

CRECIMIENTO Y CARACTERIZACION DE PELICULAS DELGADAS DE MgO

J.N. Herrera P.^{*}, S. Rakotomiraho⁺ y E. Groubert⁺^{*}ECFM (UAP), Apdo. Postal 1152, Puebla, Pue., México⁺C.E.M., Laboratoire de Physique Appliquée, Place Eugene Bataillon 34060, Montpellier CEDEX. France

Existen diferentes técnicas de evaporación y crecimiento de películas delgadas, algunas de las cuales son más apropiadas para la evaporación y el depósito de películas delgadas de óxidos, en particular para el crecimiento de MgO. En este trabajo discutimos algunas de ellas, presentamos, en particular, la técnica conocida como Evaporación Térmica Reactiva (ETR) por cañón de electrones. Presentamos además las características físicas de las películas obtenidas por esta técnica sobre diferentes sustratos.

I. INTRODUCCION

El interés constante por las películas delgadas en la tecnología como en la investigación científica se ha traducido por un número importante de publicaciones, en las cuales encontramos una búsqueda permanente de un método de crecimiento que garantice en lo posible un control sobre las variables más importantes que al fin de cuentas definirán la película y sus propiedades. Como sabemos este trabajo involucra diferentes ramas de la física, de la química etc. Las propiedades físicas de algunos materiales crecidos en tecnología de películas delgadas son de particular interés ya que presentan algunas propiedades refractarias en régimen de alta temperatura ($T > 1000^{\circ}\text{C}$). A tales materiales se les conoce con el nombre de óxidos [6]. En los últimos años la investigación se ha centrado en el estudio de los óxidos Ta_2O_5 , ZrO_2 , Y_2O_3 , MgO , Todos ellos son crecidos por técnicas de películas delgadas, sobre diferentes sustratos.

Al evaporar los materiales antes mencionados es necesario cuidar las posibles pérdidas de oxígeno, principalmente, por lo que es necesario buscar técnicas adecuadas de crecimiento.

Uno de los materiales que se ha estudiado recientemente es el óxido de magnesio (MgO), [1, 2, 3, 4].

El MgO , en bulto, es un semiconductor II-VI. Su estructura cristalina

es simple, su punto de fusión es del orden de 2800°C ; es poco reactivo, puede reaccionar a 1800°C con molibdeno (Mo) y a 2000°C con tungsteno (W). Es un material de alta calidad [5], pues conserva propiedades dieléctricas aún a temperaturas altas sin degradación química. Estas propiedades hacen que el MgO sea utilizado con éxito como material aislante en el dominio de temperaturas altas, como termopar y como elemento de calentamiento coaxial [6].

En la parte II discutiremos tres de las técnicas más utilizadas para el crecimiento de películas delgadas de óxidos, deteniéndonos en presentar algunos detalles de la técnica llamada Evaporación Térmica Reactiva (ETR) por cañón de electrones. En la siguiente parte se muestran como resultados, las propiedades físicas de las películas obtenidas por ETR y por último en la parte IV aparecen algunas conclusiones que se desprenden de este trabajo.

II. TECNICAS DE CRECIMIENTO DE PELICULAS DELGADAS DE MgO.

Como se sabe la calidad de las películas delgadas depende principalmente: a) del tipo de sustrato, b) de la temperatura del sustrato, c) de la velocidad de depósito, d) de las condiciones de la cámara de depósito, e) del tipo de material a depositar etc. De todos los diferentes métodos, existentes hoy

en día, algunos son más apropiados para el crecimiento de óxidos, es decir, se busca tener en cuenta los factores antes mencionados, aquí discutiremos brevemente solo tres de ellos.

II.1. Oxidación Anódica. Las capas delgadas de óxido son obtenidas sobre metales o láminas de metal. Su principio es el siguiente: se introducen dos electrodos dentro de un electrolito que contiene iones de óxido. Se aplica una tensión continua sobre los electrodos. Los iones reaccionan con el ánodo formando en su superficie una capa delgada de óxido. Esta película crece solamente cuando los iones oxígeno del electrolito migran a través de la capa óxido-metal [7].

II.2. Pulverización Catódica Reactiva. Esta técnica consiste en bombardear con un flujo de partículas energéticas (iones de Ar^+) un blanco, lo que provoca su pulverización, el material expulsado se colecta sobre un sustrato, que generalmente se coloca en el ánodo.

Como las pérdidas en oxígeno son importantes, en lugar de tener sólo átomos de argón en la cámara, se introduce un flujo controlado de $Ar + O_2$. Dado que los iones son acelerados por electrodos, el impacto de un ión sobre el blanco provoca fenómenos secundarios a la pulverización de iones gaseosos y la creación de defectos de la red [8].

Existen otras técnicas quizá no menos importantes como la llamada Anodización plasma [18], o el depósito de óxidos por reacción en fase vapor [19], ...etc. Sin embargo cada una de ellas tiene diferentes ventajas y desventajas; existe una técnica que le hemos llamado Evaporación Térmica Reactiva (ETR) por cañón de electrones, la cual se adapta bien para la evaporación de óxido [1, 9, 10].

La ETR consiste en evaporar un blanco, por medio de un haz de electrones fuertemente acelerados, figura 1. El vacío que se requiere para tener una buena evaporación es del orden de 10^{-8} Torr, las pérdidas de oxígeno son condensadas por la introducción de una atmósfera de oxígeno, lo que nos da una presión de trabajo del orden de $5 \cdot 10^{-6}$ Torr.

Nuestra cámara de vacío cuenta con un portasustrato que a la vez funciona como calentador del sustrato. dicho dispositivo es en forma de cortina, figura 2., y permite tener un buen control de temperatura sobre el sustrato en un rango de temperatura comprendido entre $25^\circ C$ y $1000^\circ C$, sin aumentar notablemente la presión residual. La velocidad de depósito se hace por un detec-

tor piezoeléctrico (cuarzo) enfriado por un flujo de agua.

La ETR es una técnica no contaminante ya que el cañón de electrones no está a la vista del blanco y no se requiere calentar el crisol. El bombardeo por electrones no produce los efectos secundarios sobre el blanco como por otras técnicas, permite utilizar cualquier tipo de sustrato y puede ser utilizada para otro tipo de materiales a evaporar [11].

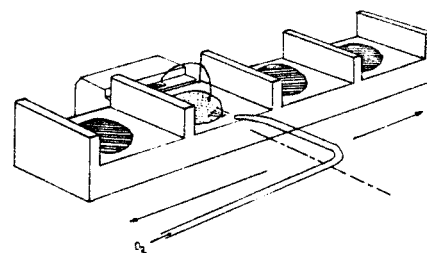


Fig. 1. Esquema de Evaporación Térmica Reactiva.

Fig. 2. Horno de Cortina.

III. RESULTADOS

Se crecieron películas delgadas de MgO por ETR sobre diferentes sustratos y con diferentes condiciones de depósito; en este trabajo presentamos los resultados que consideramos son los más relevantes.

III. a Propiedades Cristalográficas. En estado natural (en bulto), el óxido de magnesio (MgO) es conocido con el nombre de periclase y su estructura es una cúbica centrada en las caras. Las tablas internacionales de rayos X (A.S.T.M) reportan que los ángulos según la ley de Bragg $[2\theta]$, las intensidades relativas (I/I_0) y los planos principales

2θ	I/I_0	hkl
42.9°	100	200
32.3°	52	220
78.64°	12	222

Tabla I. Características cristalográficas del MgO masivo.

Las películas delgadas de MgO crecidas por ETR sobre sustrato de Ryrex y de LiF de espesor de $\Delta e = 2000 \text{ \AA}$, sobre Pyrex y zafiro con $\Delta e = 3000 \text{ \AA}$ y las películas sobre Pyrex, cuarzo y tungsteno con $\Delta e = 5000 \text{ \AA}$ no presentaron ninguno de los picos característicos del MgO, por lo que podemos afirmar que hasta $\Delta e = 5000 \text{ \AA}$, por rayos X, las películas delgadas de MgO aparecen como amorfos. Sin embargo se han utilizado otras técnicas experimentales y se ha encontrado que las películas obtenidas por ETR aún a espesores inferiores a 5000 \AA son policristalinas [10, 11]. Por otro lado para espesores del orden de micras, la difracción de rayos X nos da picos bien definidos los cuales se reportan en la Tabla II.

Espesor	3 μm	5 μm	2 μm
Sustrato	Pyrex	Pyrex	Mo
(hkl)	(111)	(111)	(200),(22)y(111)
2	37.4°	37.4°y43.4°	37.2°,62.3°y42.9°
Tamaño de grano	678 \AA	698 \AA	610 \AA

Tabla II. Resultados extraídos de los espectros de rayos X para películas delgadas de MgO sobre diferentes sustratos.

El espectro de difracción de rayos X de una película de MgO crecida sobre un sustrato de Molibdeno, por ETR aparece en la Figura 3. Este espectro coincide con los espectros obtenidos sobre otros sustratos metálicos reportados en la ref. 1, y con espectros obtenidos por pulverización catódica reactiva sobre sustratos transparentes [10]. Pero el pico que identifica al plano (111) y que aparece frecuentemente por ETR, al parecer es absolutamente causado por el método de crecimiento [17].

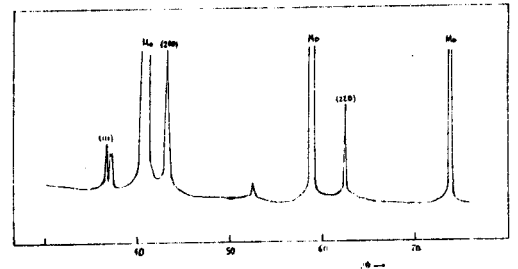


Fig. 3 Diagrama de rayos X para una película de MgO/Mo con $\Delta e = 2 \mu\text{m}$ y $T_s = 400^\circ\text{C}$.

III.b. Propiedades Ópticas. El cálculo de las cantidades que determinan las características de las películas delgadas como son: el índice de refracción (n), el coeficiente de extinción (k), así como el gap óptico se hace a partir del análisis de los espectros de reflexión y transmisión obtenidos por un espectrofotómetro Beckman. El tratamiento de datos generalmente se hace por métodos iterativos [12, 13, 14, 15]. Nosotros adoptamos el método de Swanepoel para dicho cálculo. Las figuras 4a y 4b, muestran el espectro de transmisión y reflexión de películas de MgO sobre sustratos transparentes, sobre un sustrato de tungsteno respectivamente.

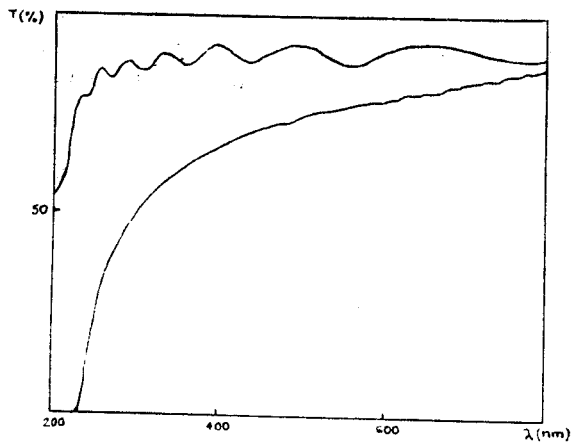


Fig. 4a. Curva de transmisión de MgO/cuarzo a $\Delta e = 5000 \text{ \AA}$ y $T_s = 600^\circ\text{C}$ (superior), y de MgO/cuarzo a $\Delta e = 5 \mu\text{m}$ y $T_s = 100^\circ\text{C}$ (inferior) en función de la longitud de onda (λ).

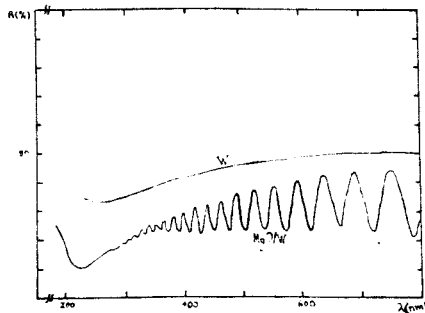


Fig. 4b. Curva de reflexión de W (superior) y de MgO/W con $\Delta e = 2 \mu\text{m}$ y $T_s = 400^\circ\text{C}$.

La figura 5a, 5b y 5c muestran los resultados para el índice de refracción (n), el coeficiente de absorción ($k = 4\pi k/\lambda$), en función de la energía de la luz incidente.

El cálculo del gap óptico se realiza a partir de la teoría de Davis y Mott [16] de las transiciones entre estados localizados de la banda de valencia hacia la banda de conducción ó viceversa. Para semiconductores amorfos, los resultados generales muestran que las películas crecidas por ETR tienen un gap óptico entre 4 y 5 eV. Por ejemplo la película de MgO sobre un sustrato de cuarzo y de espesor $\Delta e = 5000 \text{ \AA}$ su gap óptico es de 4.5 eV. Este gap óptico es más alto que el obtenido para

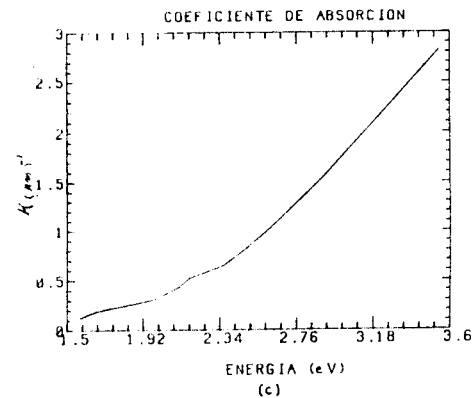
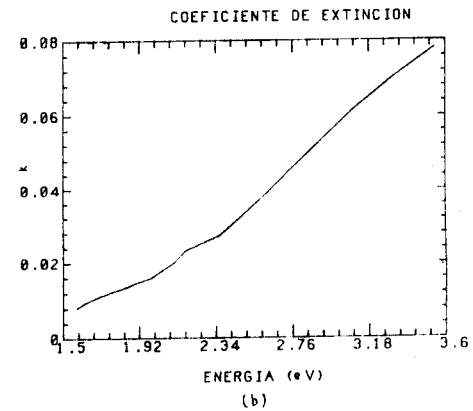
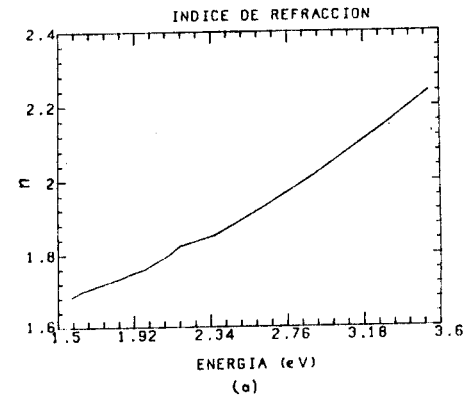


Fig. 5 a) Curva del índice de refracción (n),
b) Gráfico del coeficiente de extinción (k) y
c) Del coeficiente de absorción (K) en función de la energía incidente para una película de MgO/cuarzo con $\Delta e = 5 \mu\text{m}$.

películas crecidas por pulverización catódica reactiva cuyo gap óptico tiene valores entre 1.5 y 2 eV [10].

Para terminar esta sección es conveniente aclarar que el recocido o tratamiento térmico de las películas, (se introduce la muestra en un horno a temperatura T más elevada que la del medio ambiente T (100, 600°C) por períodos largos que en nuestro caso eran de 3 a 24 hrs.), daba como resultado un aumento en la intensidad del pico de rayos X y una mayor definición en las oscilaciones en el espectro de transmisión (reflexión). Esto nos permite decir que la relajación térmica beneficia la calidad de las películas delgadas de MgO crecidas por ETR.

Por último el estudio de las propiedades eléctricas de nuestras películas se hace por el método de cuatro puntos, usando en la mayoría de los casos un sustrato metálico, sin embargo las propiedades de transporte eléctrico ya no tienen una interpretación directa [10] y su discusión requiere de un espacio más grande [6, 20].

IV. CONCLUSIONES

La Evaporación Térmica Reactiva (ETR) es una técnica que se adapta bien para el crecimiento de películas de óxidos como el MgO, además dada la sencillez de su principio se puede optimizar. La técnica de rayos X no es una técnica confiable para determinar el grado de cristalinidad del MgO para películas muy delgadas, pues las películas parecen amorfas a espesores menores de 5000 Å. Para espesores de micras el plano de crecimiento preferente por ETR es el (111) sobre sustratos no metálicos. El gap óptico de las películas de MgO por ETR se encuentra entre 4 y 5 eV. El tratamiento térmico de las películas mejora su calidad.

RECONOCIMIENTO

Este trabajo fué apoyado por CONACyT, México y fué realizado en el Laboratorio de Física Aplicada del Centro de Electrónica de Montpellier. En este espacio los autores agradecen a la Srita. E. García Ll. por su colaboración.

REFERENCIAS

1. P. Vuoristo, T. Mäntylä and P. Kettunen, J. Vac. Sci. Technol. A, 4, 2937 (1986).
2. K.I. Grais and A.M. Bastawros, Jap. J. Appl. Phys., 9, 2089 (1979).
3. M.O. Abdelfotch, Thin Sol. Films, 91, 191 (1985).
4. S.G. Mc Lean and W.W. Duley, J. Phys. Chem. Sol. 45, 223 (1984).
5. J.T. Dickinson, L.C. Jensen and M.R. McKay, J. Vac. Sci. Technol. A, 5, 1162 (1987).
6. T.H. Etsell and S.N. Flengas, Chem. Rev. 70, 339 (1970).
7. L. Young, Anodic Oxide Films, Academic Press, London NY 1961.
8. N. Laegreid and G.K. Weliner, J. Appl. Phys. 32, 365 (1969).
9. A. Boyer, E. Groubert and S. Rakotomiraho, in Proceeding of SCH International Colloquium on Plasmas and Sputtering France, 1985, p.135.
10. S. Rakotomiraho, These 3eme cycle, Montpellier France, 1984.
11. A. Kessaci, These Docteur Ingenieur, Montpellier France, 1985.
12. J.C. Manificier, J. gasiot and P. Filliard, J. Phys. E, 9, 1002 (1976).
13. O.S. Heares, Optical Properties of Thin Solid Film, Dorer Publication, NY 1965.
14. Swanepoel, J. Phys. E: Sci. Instrum. 16, 1214 (1983).
15. A.H. Clark, Polycrystalline and amorphous thin films and devices, Academic Press, NY 135 (1980).
16. E.A. Davis and N.F. Mott, Phil. Mag. 22, 179 (1979).
17. J.N. Herrera, DES, Montpellier France, 1987.
18. J.F. O'Hanlon, J. Vacuum Sci. Technol. 7, 330 (1970).
19. A.E. Feuersanger, Proc. I.E.E.E. 52, 1463 (1966).
20. R. Hill, Phil. Mag. 23, 59 (1971).