

## CARACTERIZACION DE MULTICAPAS AMORFAS DE W/C UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA RAMAN Y DIFRACCION DE RAYOS-X A BAJO ANGULO

Humberto H. García-Díaz\*, J. González-Hernández\*, A. Reyes-Mena\* y R. Asomoza†

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN. \*Depto. de Física. †Depto. de Ing. Eléctrica Apdo. Postal 14-740, 07000 México, D. F.

## RESUMEN

Multicapas de W/C preparadas sobre substratos de silicio cristalino mediante la técnica de erosión catódica, fueron estudiadas utilizando difracción de rayos-x y espectroscopía Raman. Con la primera técnica se analizó la regularidad en el período el cual se varió de 25 a 100Å. Con espectroscopía Raman se analizó la estructura de las capas de carbono en función del espesor. Se propone un modelo que permite el análisis de la intensidad Raman de estructuras periódicas de multicapas.

## I. INTRODUCCION

En los últimos quince años una nueva clase de estructuras sintéticas, llamadas multicapas o superredes, han sido desarrolladas e investigadas intensamente (1-4). Estas estructuras están formadas por arreglos periódicos de películas ó capas ultradelgadas ( $\approx 50\text{Å}$ ) de materiales semiconductores diferentes ó por películas ultradelgadas ( $\approx 50\text{Å}$ ) sucesivas del mismo semiconductor con impurificaciones alternadas (tipo n, tipo p, tipo n, etc.). En particular las multicapas periódicas formadas por capas alternadas de tungsteno y carbono (a-W/a-C) amorfos han recibido un gran interés en los últimos cinco años (5-7). Estas multicapas amorfas tienen una destacada aplicación en la óptica de rayos-x. Recientemente se han fabricado multicapas que actúan como difractores eficientes de rayos-x en una región del espectro donde ningún otro elemento óptico es satisfactorio (8,9).

En la figura 1 se muestran las regiones en la longitud de onda y ángulo donde operan varios elementos ópticos para rayos-x. La región I, corresponde a reflexiones rasantes (no disipativas). La región II, a la difracción/reflexión asociada a las multicapas. La región III, a la difracción/reflexión asociada a materiales cristalinos y la región IV, a la difracción/reflexión asociada a la difracción cristalina de órdenes superiores de muy baja intensidad.

Estas estructuras son análogas a los filtros de interferencia utilizados en la región visible del espectro electromagnético y tienen importantes aplicaciones en el área de instrumentación de rayos-x.

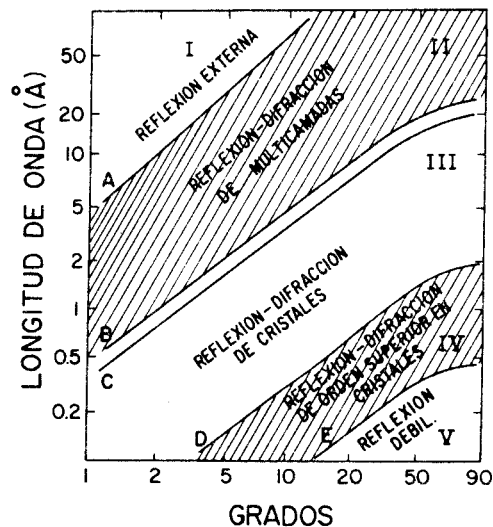


FIG. 1. Regiones en la longitud de onda y ángulo donde operan diversos elementos ópticos para rayos-x.

## II. EXPERIMENTAL

Las multicapas amorfas de (W/C) fueron preparadas por la técnica de erosión catódica de radio frecuencia en la Universidad de Brigham Young (E.E.U.U.). Todas las películas fueron depositadas sobre substratos de silicio cristalino. En el presente trabajo se estudiaron multicapas con varios períodos. Para facilitar el análisis se midieron

muestras en las que el espesor de la capa de tungsteno se mantuvo fija a 20Å y la capa de carbono fue variada en el rango de 5 a 80Å.

Para la caracterización de estas estructuras se utilizaron las técnicas de rayos-x, (10,11) espectroscopía Raman (10) y microscopía electrónica de transmisión (8). Para determinar el período real se utilizó un difractor de brazo vertical marca Siemens modelo D500. La radiación utilizada fue la  $K\alpha$  del cobre con una longitud de onda  $\lambda=1.54\text{Å}$ . El barrido angular se hizo entre 1 y 10 grados en la escala  $2\theta$ . Las mediciones se realizaron utilizando un espectrómetro marca Jobin-Ivon y la línea 4880Å de un laser de argón como fuente de excitación. En todos los casos se utilizó entre 300 y 400 mW en la línea de excitación. El estudio con microscopía electrónica de transmisión fue realizado en un aparato con resolución atómica, propiedad de la Universidad de Utah.

### III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En la figura 2 se ilustra una imagen de contraste electrónico, obtenida por microscopía electrónica de transmisión, para una multicapa formada por capas alternadas de tungsteno y carbono amorfo, con espesores de 30 y 25Å, respectivamente, lo que da un período de 55Å. Nótese que aunque la microscopía utilizada es de resolución atómica (obsérvese el sustrato de silicio) el análisis de la



FIG. 2. Imagen obtenida por microscopía electrónica de transmisión para multicapas de W/C.

estructura de las interfaces es difícil. Esta dificultad puede ser superada utilizando la espectroscopía Raman (10).

Con la técnica de rayos-x fue posible determinar la estructura de las capas individuales y la regularidad en la periodicidad, ya que la difracción de rayos-x ocurre tanto para la red atómica como para la estructura de la superred; en ambos casos se satisface la ley de Bragg  $n\lambda=2d\text{sen}\theta$ , donde  $n$  es el orden de la reflexión,  $\lambda$  la longitud de onda,  $\theta$  el ángulo de máxima reflexión y  $d$  el período de la red o de la superred. En la figura 3, se muestra un patrón de difracción a bajo ángulo para una multicapa con un período nominal de 30Å. En el espectro se observan los picos de difracción correspondientes a  $n=1,2,3$ . Utilizando la ecuación de Bragg se calcula un período de 29.5Å.

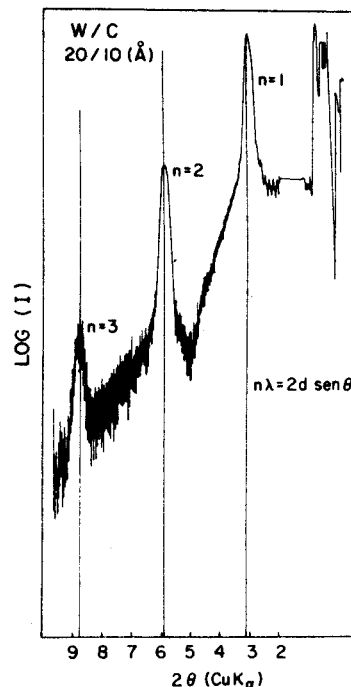


FIG. 3. Patrón de difracción a bajo ángulo para una multicapa con un período nominal de 30Å.

En la figura 4 se muestran los espectros Raman para las multicapas donde el espesor de las capas de tungsteno y carbono tuvieron los siguientes valores 20/10, 20/20, 20/40, 20/80. En los espectros pueden notarse varias características interesantes. El pico Raman de las cuatro muestras analizadas provienen de las capas de carbono y es cualitativamente semejante al observado en películas de carbono de mayor espesor (12). Además, la intensidad Raman integrada de estos picos aumenta varios órdenes de magnitud conforme se aumenta el espesor de la capa de carbono. Esto se explicará considerando un modelo teórico que se a-

plica a los espectros Raman, en el cual se integra la dispersión de todas las capas de carbono iluminadas (ver siguiente sección).

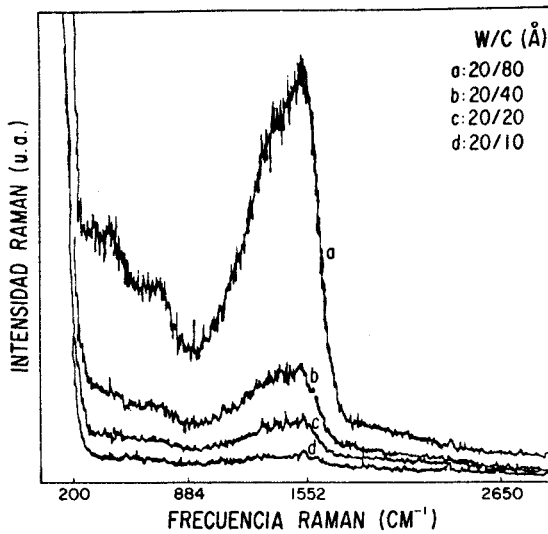


FIG. 4. Espectro Raman para multicapas W/C: 20/10, 20/20, 20/40 y 20/80.

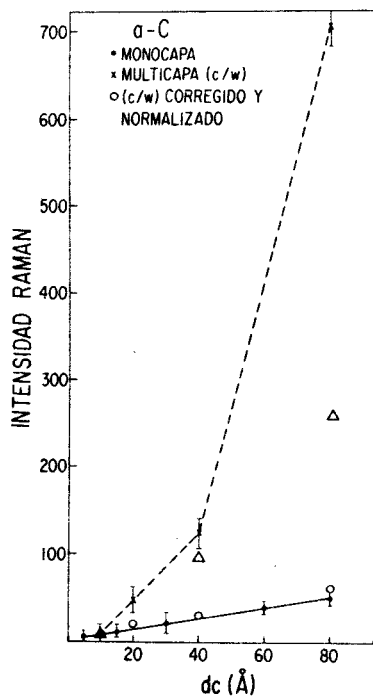


FIG. 5. Intensidad Raman versus el espesor  $d_c$  para monocapas de carbono y multicapas W/C.

Como puede apreciarse en la figura 5, la intensidad Raman  $I_R$  no tiene un comportamiento lineal con el espesor de la capa de carbono  $d_c$ , sin embargo, considerando el volumen total de carbono iluminado y la absorción de la radiación en ambas capas, obtenemos que la relación  $I_R$  (corregida) vs  $d_c$  tiene un comportamiento lineal, por lo que hace suponer que el elemento carbono es el responsable de la formación y estructura de los picos así como su intensidad.

#### IV. MODELO MATEMATICO PARA LA INTENSIDAD RAMAN EN ESTRUCTURAS DE MULTICAPAS.

El propósito de esta sección es la de desarrollar un modelo que explique la intensidad de la señal Raman que proviene de una estructura de multicapas. Para esto es necesario tomar en cuenta las siguientes condiciones.

- 1) Se conoce que la estructura está formada por capas.
- 2) Los cambios en la composición de los materiales, debe de producir cambios en el espectro Raman.
- 3) La absorción de la radiación es tal que todas las capas contribuyen al espectro Raman.
- 4) Los efectos ópticos de interferencia pueden ser despreciados.

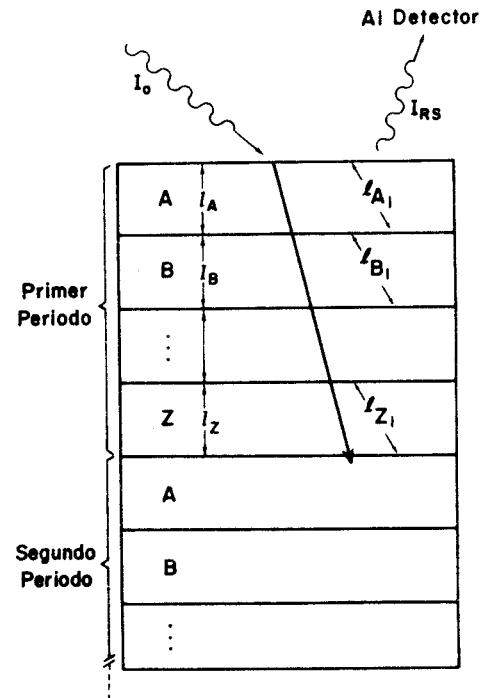


FIG. 6. Representación esquemática de la estructura de una multicapa con Z capas periódicas.

Consideremos una superred de Z capas periódicas, tal como se muestra en la figura 6, los espesores de las capas individuales se denotan por 1A, 1B, 1C, ..., 1Z, y los coeficientes de absorción para la longitud de onda utilizada como excitación por  $\alpha_A, \alpha_B, \dots, \alpha_Z$ .

Sea  $I(x) = I_0 \exp(-\alpha_A x)$  la intensidad de la excitación a una profundidad x en la primera capa, así, la intensidad Raman  $dI_R$  proveniente del elemento de volumen de altura dx, será dado por:

$$dI_R = \sigma_A I_0 \exp(-\alpha_A x) dx \quad (1)$$

Donde  $\sigma$  es la sección diferencial de dispersión Raman. Nótese que el factor  $\exp(-\alpha_A x)$  toma en cuenta la absorción del haz dispersado. Integrando (1)

$$I_{RA1} = \sigma_A I_0 (1 - \exp(-2\alpha_A 1A)) / 2\alpha_A \quad (2)$$

Obtenemos la intensidad Raman de la primera capa A. Para la primera capa tipo B se obtiene una expresión similar:

$$I_{RB1} = \sigma_B I_0 \exp(-\alpha_A 1A) (1 - \exp(-2\alpha_B 1B)) / 2\alpha_B \quad (3)$$

Para la segunda capa tipo A se tiene:

$$I_{RA2} = S^2 I_{RA1}$$

$$\text{Donde: } S = \exp(-\alpha_A 1A - \alpha_B 1B - \dots - \alpha_Z 1Z) \quad (4)$$

Por lo que la intensidad Raman debida a todas las capas del material A será dado por la siguiente expresión:

$$I_{TA} = I_0 \sigma_A [1 - \exp(-2\alpha_A 1A)] / [2\alpha_A (1 - S^2)] \quad (5)$$

Similarmen te para las capas B se obtiene.

$$I_{TB} = I_0 \sigma_B \exp(-2\alpha_A 1A) * [1 - \exp(-2\alpha_B 1B)] / [2\alpha_B (1 - S^2)] \quad (6)$$

## V. CONCLUSIONES

Como fue mostrado anteriormente, la difracción de rayos-x a bajo ángulo permite la determinación de estructuras de multicapas periódicas. En las estructuras (W/C) analizadas en el presente trabajo, esta técnica muestra picos de difracción correspondientes a varios órdenes de difracción de acuerdo a la ley de Bragg. De la posición de los picos de difracción se obtuvo el valor correspondiente del período, el cual está en buena concordancia con el período nominal.

La espectroscopía Raman nos indica que las capas de carbono se encuentran en estado amorfo, y que la intensidad de la señal tiene un aumento superlineal con el aumento en el espesor de la capa de carbono. Este aumento ha sido entendido considerando no sólo el cambio en el índice de refracción del medio efec-

tivo, sino también el aumento de la cantidad de carbono iluminado. En el modelo matemático propuesto se toma también en cuenta la absorción de ambos materiales, tungsteno y carbono. Una vez hechas las correcciones mencionadas, se encuentra que la intensidad Raman varía linealmente con la cantidad de carbono iluminado. Esto último ha sido confirmado midiendo monocapas de carbono amorfo con espesores que varían de 5 a 80Å.

## AGRADECIMIENTOS

Deseamos manifestar nuestro reconocimiento a la Universidad de Brigham Young por la preparación de las muestras y a CONACyT por el apoyo brindado.

## REFERENCIAS

1. L. Esaki and R. Tsu, IBM J. Res. Dev., 14, 61-65 (1970).
2. R. Tsu and L. Esaki, Appl. Phys. Lett., 22, 562 (1973).
3. T. Ando, A.B. Fowler and F. Stern, Rev. Mod. Phys., 54, 437 (1982).
4. N. Holonyak, Jr., Sov. Phys. Semicond., 19, 943 (1985).
5. R. Tsu and G. Döhler, Phys. Rev. B., 12, 680 (1975).
6. J.H. Underwood and T.W. Barbee, Jr., Appl. Optics, 20, 307 (1981).
7. B. Abeles, P.D. Persan, H.S. Stasiewski and W. Landford, J. of Non-Cryst. Sol., 77, 1065 (1985).
8. B. Abeles, T. Tiedje, K.S. Liang, H.W. Deckman and P.M. Eisenberger, Non-Cryst. Sol. 66, 351 (1984).
9. J. González-Hernández, D.D. Allred, O.V. Nguyen, D. Martin and D. Pawlik, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 56, 389 (1986).
10. D.D. Allred, J. González-Hernández, O.V. Nguyen, D. Martin and D. Pawlik, J. Mat. Res. 1, 468 (1986).
11. J.L. Wood, et. al. SPIE, 563, 238 (1985)
12. A. Reyes-Mena, J. González-Hernández, R. Asomoza y B.S. Hao. A ser publicado en J. Vac. Sci. Technol. A. (mayo/junio 1990).