetraedros llevan a diferentes proporciones de subóxidos en el material. En el caso de los materiales SIPOS, una mayor tendencia hacia la separación de fases implica la disminución del número

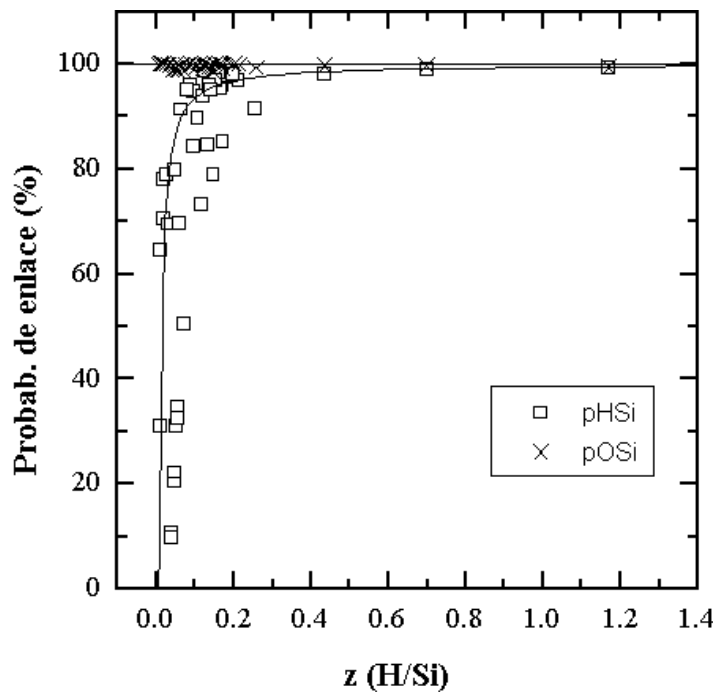


Figura 28. Probabilidades de enlace del hidrógeno (pHSi) y del oxígeno (pOSi) con el silicio determinadas a partir de análisis de espectroscopía infrarroja.

de tetraedros centrados en silicio que poseen un número intermedio de oxígenos en favor de los tipos de tetraedros con número máximo y mínimo de oxígenos.

Las proporciones de los distintos subóxidos (o equivalentemente, las probabilidades de aparición de los diversos tipos de tetraedros) se calculan habitualmente utilizando medidas de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). En los apartados sucesivos presentamos la técnica de medida así como la manera como se obtienen las proporciones de subóxidos a partir de las medidas de XPS. Por último, desarrollamos un modelo termodinámico para explicar la evolución térmica de las mismas.

IV.5 SUBÓXIDOS EN EL SiO_x

IV.5.1 INTRODUCCIÓN

Según el modelo de Zachariasen [ZACHA32], el óxido de silicio amorfo SiO₂ se considera compuesto de tetraedros de SiO₄ enlazados mediante átomos de oxígeno situados en los vértices y con el átomo de silicio situado en el centro. Cada tetraedro posee, pues, 4 átomos de oxígeno y el desorden viene dado principalmente por la distribución de ángulos Si-O-Si entre 130 y 180E. Los óxidos subestequiométricos ricos en silicio SiO_x (0<x<2) poseen además tetraedros con menos de 4 átomos de oxígeno, esto es, parte de los enlaces de silicio no se saturan con átomos de oxígeno sino con otros átomos de silicio.

Un caso particularmente interesante es el de los materiales SIPOS (*Semi-Insulating Polycrystalline Silicon*), ampliamente utilizados para capas de pasivación en dispositivos de alto voltaje [MATSU76], CMOS, emisores en transistores heterounión [MATSU79] o en células solares [HEZEL89]. Se trata de compuestos de silicio formados por óxidos subestequiométricos obtenidos mediante CVD de SiH₄ y N₂O o mediante LPCVD de disilano. Estos materiales presentan una evolución estructural muy acusada al ser sometidos a tratamientos térmicos. Mientras que el material depositado es una mezcla de enlaces Si-Si y Si-O distribuidos más o menos homogéneamente [PHILL72, IRENE80], tras un recocido a temperaturas mayores que 800EC el material se ha separado en dos fases: SiO_x y Si [DONG78]. Para recocidos a temperaturas de 1000EC, la fase de óxido ha sido identificada como SiO₂ [IRENE80].

El modelo más habitualmente utilizado para describir la estructura del SiO_x es el **modelo de enlace aleatorio (RBM: random bonding model)**. Según este modelo, la probabilidad de que un enlace de un átomo de silicio esté saturado con un oxígeno es $P_{\text{Si-O}} = x/2$ y la probabilidad de aparición de tetraedros con k oxígenos sigue una ley binomial:

$$P_i = \binom{4}{i} \left(\frac{x}{2}\right)^i \left(1 - \frac{x}{2}\right)^{4-i} \quad (23)$$

Las probabilidades calculadas con este modelo para cada uno de los tipos de tetraedro pueden observarse en la figura 29. Los cambios en el tipo de tetraedro más probable se producen para los valores de x 0.4, 0.8, 1.2 y 1.6. Las probabilidades obtenidas con este modelo acuerdan bien con los ajustes de los espectros de XPS realizados con muestras compuestas con una única fase. Sin embargo, este modelo no incorpora ningún mecanismo para explicar la evolución térmica de la estructura de materiales como los SIPOS.

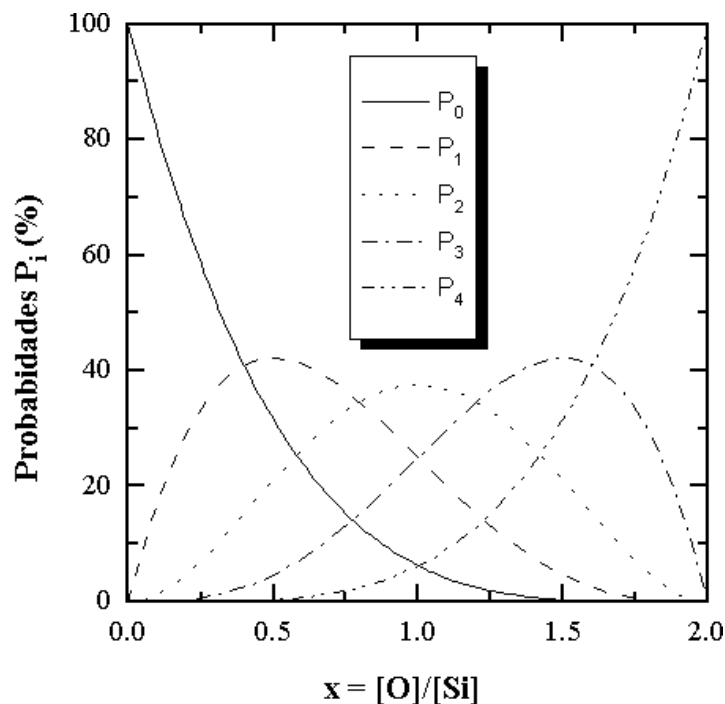


Figura 29. Probabilidades P_i en % de tetraedros centrados en silicio con i enlaces saturados con átomos de oxígeno y $4-i$ enlaces saturados con átomos de silicio según el random bonding model binomial.

Con el objetivo de averiguar si los enlaces Si-O se distribuyen de forma homogénea entre todo el material formando una red continua aleatoria, o bien, si el material sufre una separación de fases entre un óxido estequiométrico y el silicio excedente, hemos desarrollado un modelo termodinámico mediante el cálculo y minimización de la función de Gibbs del sistema. En adelante nos referiremos a este modelo como **modelo termodinámico basado en tetraedros (MTBT)**.

IV.5.2 DESARROLLO DEL MODELO TERMODINÁMICO BASADO EN TETRAEDROS

Supongamos nuestro material compuesto por una mezcla de tetraedros de los tipos T_i con $i=0, \dots, 4$. Cada tetraedro del tipo T_i está centrado en un átomo de silicio que satura sus 4 enlaces con i átomos de oxígeno y $4-i$ átomos de silicio. Denotaremos por n_i la proporción de tetraedros del tipo T_i . La proporción de átomos de oxígeno viene fijada por el valor de la razón estequiométrica x . Suponiendo que la síntesis del material se realice en condiciones no demasiado alejadas del equilibrio termodinámico, el reparto de estos átomos de oxígeno entre los diversos tipos de tetraedros se realizará de forma que la función de Gibbs $G=H-TS$ sea mínima.

Puesto que las variaciones de volumen en sólidos y líquidos son pequeños, despreciamos en la entalpía $H=E+pV$ el término pV . Vamos a calcular las contribuciones a la energía interna E procedentes de las energías de los diversos enlaces y de las interacciones entre los diversos enlaces de un mismo tetraedro.

Por una parte tenemos las contribuciones $E(\text{Si-O})$ y $E(\text{Si-Si})$ a la energía interna procedentes de los enlaces Si-O y Si-Si respectivamente. Por otra, las debidas a las interacciones entre enlaces vecinos $E(\text{O-Si-O})$, $E(\text{Si-Si-O})$, $E(\text{Si-Si-Si})$ y $E(\text{Si-O-Si})$. La notación $E(\text{A-B-C})$

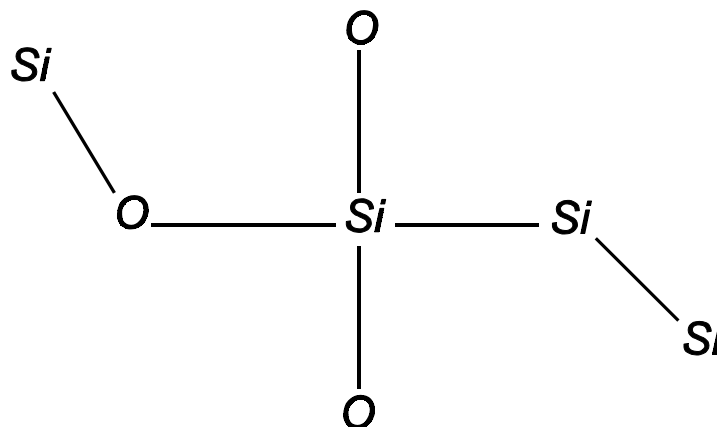


Figura 30. Enlaces y vecindades de enlaces a tener en cuenta en los tetraedros de SiO_x para el cálculo de la energía interna.

indica energía de interacción entre los enlaces B-A y B-C.

La energía interna se podrá expresar de la siguiente manera:

$$E/N(\text{Si}) = N(\text{Si-O}) E(\text{Si-O}) + N(\text{Si-Si}) E(\text{Si-Si}) + \\ N(\text{O-Si-O}) E(\text{O-Si-O}) + N(\text{Si-Si-O}) E(\text{Si-Si-O}) + \\ N(\text{Si-Si-Si}) E(\text{Si-Si-Si}) + N(\text{Si-O-Si}) E(\text{Si-O-Si})$$

donde las $N()$ denotan concentraciones de enlaces o de vecindades de enlaces respecto del total de átomos de Si $N(\text{Si})$.

El recuento del número de átomos de Si y de O proporciona dos ecuaciones de ligadura:

$$\sum_{i=0}^4 n_i = 1 \\ \sum_{i=0}^4 i n_i = 2x \quad (24)$$

Las concentraciones de enlaces y de vecindades se expresan de la siguiente manera:

$$N(\text{Si-O}) = N(\text{Si-O-Si}) = \sum_{i=0}^4 i n_i = 2x \\ N(\text{Si-Si}) = \frac{1}{2} \sum_{i=0}^4 (4-i) n_i = 2x \\ N(\text{O-Si-O}) = \frac{1}{2} \sum_{i=0}^4 i(i-1) n_i = \frac{1}{2} \sum_{i=0}^4 i^2 n_i - x \\ N(\text{Si-Si-O}) = \sum_{i=0}^4 i(4-i) n_i = 8x - \sum_{i=0}^4 i^2 n_i \\ N(\text{Si-Si-Si}) = \frac{1}{2} \sum_{i=0}^4 (4-i)(3-i) n_i = \frac{1}{2} \sum_{i=0}^4 i^2 n_i - 7x \quad (25)$$

Substituyendo estos resultados en la expresión de la energía interna se obtiene:

$$\frac{E}{N(\text{Si})} = [2 (E(\text{Si}\&\text{O})\%E(\text{Si}\&\text{O}\&\text{Si})) \& E(\text{Si}\&\text{Si}) \& E(\text{O}\&\text{Si}\&\text{O})\% \\ 8 E(\text{Si}\&\text{Si}\&\text{O}) \& 7 E(\text{Si}\&\text{Si}\&\text{Si})] x \% \quad (26) \\ 2 E(\text{Si}\&\text{Si})\% 6 E(\text{Si}\&\text{Si}\&\text{Si})\% \frac{\Delta E}{2} \sum_{i=0}^4 i^2 n_i$$

donde $\Delta E = E(\text{O-Si-O}) + E(\text{Si-Si-Si}) - 2 E(\text{Si-Si-O})$.

La entropía viene dada por $S = k_B \ln W$, siendo k_B la constante de Boltzmann y W el número de posibles configuraciones o maneras diferentes de escoger una proporción de n_i tetraedros de entre el total $N(\text{Si})$ ($i=0,\dots,4$). Aplicando la aproximación de Stirling, la entropía queda expresada en la forma:

$$S = N(\text{Si}) k_B \sum_{i=0}^4 n_i \ln(n_i) \quad (27)$$

Si ahora procedemos a minimizar la función de Gibbs $G=H-TS$ respecto de las n_i aplicando las restricciones (24) obtenemos las siguientes relaciones:

$$\frac{n_0 n_2}{n_1} = \frac{n_1 n_3}{n_2} = \frac{n_2 n_4}{n_3} = \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) = K_n \quad (28)$$

K_n es la constante de equilibrio de la reacción de intercambio de oxígenos entre los tetraedros de los diferentes tipos:

$$2 T_i = T_{i+1} + T_{i-1}$$

de la cual ΔE es el cambio de entalpía.

Resolviendo conjuntamente los sistemas de ecuaciones (24) y (28) se hallan las probabilidades de los diversos tipos de tetraedros n_0, n_1, \dots, n_4 . La constante de equilibrio K_n (o alternativamente

la energía de reacción ΔE , dada la temperatura T) es el único parámetro libre del modelo, el cual debe ajustarse al material en estudio.

IV.5.3 PROBABILIDADES OBTENIDAS CON EL MTBT

En las gráficas de las figuras 31, 32 y 33 presentamos los resultados que hemos obtenido al aplicar este modelo para valores de la constante de reacción $K_n = 0.5, 1$ y 2 respectivamente. En cada una de las figuras se representa la evolución de las 5 probabilidades con la razón estequiométrica.

El caso $K_n = 1$ ($\Delta E = 0$) corresponde a la situación del modelo de enlace aleatorio, en el cual la reacción de intercambio de oxígenos entre los diversos tipos de tetraedros no se ve favorecida energéticamente hacia ninguno de los dos sentidos. Es de destacar la notable disparidad con los resultados que ofrece el modelo RBM frecuentemente utilizado (véase figura 29). La diferencia entre ambos modelos radica en la forma como se calcula el número de posibles configuraciones para la entropía. En el RBM (véase ecuación (23)) se calcula el número de configuraciones de los enlaces y no de los tetraedros. Ello introduce un número combinatorio que da cuenta de las posibles orientaciones de los tetraedros. Sin embargo, estas reorientaciones de los tetraedros nos llevan a dividir átomos por la mitad (puesto que al girar el tetraedro se lleva un enlace que comparte el silicio central con el otro átomo). Este hecho ha sido descrito por Araujo [ARAUJ83] y Dorfelfeld [DORFE88]. El recuento de configuraciones de enlaces proporciona una entropía mayor al aumentar el número de posibilidades en favor de los tetraedros con un número de oxígenos intermedio.

En el modelo MTBT que presentamos no se permite esta partición de los átomos, pues el recuento se realiza sobre configuraciones de tetraedros. Esta característica es la que se manifiesta claramente en la figura 32. Para $x=1$ todas las probabilidades son iguales a 0.2 , es decir, los oxígenos se reparten de forma aleatoria y hay el mismo número de tetraedros de cada tipo.

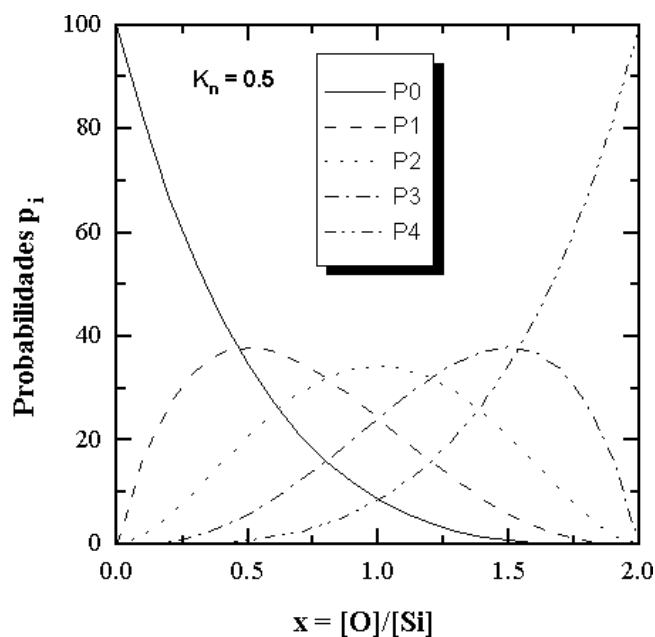


Figura 31. Probabilidades P_i en % de los tetraedros con i átomos de oxígeno según el modelo termodinámico basado en tetraedros con una constante de reacción de $K_n = 0.5$.

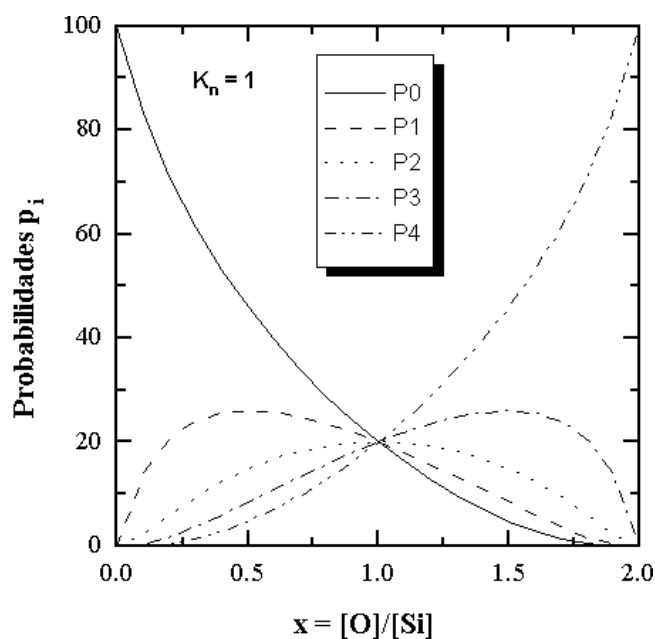


Figura 32. Probabilidades P_i en % de los tetraedros con i átomos de oxígeno según el modelo termodinámico basado en tetraedros con una constante de reacción de $K_n = 1$.

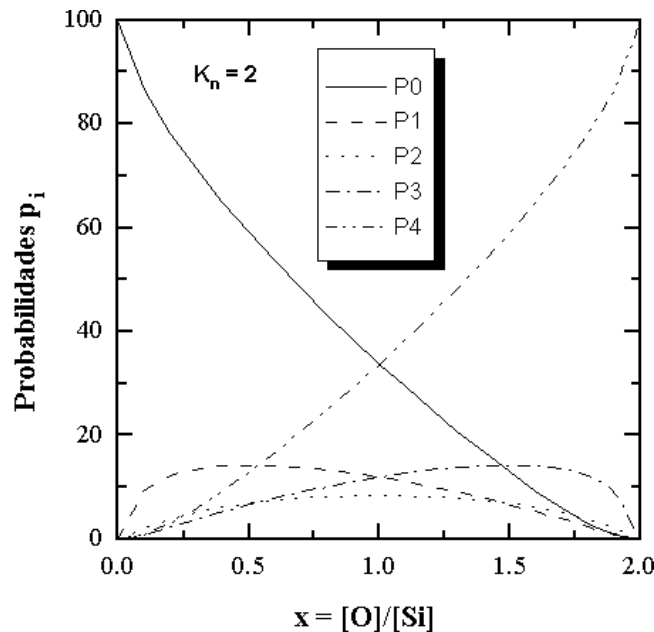


Figura 33. Probabilidades P_i en % de los tetraedros con i átomos de oxígeno según el modelo termodinámico basado en tetraedros con una constante de reacción de $K_n = 2$.

En la figura 31 tenemos las probabilidades calculadas utilizando una constante de reacción $K_n=0.5$. Este caso corresponde a una energía de reacción $\Delta E > 0$, es decir, que la reacción de intercambio de oxígenos entre los tetraedros está energéticamente favorecida en el sentido de repartirlos equitativamente. Es la situación correspondiente a un material homogéneo. Observamos que la figura es muy parecida a la del RBM, con un aumento del número de tetraedros con un número intermedio de oxígenos respecto al límite aleatorio.

Veamos ahora la situación contraria. Los valores de K_n mayores que 1 implican energías negativas. Ello implica que el estado favorecido es el reparto desigual de los oxígenos, es decir, la separación de fases. Las probabilidades obtenidas para $K_n=2$ pueden observarse en la figura 33. Se advierte un claro incremento del número de tetraedros con 0 ó 4 oxígenos en detrimento de los otros.

Así pues, este modelo permite explicar cualitativamente la tendencia a la homogeneización del óxido de silicio amorfo y la tendencia a la separación de fases que presentan los SIPOS.

Asimismo, el modelo incluye la evolución térmica de la estructura del óxido a través de la variación de K_n con la temperatura ($K_n = \Delta E / k_B T$).

El modelo para el SiO_x se ha de completar con la obtención de los valores apropiados de K_n y ΔE . La temperatura T a aplicar es la temperatura efectiva del óxido ⁵. Una temperatura de síntesis alta implica una K_n menor en valor absoluto, razón por la cual es de esperar que los óxidos tiendan más al límite aleatorio cuanto mayor sea su temperatura de síntesis. Es de esperar, por otra parte, que el valor de ΔE dependa de la razón estequiométrica x , como se describe más adelante.

Por supuesto, el modelo tendrá una aplicabilidad mayor cuanto más cerca del equilibrio se encuentre el óxido en el momento de su deposición. Por consiguiente, el modelo permitirá explicar la estructura de los óxidos sintetizados a alta temperatura y la evolución estructural que se produce al someter el material a un recocido a altas temperaturas. En el caso de óxidos de baja temperatura, el modelo indicará la tendencia favorecida desde el punto de vista termodinámico, la cual puede verse obstaculizada por limitaciones de carácter cinético.

El parámetro K_n es de extraordinaria importancia en este modelo. Las figuras siguientes reflejan los valores que alcanzan las probabilidades (en %) de las diferentes configuraciones de enlace centradas en silicio en función de los valores de la constante estequiométrica $x = [\text{O}]/[\text{Si}]$ y de la constante de reacción K_n .

En las secciones siguientes presentamos las medidas de XPS relativas a la determinación de las probabilidades de los subóxidos y la aplicabilidad del modelo a nuestras muestras.

⁵ Como ya hemos definido con anterioridad, recordemos que la temperatura efectiva es la temperatura de síntesis del óxido o la del tratamiento térmico que le haya sido aplicado. En el caso de un óxido creado por enfriamiento rápido se trataría de la temperatura de transición amorfa.

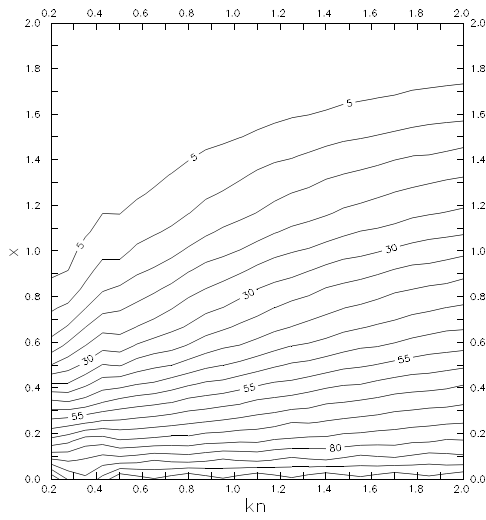


Figura 34. Curvas de nivel de la probabilidad P_0 de la configuración $Si-Si_4$.

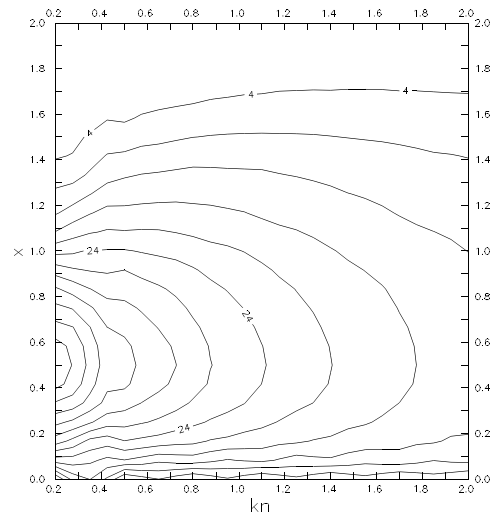


Figura 35. Curvas de nivel de la probabilidad P_1 de la configuración $Si-Si_3O$.

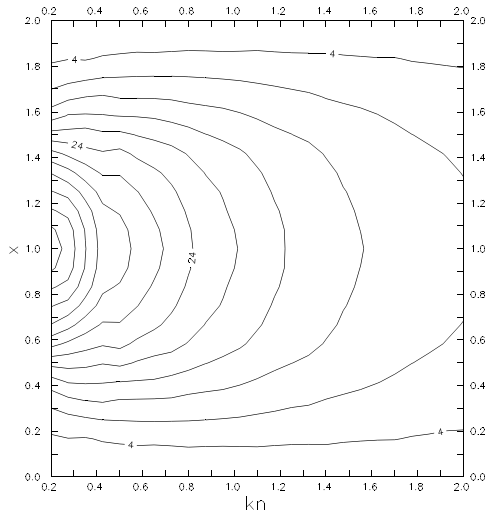


Figura 36. Curvas de nivel de la probabilidad P_2 de la configuración $Si-Si_2O_2$.

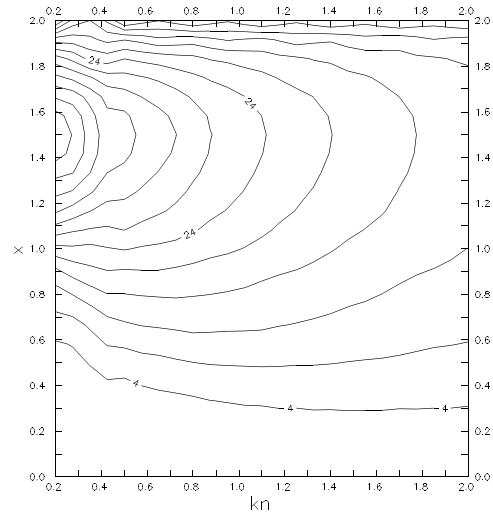


Figura 37. Curvas de nivel de la probabilidad P_3 de la configuración $Si-SiO_3$.

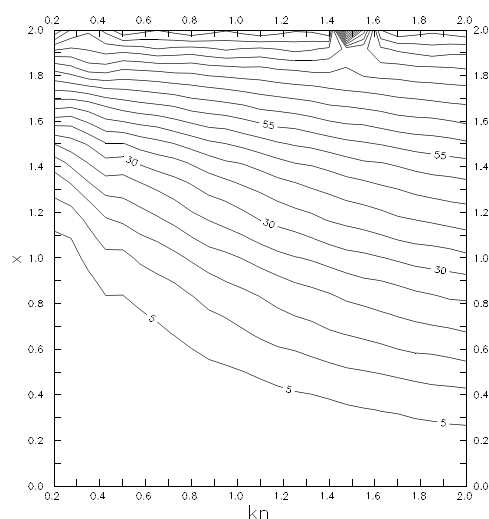


Figura 38. Curvas de nivel de la probabilidad P_4 de la configuración $Si-O_4$.

IV.5.4 OBTENCIÓN DE LAS PROBABILIDADES DE LOS SUBÓXIDOS MEDIANTE XPS

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) es una técnica de análisis superficial que se lleva a cabo irradiando la muestra con un haz de rayos X monoenergéticos de baja energía en condiciones de ultra-alto vacío y midiendo la energía de los electrones emitidos por efecto fotoeléctrico y escapados del material. Las fuentes de rayos X más habituales son las líneas de emisión $K\alpha$ del Mg (1253.6 eV) y del Al (1486.6 eV). Todas nuestras medidas están realizadas con la fuente de Mg.

Los electrones emitidos poseen valores de la energía cinética dados por:

$$E_C = h\nu - E_B - \phi_S$$

donde $h\nu$ es la energía de los fotones de rayos X, E_B es la energía de enlace⁶ del orbital atómico del cual proviene el electrón y ϕ_s es la función de trabajo del espectrómetro. Puesto que cada elemento posee un único conjunto de energías de enlace, la técnica XPS resulta muy útil para identificar los elementos presentes en la superficie de la muestra y las intensidades de las bandas de los espectros de XPS se utilizan habitualmente para determinar la concentración en que dichos elementos están presentes. Las variaciones en la posición de las bandas o energías de enlace se denominan desplazamientos químicos (*chemical shift*) y dan cuenta de diferencias en el estado químico del material.

La emisión de un electrón desde un nivel profundo de un átomo puede crear una vacante de dos o más maneras debido al acoplamiento spin-órbita. Los niveles p , d y f sufren desdoblamientos cuyos pesos relativos son los indicados a continuación para cada nivel.

p	$p_{1/2}$	$p_{3/2}$	1:2
d	$d_{3/2}$	$d_{5/2}$	2:3
f	$f_{5/2}$	$f_{7/2}$	3:4

Dado que las probabilidades de interacción de los electrones con la materia son considerables, las longitudes de camino de los electrones son del orden de solamente varias decenas de angstroms⁷. Así pues, mientras que la ionización se produce hasta una profundidad de pocas micras, solamente los electrones originados a varias decenas de angstroms de la superficie son capaces de abandonar el material sin pérdida de energía y producir picos en el espectro XPS. Los electrones provenientes de zonas más profundas que consiguen escapar del material sufren dispersión inelástica y producen una línea de base no plana (señal de fondo o *background*) en el espectro. Los electrones cercanos a la superficie tienen menores probabilidades de perder energía y producen señales de fondo menores. Los electrones procedentes de capas más profundas tienen mayores probabilidades de perder energía y, por lo tanto, contribuyen al espectro XPS con señales de pico menores y señales de fondo mayores.

⁶ La energía de enlace del orbital atómico se entiende siempre referida al nivel de Fermi y es la diferencia entre la energía del fotoelectrón antes y después de abandonar el átomo.

⁷ La longitud de camino de los fotones es del orden de micras.

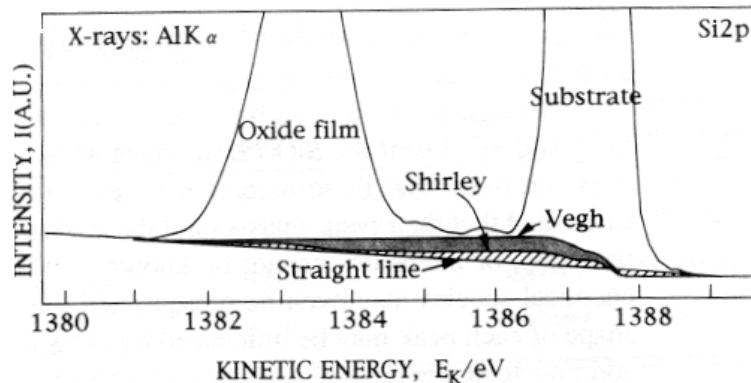


Figura 39. Comparación de las líneas de base para corregir la señal de fondo en una capa de 1.7 nm de SiO_2/Si , según [TANAK94]

La figura 39 muestra las líneas de base que se suelen utilizar para eliminar las señales de fondo. La comparación, realizada por Tanaka [TANAK94], está calculada con una muestra de SiO_2 de 1.7 nm de espesor sobre silicio. Al tratarse de un óxido tan delgado, con un espesor menor que la longitud de camino de los electrones, el detector recibe fotoelectrones procedentes tanto del óxido como del substrato de silicio. Por esta razón, en la figura se pueden observar claramente los dos picos correspondientes al Si2p para los estados de oxidación Si^0 y Si^{+4} . Entre estos dos picos aparece una zona de subóxidos cuya cuantificación es de gran interés en el estudio de la superficie óxido/silicio. Resulta evidente la importancia que para este problema tiene la correcta determinación de la señal de fondo, pues el uso de una línea de base recta tenderá a sobreestimar la contribución de los estados de oxidación intermedios. Las principales correcciones para la línea de base se deben a Shirley [SHIRL72], Tougaard et al. [TOUGA82] y Vegh [VEGH88]. En general, el método de Tougaard se considera más efectivo que el de Shirley pero complicado de calcular. Un método simplificado propuesto por Vegh es considerado válido y práctico si el rango de energía a lo largo del cual se extiende la banda no es muy grande, como en el caso del Si2p. Para picos intensos, las intensidades obtenidas por los métodos de Tougaard y Shirley son muy similares y las proporcionadas por la línea recta son solamente varias unidades por ciento mayores [TOKUT91]. Los errores son mayores cuando se trata de detectar picos poco intensos como los correspondientes a subóxidos en la capa de transición entre el óxido de silicio y el silicio. En el caso de nuestras muestras, el análisis se realiza lejos de la superficie de separación entre el óxido y el silicio y, en consecuencia, el sencillo método de la línea recta proporciona suficiente precisión. No hay riesgo de sobreestimar las contribuciones de los subóxidos con menor contenido de oxígeno porque en nuestras muestras la banda Si^0 tiene escasa presencia

por tratarse de óxidos con estequiometrías altas y medias y la elección de los extremos de la línea de base tiende a minimizar el error.

Para poder medir las bandas correspondientes a capas interiores del material, se realiza un ataque mediante bombardeo con argón (*sputtering*) y se van realizando medidas a intervalos fijos. De esta manera disponemos de un perfil en profundidad para los diferentes elementos que componen el material.

A pesar de que las intensidades de fotoelectrones medidas dependen de la composición del óxido, en general la composición no puede determinarse solamente a partir de las intensidades. La intensidad dI_x proveniente de átomos del elemento X en una capa de espesor dz a una profundidad z es

$$dI_x = K n_x \sigma_x \exp(-z / (\lambda_x \cos \theta))$$

donde la constante K depende del instrumento y la intensidad de rayos X, n_x es la densidad de átomos de X, σ_x es la sección de captura, λ_x es la longitud de escape⁸ y θ es el ángulo de aceptación de electrones del analizador. Para capas mucho más gruesas que la longitud de escape

$$I_x = K n_x \sigma_x \lambda_x \cos \theta$$

En este caso, la composición de un óxido de silicio se podrá determinar realizando un cociente:

$$x = \frac{n_O}{n_{Si}} = \frac{I_O/S_O}{I_{Si}/S_{Si}} \quad (29)$$

donde S_O y S_{Si} son los factores de sensibilidad correspondientes a las bandas O1s y Si2p respectivamente. En la tabla siguiente se muestran algunos valores de posición y del factor de sensibilidad obtenidos del manual de referencia del equipo de medida (Perkin-Elmer Model 10-360 SCA).

⁸ La longitud de escape para el SiO_2 es 3.49 nm y la del Si es 2.3 nm. [IWATA96]

Banda	Energía (eV)	Fact. Sensib.
Si 2p	99	0.339
O 1s	531	0.711
C 1s	284.8	0.296
Ar 2p	242	1.155
N 1s	398	0.477
P 2p	131	0.486

Los factores de sensibilidad del Si2p y del O1s fueron comprobados mediante medidas de silicio y óxido de silicio estequiométrico. Aplicando la relación (29) se obtienen los valores de x (O/Si) de la tabla V.

Tabla V. Valores de la razón estequiométrica obtenidos mediante el cociente de áreas de las bandas O1s y Si2p de XPS.

Muestra	x (O/Si)
UNF	1.86
UNA	1.68
UNE	1.70
PLF	1.59
PLE	1.52
PED1	1.30
PEA1	1.39
PED3	1.61
PEA3	1.62
PED4	1.59
PEA4	1.75

Las diferencias de los valores de x obtenidos mediante el cociente de áreas de XPS y los obtenidos mediante espectroscopía infrarroja se sitúan en general alrededor del 10 %.

Mayores diferencias se dan en la muestra PE3 y PE4 debido posiblemente a una menor precisión en la determinación del espesor mediante elipsometría.

La escala de energía fue calibrada midiendo las posiciones los picos Au4f, Ag3d y Cu2p. Uno de los principales problemas a la hora de calibrar la posición de los picos es la aparición de carga estática como consecuencia de la emisión de fotoelectrones y del bombardeo con argón (si se está midiendo un perfil) en el caso de muestras aislantes o semiconductoras. Conviene compensar esta carga estática, usualmente positiva, si se pretende obtener el estado químico del material. Es práctica común en las mediciones XPS compensar, al menos en parte, la carga estática mediante bombardeo con electrones. Dos problemas se presentan al realizar esta corrección: la determinación exacta de la magnitud de la corrección y la imposibilidad de conseguir que la distribución de energías de los electrones introducidos coincida exactamente con la de los electrones emitidos. Una de las correcciones más corrientemente utilizadas para compensar el efecto de la carga estática consiste en la medición de la posición de la línea C1s (284.8 eV) del carbono presente como impureza en la superficie de la muestra. El desplazamiento de este pico respecto de la posición esperada es una medida de la carga estática y sirve para corregir la posición de las otras líneas del espectro. No obstante, la carga estática puede variar ligeramente con el tiempo, razón por la cual, la corrección con el carbono superficial puede no ser suficientemente precisa. Por ejemplo, el ataque con Ar modifica la carga estática con el tiempo y, como consecuencia, la corrección mediante el carbono superficial es menos exacta a medida que profundizamos en el material. Por otra parte, el desplazamiento químico aparente presenta una evolución aproximadamente lineal decreciente con el tiempo [IWATA96] debido a la irradiación con rayos X. En consecuencia, cuando el intervalo de tiempo de las medidas es grande deben incorporarse correcciones adicionales a la escala de energías. Una última cuestión es la limitada resolución en el eje de energías (del orden de 0.1 eV) que provoca una imprecisión en la posición de las bandas de unos 0.2 eV.

Puesto que la presencia de carga estática provoca un desplazamiento de la escala de energías, todos los picos se desplazan de la misma manera. En consecuencia, la distancia entre el pico O1s del oxígeno y el Si2p del silicio se mantendrá constante. Galan et al. [GALAN92] proponen un método para determinar la composición de óxidos a partir de los perfiles de las bandas. La aplicación al óxido de silicio da como resultado una relación lineal entre la razón estequiométrica x (O/Si) y la distancia entre los centroides de las bandas del oxígeno y del silicio. Esta relación es equivalente a una dependencia lineal entre x y la posición del

centroide de la banda Si2p, la cual se puede obtener también considerando la transferencia de carga entre los átomos de oxígeno y silicio debido a su diferente electronegatividad [HASEG92]. Conocidas las posiciones de los centroides en muestras de silicio y de óxido de silicio estequiométrico, disponemos de una relación lineal que nos permite obtener la razón estequiométrica a partir de la posición del Si2p o, al contrario, podemos corregir el desplazamiento producido por la carga estática utilizando el valor de x obtenido a partir del cociente de áreas de los picos de XPS del oxígeno y del silicio (una vez corregidos con sus correspondientes factores de sensibilidad) o a partir de otras técnicas experimentales como FTIR.

A pesar de los interrogantes abiertos [IWATA96] sobre el proceso de desconvolución de las bandas de XPS en general, el procedimiento de ajuste de la banda de Si2p con un pico por cada subóxido es generalmente aceptado y ampliamente utilizado para la obtención de las proporciones relativas de los mismos y para la determinación de la composición de la muestra.

Una vez obtenidas las proporciones de los diversos tipos de tetraedros (o subóxidos), la razón estequiométrica puede ser calculada de la siguiente forma:

$$x = \frac{1}{2} \frac{\sum_{n=0}^4 n P_n}{\sum_{n=0}^4 P_n} \quad (30)$$

donde P_n es la probabilidad de aparición de tetraedros con n oxígenos (n=0,...,4).

IV.5.5 APLICACIÓN DEL MTBT AL ÓXIDO DE SILICIO

El modelo termodinámico basado en tetraedros (MTBT) descrito en las secciones precedentes posee como parámetro dependiente del material la constante K_n de la reacción de intercambio de oxígenos entre tetraedros (también dependiente de la temperatura) o, alternativamente, la energía ΔE de reacción. Para determinar estos parámetros es necesario conocer las probabilidades P_i de los diversos tetraedros T_i (silicio central enlazado con i oxígenos) para i=0, 1, 2, 3 y 4.

El procedimiento utilizado para calcular estas probabilidades es el ajuste del pico Si2p del silicio medido mediante la técnica XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) utilizando un pico para cada subóxido SiO_n. Las probabilidades P_i se obtienen de las áreas relativas de dichos picos. Mucha información de tipo cuantitativo relativa a la composición química del óxido de silicio amorfo puede obtenerse a partir del análisis del perfil de las bandas Si2p. Puesto que la energía de enlace depende del estado de oxidación del elemento, el análisis de la posición del centro de gravedad de las bandas de Si2p proporciona información acerca del entorno químico del silicio.

Un átomo de silicio cualquiera presente en el óxido de silicio amorfo pueden encontrarse en 5 estados de oxidación diferentes, según el número de oxígenos presentes en el tetraedro correspondiente a dicho átomo de silicio: Si⁰, Si¹, Si², Si³, Si⁴. Cada estado de oxidación contribuye a la banda Si2p de acuerdo con su proporción relativa y con un desplazamiento químico distinto. Las diferencias entre los desplazamientos químicos de los diferentes estados de oxidación se explican teniendo en cuenta la transferencia de carga [MIYAM91] desde el átomo de silicio hacia el más electronegativo átomo de oxígeno [INGO89]. Katayama et al. [KATAY81] mostraron que la energía de enlace correspondiente al Si2p para Si, SiC, Si₃N₄ y SiO₂ es lineal respecto de la carga parcial en el átomo de silicio, calculada ésta a partir de la diferencia de electronegatividades de los átomos utilizando la relación de Pauling [PAULI60]. Con base en los resultados del modelo de transferencia de carga, una dependencia lineal entre los desplazamientos químicos de los diferentes subóxidos⁹ con respecto del número de átomos de oxígeno a primeros vecinos es generalmente aceptada para el análisis de la estructura del óxido de silicio a primeros vecinos y ha sido confirmada experimentalmente [HASEG92].

Del mismo modo, una dependencia lineal con la carga parcial es corrientemente asumida para las anchuras de los picos de los subóxidos. Así pues, cada subóxido se representa con un doblete compuesto de dos picos de perfil gaussiano.

Con el objeto de determinar los parámetros que utilizamos para los picos de los subóxidos, medimos la posición y la anchura de las bandas Si2p de un substrato de silicio y de un óxido

⁹ Hay que considerar que, debido a que cada pico es en realidad un doblete de dos picos separados 0.63 eV, el perfil resultante para cada uno es asimétrico. Por ello, la posición de los picos de los subóxidos y de la banda completa se define preferentemente mediante el centro de gravedad.

Tabla VI. Parámetros de los picos $Si2p_{3/2}$ de los subóxidos utilizados para los ajustes de la banda $Si2p$ de XPS.

	Si^4	Si^3	Si^2	Si^1	Si^0
Desplazamiento químico (eV)	+4.0	+3.0	+2.0	+1.0	0
Anchura a media altura (eV)	2.25	2.00	1.75	1.50	1.25

crecido térmicamente. Tal como hemos expuesto más arriba, los valores de posición y anchura de los picos intermedios se obtienen mediante interpolación lineal y se sintetizan en la tabla VI. El desplazamiento químico da la energía de enlace referida a la del Si^0 .

Una vez modelizado cada pico con estos parámetros, solamente queda obtener las intensidades de cada uno que ajustan cada espectro. A pesar de que el uso de unos parámetros comunes para la totalidad de las muestras supone una restricción considerable, los ajustes a

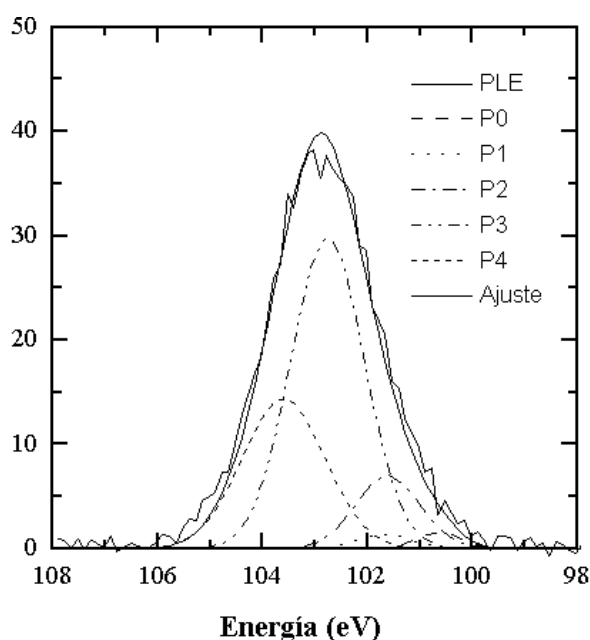


Figura 41. Ajuste de la banda $Si2p$ de la muestra PLE mostrando los picos de los diferentes subóxidos.

los espectros experimentales son muy buenos. A modo de ejemplo presentamos en la figura 40 el ajuste correspondiente a la muestra PLE.

Las probabilidades obtenidas tras el ajuste de nuestras muestras así como los valores de la constante de reacción de intercambio de oxígenos entre tetraedros y la energía de reacción que corresponden a dichas probabilidades se muestran en la tabla VII.

Tabla VII. Probabilidades P_i obtenidas del ajuste del pico Si2p de XPS para los distintos tetraedros centrados en silicio. K_n es la constante de reacción de intercambio de oxígenos entre tetraedros y ΔE es la energía de reacción.

Muestra	P_4 (%)	P_3 (%)	P_2 (%)	P_1 (%)	P_0 (%)	k_n	ΔE (eV)
UNF	48	36	11	4	1	0.59	0.030
UNA	73	23	3	1	0	0.94	0.006
UNE	81	14	4	0	0	0.99	0.001
PLF	13	49	27	7	4	0.52	0.036
PLE	58	34	6	1	1	0.81	0.013
PED1	14	49	25	8	4	0.49	0.035
PEA1	31	32	25	9	3	0.70	0.037
PED3	20	56	14	8	2	0.44	0.041
PEA3	46	32	15	5	2	0.78	0.027
PED4	36	47	12	4	1	0.59	0.026
PEA4	54	27	16	2	1	0.86	0.016

Los valores de la energía de reacción ΔE son siempre positivos y no presentan ninguna correlación con la temperatura efectiva de las muestras, siendo su valor medio de unos 0.025 eV con un error estándar de 0.004 eV. En consecuencia, la reacción de intercambio de

oxígenos está favorecida hacia la homogeneización ¹⁰ del material. La relativa pequeña dispersión que presentan los valores de ΔE hace confiar en que se trata de un parámetro independiente del procedimiento de síntesis. Con el objeto de averiguar si existe alguna dependencia con el contenido de oxígeno, representamos gráficamente ΔE respecto de x (O/Si). El resultado puede observarse en la figura 41, cuyos símbolos sólidos corresponden a muestras recocidas y los huecos a no recocidas. La energía presenta un comportamiento decreciente a medida que aumenta el contenido de oxígeno hasta prácticamente anularse para los óxidos de silicio estequiométricos. Ello indica que los óxidos con altas concentraciones de oxígeno tienden a ser más aleatorios, distribuyendo de forma equitativa los oxígenos entre todos los tipos de tetraedros. A medida que x va disminuyendo, la constante de reacción toma valores menores, lo cual indica que los tetraedros con mayor número de oxígenos tienen menor tendencia a captar otros oxígenos, luego el óxido tiende a ser más homogéneo. La línea continua es un ajuste para las muestras recocidas y viene dada por la ecuación

$$\Delta E = 0.15 - 0.0075 x$$

El ajuste es excelente, prueba de lo cual es el valor del coeficiente de correlación: 0,99.

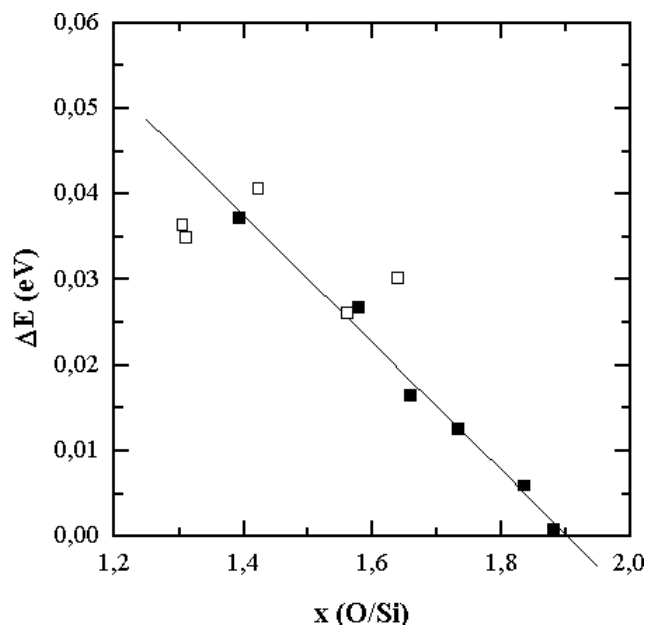


Figura 41. Dependencia de la energía de reacción ΔE de intercambio de oxígeno por silicio respecto al contenido de oxígeno x . ¹⁰ Con igual probabilidad de ocupación respectivamente de los tetraedros de oxígeno y silicio, de manera que todos los tetraedros tienden a ser del mismo tipo. Los símbolos sólidos corresponden a las muestras recocidas.

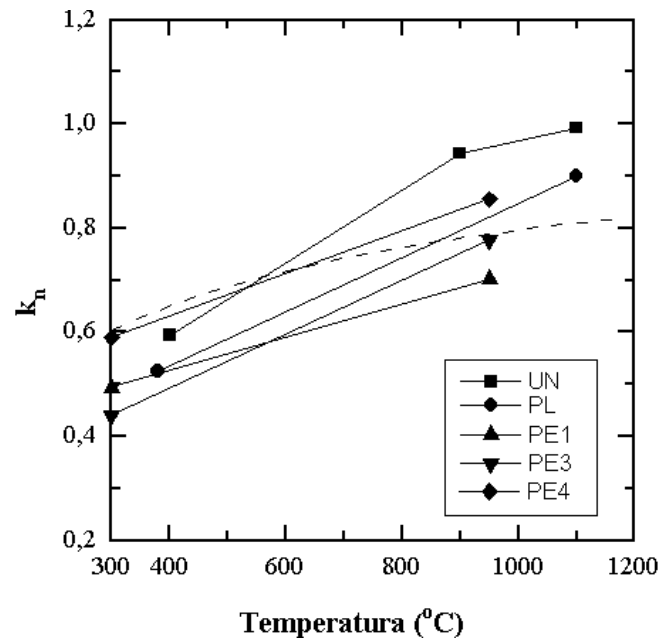


Figura 42. Evolución con la temperatura de la constante de reacción k_n de intercambio de oxígenos entre tetraedros para las diferentes muestras. La línea discontinua corresponde a una energía de reacción $\Delta E = 0.025$ eV.

La evolución de los óxidos con la temperatura queda patente en la figura 42. En dicha gráfica presentamos los valores de la constante de reacción K_n en función de la temperatura para las diferentes muestras analizadas. Los valores de K_n son en todos los casos menores que 1 y la tendencia es para todos claramente creciente con la temperatura. Ello indica que, a medida que la temperatura aumenta, todos los óxidos tienden a distribuir los oxígenos de forma más aleatoria entre los diversos tipos de tetraedros centrados en silicio. En cambio, para las temperaturas de las muestras no sometidas a ningún tratamiento térmico, los valores de K_n son menores, señal inequívoca de que los óxidos no recocidos tienen tendencia a ser más homogéneos.

La línea discontinua de la figura 42 marca los valores de la constante k_n correspondientes al valor de energía de reacción promedio $\Delta E = 0.025$ eV. Las muestras recocidas se sitúan alrededor de dicha curva. En cambio, la mayoría de las muestras no recocidas poseen valores de k_n menores que los previstos para la energía promedio. Ello indica que la falta de movilidad de las especies en el proceso de síntesis de estos óxidos los aleja de la situación de equilibrio

termodinámico en el sentido de homogeneizar el material todavía más de lo previsto por la termodinámica.

Con el objeto de clarificar la evolución estructural que sufren los óxidos de silicio con el tratamiento térmico calculamos con el modelo termodinámico MTBT las probabilidades P_i de tetraedros con i oxígenos en función de la razón estequiométrica x (O/Si) para el valor promedio de la energía de reacción ($\Delta E = 0.025$ eV). Las figuras 43 y 44 muestran los resultados de dichos cálculos para las temperaturas de $T=300\text{EC}$ y $T=1100\text{EC}$ respectivamente. La figura 43, correspondiente a un óxido hipotético no recocido, se parece extraordinariamente a la figura 29 de este capítulo, la cual mostraba las probabilidades que se obtienen con el modelo de enlace aleatorio RBM de uso general en los análisis de subóxidos mediante la técnica XPS. Sin embargo, el modelo RBM no explica la evolución estructural de los óxidos con el recocido.

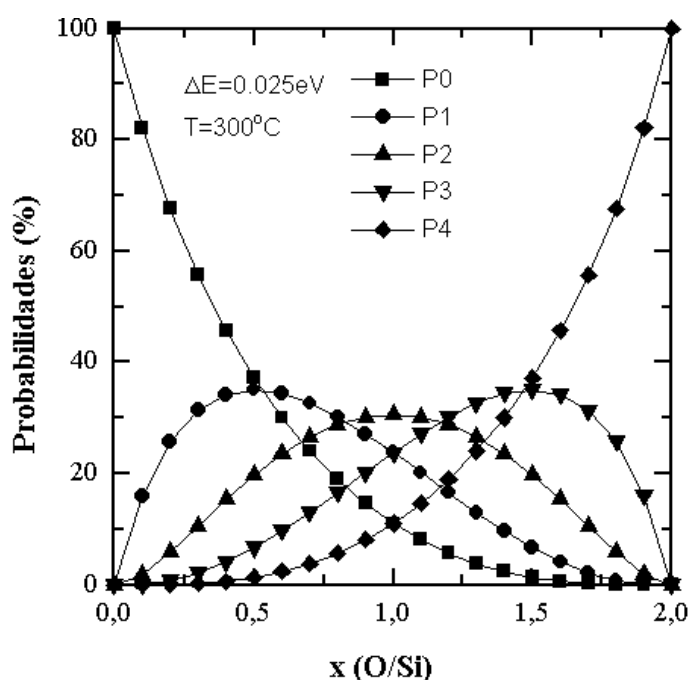


Figura 43. Probabilidades P_i de tetraedros con i oxígenos para $\Delta E=0.025\text{eV}$ y una temperatura de 300EC .

Cuando sometemos el óxido a un tratamiento térmico a alta temperatura, las proporciones relativas de los diferentes tipos de tetraedros son las que se muestran en la figura 44. Observamos, respecto del caso anterior, un claro incremento de las probabilidades extremas

en detrimento de las intermedias. Este hecho ha sido observado por numerosos autores, particularmente en óxidos con poca concentración de oxígeno como los SIPOS y ha sido interpretado como una tendencia hacia la separación de fases. En el contexto del modelo MTBT resulta claro que no se trata de una separación de fases, puesto que la tendencia continúa siendo homogeneizadora, si bien, esta tendencia resulta atenuada al recocer, en concordancia con lo observado en la literatura.

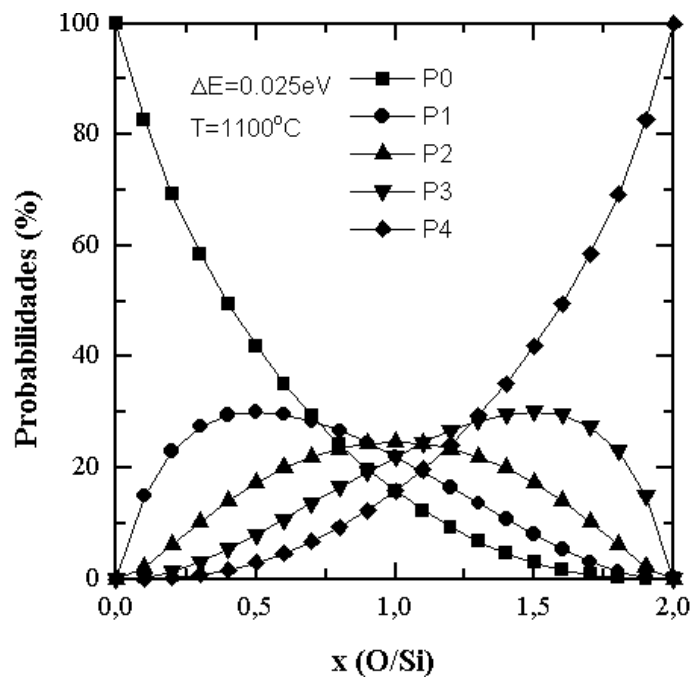


Figura 44. Probabilidades P_i de tetraedros con i oxígenos para $\Delta E=0.025\text{eV}$ y una temperatura de 1100EC.

La figura 45 es la superposición de los puntos correspondientes a las probabilidades obtenidas mediante el ajuste de los espectros experimentales de XPS de las distintas muestras no recocidas sobre las líneas de probabilidad calculadas con el modelo MTBT utilizando una energía de reacción $\Delta E = 0.025 \text{ eV}$ y una temperatura de 300EC. De manera análoga, la figura 46 es la superposición de las probabilidades experimentales de las muestras recocidas y las teóricas calculadas con $\Delta E = 0.025 \text{ eV}$ y una temperatura de 1100EC.

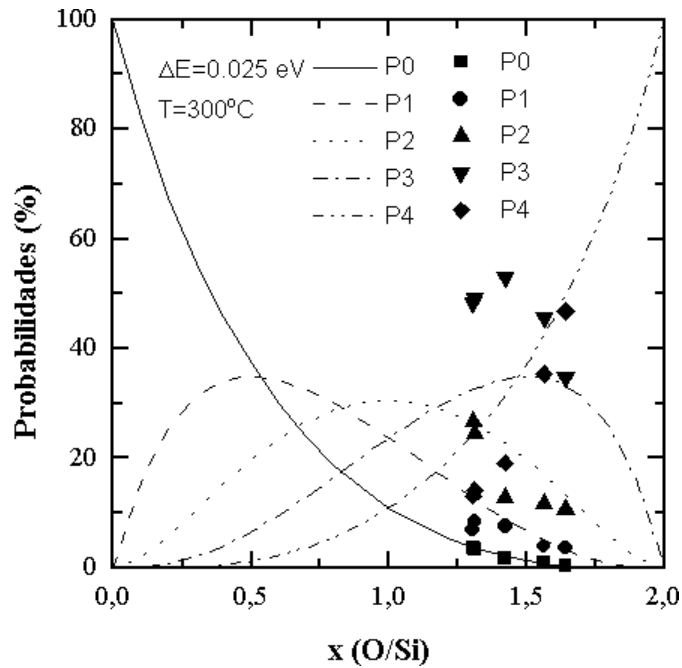


Figura 45. Probabilidades P_i de tetraedros con i oxígenos de los óxidos no recocidos (símbolos) y calculadas con el MTBT (líneas)

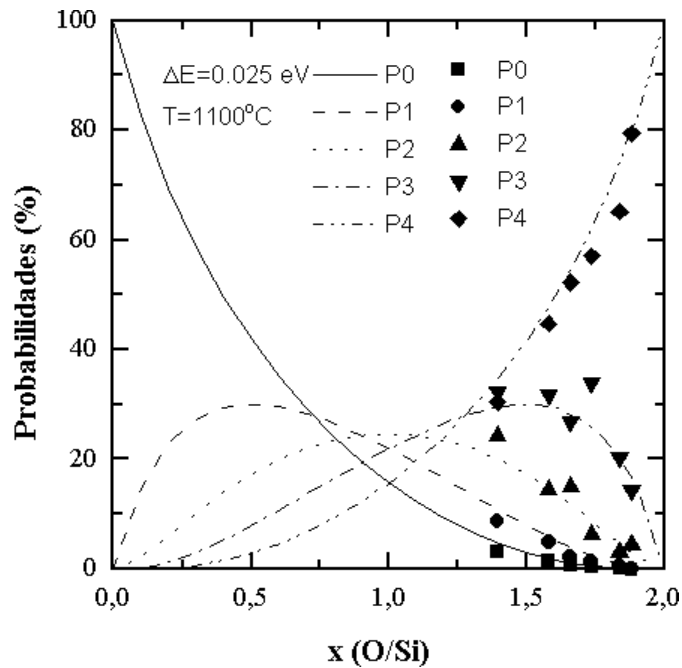


Figura 46. Probabilidades P_i de tetraedros con i oxígenos de los óxidos recocidos (símbolos) y calculadas con el MTBT (líneas)

Observamos que las probabilidades de las muestras recocidas se ajustan muy bien a las teóricas correspondientes a la energía promedio, corroborando la aplicabilidad del modelo termodinámico basado en tetraedros a los óxidos de silicio estudiados. El ajuste de las probabilidades correspondientes a las muestras no recocidas no es tan bueno. Ello es debido a que, a baja temperatura, la falta de movilidad de las especies en el proceso de síntesis del óxido aleja al material de la situación de equilibrio termodinámico. Hemos comprobado que las probabilidades experimentales de estas muestras se ajustan bien con un valor de la constante de reacción alrededor de 0.2. En cualquier caso, hay que considerar que la precisión del modelo termodinámico para estas muestras debe ser menor debido a que no han sido sintetizadas en condiciones más alejadas del equilibrio termodinámico.

IV.6 REFERENCIAS

- [ARAUJ83] R. J. Araujo,
J. Non-Cryst. Solids, **55**, 257, (1983)
- [BRODS77] M. H. Brodsky, M. Cardona, J. J. Cuomo,
Phys. Rev. B, **16**, 3556, (1997)
- [CALLE95] W. Calleja, C. Falcony, A. Torres, M. Aceves, R. Osorio,
Thin Solid Films, **270**, 114, (1995)
- [DONG78] D. Dong, E. A. Irene, D. R. Young,
J. Electrochem. Soc., **129**, (1978)
- [DORFE88] W. G. Dorfeld,
Phys. Chem. Glasses, **29**, 179, (1988)
- [ERMOL93] A. Ermolieff, T. Sindzingre, S. Marthon, P. Martin, F. Pierre, L. Peccoud,
Appl. Surf. Sci., **64**, 175, (1993)
- [FANG80] C. J. Fang, K. J. Gruntz, L. Ley, M. Cardona, F. J. Demond, G. Müller, S. Kalbitzer,
J. Non-Cryst. Solids, **35**, 255, (1980)
- [FREEM78] E. C. Freeman, W. Paul,
Phys. Rev. B, **18**, 4288, (1978)
- [GALAN92] L. Galán, P. Prieto, C. Morant, L. Soriano, J. M. Sanz, E. Elizalde, F. Rueda,
Surf. and Interf. Analysis, **19**, 205, (1992)
- [GARRI92] B. Garrido, J. A. Moreno, J. Samitier, J. R. Morante,
Appl. Surf. Science, **63**, 236, (1992)
- [HASEG92] S. Hasegawa, L. He, T. Inokuma, Y. Kurata,
Phys. Rev. B, **46**, 12478, (1992)
- [HELMS88] C. R. Helms,
The Si-SiO₂ System, P. Balk, Elsevier, Amsterdam, (1988)
- [HEZEL89] R. Hezel, K. Jaegere,
J. Electrochem. Soc., **136**, 2, 518, (1989)
- [INGO89] G. M. Ingo, N. Zacchetti, D. della Sala, C. Coluzza,
J. Vac. Sci. Technol. A, **7**, 3048, (1989)
- [IRENE80] E. A. Irene, N. J. Chou, D. W. Chong, E. Tierney,
J. Electrochem. Soc., **127**, 2518, (1980)

- [IWATA96] S. Iwata, A. Ishizaka,
J. Appl. Phys., **79**, 6653, (1996)
- [KATAY81] Y. Katayama, K. Usami, T. Shimada,
Philos. Mag. B, **43**, 283, (1981)
- [LANGF92] A. A. Langford, M. L. Fleet, B. P. Nelson, W. A. Langford, N. Maley,
Phys. Rev. B, **45**, 13367, (1992)
- [MATSU76] T. Matsushita, T. Aoki, T. Otsu, H. Yamoto, H. Hayashi, M. Okayama, Y. Kanawa,
IEEE Trans. Electron. Devices, **23**, 8, 826, (1976)
- [MATSU79] T. Matsushita, H. Hayashi, N. Oh-Uchi, H. Yamoto,
Appl. Phys. Lett., **35**, 7, 549, (1979)
- [MIYAM91] Y. Miyamoto, A. Oshiyama,
Phys. Rev. B., **44**, 5931, (1991)
- [MOREN92] J. A. Moreno, *Caracterización de materiales utilizados en microelectrónica mediante ajuste de espectros de FTIR.*
Tesina de Grado (1992)
- [PAULI60] L. Pauling,
The Nature of Chemical Bonds, Cornell Univ. Press, New York, (1960)
- [PHILL72] H. R. Phillip,
J. Non-Cryst. Solids, **8-10**, 627, (1972)
- [ROSS82] R. C. Ross, I. S. T. Tsong, R. Messier,
J. Vac. Sci. Technol., **20**, 406, (1982)
- [SHIRL72] D. A. Shirley,
Phys. Rev. B, **5**, 4709, (1972)
- [TANAK94] A. Tanaka,
Hyomen Kagaku, **15**, 40, (1994)
- [TOKUT91] H. Tokutaka, N. Ishihara, K. Nishimori, S. Kishida, K. Ishimoto,
Shinkuu, **6**, 547, (1991)
- [TOUGA82] S. Tougaard, P. Sigmund,
Phys. Rev. B, **25**, 4452 (1982)
- [VEGH88] J. Vegh,
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **46**, 411, (1988)
- [ZACHA32] W. H. Zachariasen,
J. Am. Chem. Soc., **54**, 3841, (1932)