

CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y
EDUCACION SUPERIOR DE ENSENADA

"CUANTIFICACION DE HIDROGENO EN α -Si:H
MEDIANTE LA ESPECTROSCOPIA AUGER
EXCITADA CON Ar^+ "

T E S I S
MAESTRIA EN CIENCIAS

Gustavo Alonso Hirata Flores

RESUMEN de la tesis de GUSTAVO ALONSO HIRATA FLORES presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS en FISICA APLICADA con opción en FISICA DE MATERIALES. Ensenada, Baja California, México, Marzo de 1988.

" CUANTIFICACION DE HIDROGENO EN a-Si:H
MEDIANTE LA ESPECTROSCOPIA AUGER
EXCITADA CON Ar⁺ "

Resumen aprobado



Dr. Mario H. Farías Sánchez
Director de Tesis

La Espectroscopía de Electrones Auger Inducida con Iones de Gases Nobles (IAES) es una técnica para el análisis de superficies, que se ha empezado a utilizar en la última década. En la mayoría de los trabajos reportados hasta ahora acerca de esta nueva espectroscopía, se describen aspectos experimentales que explican la información que se obtiene de los espectros Auger inducidos con iones.

En este trabajo se analiza la relación P_A/P_S de los picos atómico (P_A) y del sólido (P_S) en espectros IAES, como función del contenido de hidrógeno en diversas películas

de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H). Las películas fueron crecidas mediante la técnica de Desintegración Catódica Reactiva (Reactive Cathode Sputtering) en un atmósfera de Ar-H₂ variando la presión de hidrógeno (P_H). Se analizan también mediante IAES muestras de silio cristalino (110) y silicio cristalino (100) implantado con iones de silicio.

Los resultados obtenidos muestran notables variaciones en P_A/P_S para las películas con concentraciones de hidrógeno en el intervalo 8-20% atómico, que son las concentraciones utilizadas en la construcción de dispositivos tecnológicos. Se presentan gráficas de la relación P_A/P_S como función de la presión parcial de hidrógeno que se utilizó durante el crecimiento de las películas. Dichas gráficas exhiben un comportamiento exponencial parecido al que se obtiene por espectroscopía infra-roja para películas crecidas con la misma técnica. Finalmente se muestran dos gráficas de P_A/P_S como función de la concentración de hidrógeno en las películas, exhibiendo un comportamiento lineal con una incertidumbre de aproximadamente 2% atómico.

Podemos concluir que la Espectroscopía Inducida con Iones de Ar⁺, es hasta ahora una técnica semicuantitativa sensible a la superficie de sólidos y con mejor resolución lateral y en profundidad que otras comunmente utilizadas.

CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA
Y DE EDUCACION SUPERIOR
DE ENSENADA

DIVISION DE FISICA APLICADA

CUANTIFICACION DE HIDROGENO EN a-Si:H
MEDIANTE LA ESPECTROSCOPIA AUGER
EXCITADA CON Ar⁺

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos
necesarios para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS
presenta:

GUSTAVO ALONSO HIRATA FLORES

Ensenada, B. C. , Marzo de 1988

TESIS PRESENTADA PARA SU DEFENSA POR:



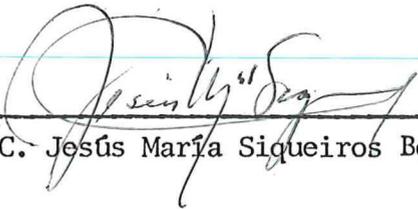
Dr. Mario Humberto Farías Sánchez, Director del Comité



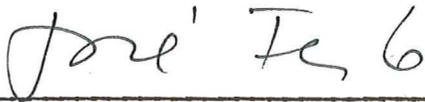
Dr. Leonel Susano Cota Araiza, Miembro del Comité



Dr. Donald Homero Galván Martínez, Miembro del Comité



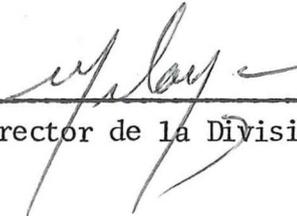
M.C. Jesús María Siqueiros Beltrones, Miembro del Comité



Dr. José Frez Cárdenas, Miembro del Comité



M.C. Manuel Yamada Shinoda, Jefe del Departamento de Optica



Dr. Martín Luis Celaya Barragán, Director de la División de Física Aplicada



M.C. Cuauhtémoc Nava Button, Director Académico

Tesis presentada en Marzo 25, 1988

DEDICATORIAS

A mis padres con cariño y respeto

A Martha Lorena con amor

A mis hermanos

A mis sobrinos

A todos mis familiares

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Mario H. Farías Sánchez por su apoyo constante en la realización de esta tesis, por las valiosas explicaciones en la interpretación de resultados, por ser un excelente asesor.

Al Dr. Leonel S. Cota Araiza por su importante colaboración en el desarrollo de este trabajo, por el apoyo que siempre me ha brindado en mis estudios, por sus observaciones y sugerencias en la presentación de la tesis.

Al Dr. Donald H. Galván Martínez por su valiosa ayuda en la discusión de los resultados, por ser a la vez un gran maestro y amigo.

Al M.C. Jesús M. Siqueiros por la confianza y apoyo que siempre me brindó a lo largo de mis estudios de licenciatura y posgrado, por los conocimientos adquiridos de él a través de sus cursos.

Al Dr. José Frez Cárdenas por su valiosa y desinteresada ayuda para la conclusión de este trabajo.

De manera especial a Martha Lorena por el excelente y detallado trabajo de mecanografía y por su cálida compañía.

Al Instituto de Física (UNAM) Laboratorio de Ensenada y al CICESE por las oportunidades de superación que me brindaron.

A todos mis maestros y compañeros que con su ayuda hicieron posible esta tesis.

A todos, mi más sincero agradecimiento.

C O N T E N I D O

	Página	
I	INTRODUCCION	1
II	ANTECEDENTES GENERALES	6
	II.1 Espectroscopía de Electrones Auger (Auger Electron Spectroscopy, AES)	6
	II.2 Microscopía Electrónica de Barrido (Sanning Electron Microscopy, SEM)	12
III	ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER INDUCIDOS CON IONES (ION INDUCED AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY, IAES).	14
IV	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	24
	IV.1 Preparación de las muestras	24
	IV.2 Análisis Auger de las muestras	26
V	RESULTADOS Y DISCUSION	29
VI	CONCLUSIONES	49
	LITERATURA CITADA	51
	APENDICE	53

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1.a	Diagrama esquemático de varios procesos de desexcitación. La transición Auger KL_1L_1 corresponde un hueco inicial K, el cual es ocupado con un electrón L_1 y simultáneamente otro electrón L_1 es expulsado al vacío. La transición Auger $L_1M_1M_1$ es el proceso correspondiente a una vacancia inicial 2s. La transición Coster-Kronig $L_1L_2M_1$ contiene un hueco inicial L_1 , el cual es ocupado con un electrón del mismo nivel (pero diferente subnivel L) (Feldman, 1986).	8
1.b	Esquema de los procesos de desexcitación Auger $KL_1L_{2,3}$ y $L_{2,3}V_1V_2$. Las energías de amarre se indican a la izquierda. La energía del electrón Auger en el proceso $KL_1L_{2,3}$ es aproximadamente de 1591 eV y el electrón Auger $L_{2,3}V_1V_2$ tiene una energía de aproximadamente 90 eV. (Feldman, 1986)	10
2	Diagrama esquemático del microscopio de Barrido Auger SAM-SEM, Modelo PHI-595. (Palmberg et al, 1976).	11
3.a	Espectro Auger inducido con electrones de 2 KeV de energía sobre una muestra de Mg. (Grant et al, 1975).	16
3.b	Espectro Auger inducido con iones de argón de 3 keV de energía sobre una muestra de Mg. (Grant et al, 1975).	16
4.a	Espectro Auger inducido con electrones de 2 KeV de energía sobre una muestra de Si. (Grant et al, 1975).	19
4.b	Espectro Auger inducido con iones de argón de 3 keV de energía sobre una muestra de Si (Grant et al, 1975).	19
5.a	Diagrama esquemático de la posición del cañón de iones de argón en el espectrómetro SAM-SEM. El cañón de iones de argón forma un ángulo de 15° con respecto al plano Y-X.	28

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura		Página
5.b	Corte transversal perpendicular al eje de simetría del CMA. El cañón de iones de argón forma un ángulo de 30° con respecto al plano Y-Z.	28
6	Espectros Auger Representativos de todas las muestras (I-VIII) tomados con un haz de electrones de 3 keV y 50 nA, (a) De la superficie original. (b) Después de erosionar los contaminantes (C,O) de la superficie.	30
7	Perfil de profundidad mostrando como desaparecen los contaminantes C y O de la superficie de las muestras mediante bombardeo con Ar ⁺ durante 2 minutos.	32
8	Espectros IAES correspondientes a las muestras I,II y III tomados con iones de argón de 2 keV de energía.	33
9	Espectros IAES correspondientes a las muestras I,II y III tomados con iones de argón de 3 keV de energía.	34
10	Amplificación (horizontal y vertical) del pico Auger del Silicio (transición L VV obtenida de la figura 6.	36
11	Espectros IAES de las muestras IV-VIII (a-Si:H) con diferente concentración de hidrógeno tomados con iones de argón de 2 keV de energía.	37
12	Espectros IAES de las muestras IV-VII (a-Si:H) con diferente concentración de hidrógeno tomados con iones de argón de 3 keV de energía.	38
13	Gráfica de P _A /P _S de los espectros IAES de 2 keV (figura 11) como función de la presión (P _H). Los números romanos indican la muestra correspondiente.	40

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura		Página
14	Gráfica de P_A/P_S de los espectros IAES de 3 keV (Figura 12) como función de la presión de hidrógeno (P_H). Los números romanos indican la muestra correspondiente.	41
15	Gráfica de P_H vs. concentración de hidrógeno en películas de a-Si:H crecidas mediante la técnica de Desintegración Catódica Reactiva, obtenida de (Tiedje et al, 1981).	42
16	Gráfica de concentración de H vs. P_A/P_S correspondiente a espectros IAES de 2 keV.	43
17	Gráfica de concentración de H vs. P_A/P_S correspondiente a espectros IAES de 3 keV.	44
18	Diagrama esquemático mostrando las partes principales de un dispositivo de Desintegración Catódica Reactiva.	54

LISTA DE TABLAS

TABLA	Página
I. Lista de muestras estudiadas en este trabajo. Las películas delgadas (muestras III-VIII) se crecieron mediante la técnica de desintegración catódica reactiva con diferente presión de H.	25

CUANTIFICACION DE HIDROGENO EN a-Si:H MEDIANTE
LA ESPECTROSCOPIA AUGER EXCITADA CON Ar⁺

I. INTRODUCCION

La necesidad de encontrar nuevas fuentes de energía, ha sido un factor muy importante para el desarrollo de materiales fotovoltaicos. Los semiconductores cristalinos han tenido poca aplicación tecnológica por su alto costo de producción. Por otro lado, los semiconductores policristalinos no se han utilizado en gran escala por razones físicas, por ejemplo, son de baja eficiencia debido a que los centros de recombinación se localizan en las fronteras de grano. Una nueva posibilidad que apareció en la década pasada son los materiales amorfos, los cuales se producen con técnicas relativamente baratas y poseen propiedades eléctricas y ópticas superiores a las de los policristalinos, cuando se crecen apropiadamente.

Debido a la presencia de amarres sueltos (dangling bonds), los materiales amorfos se caracterizan por tener una alta densidad de estados electrónicos localizados en la brecha (gap). Dichos estados actúan como trampas dentro del material reduciendo la movilidad de portadores.

Uno de estos semiconductores es el silicio amorfo (a-Si) que al combinarlo con hidrógeno (a-Si:H) se obtiene una dismi-

nución en los estados de defecto del 1% a 10^{-5} % de átomos de silicio (Tiedje et al, 1981), lo cual permite impurificar el material de forma controlada aumentando la eficiencia del dispositivo.

Se tiene evidencia experimental de que al incorporar hidrógeno al a-Si se forman enlaces Si-H en la matriz del a-Si:H y muchas de las propiedades físicas (ópticas, electrónicas, magnéticas, etc.) son atribuidas a dichos enlaces (Pankove, 1984), sin embargo, no existen modelos teóricos que respalden estos resultados. Recientemente se ha determinado mediante espectroscopía infra-roja que para concentraciones de hidrógeno entre 10 y 20% atómico, se forman enlaces Si-H únicamente, y para concentraciones mayores a este rango se pueden formar moléculas SiH_2 y SiH_3 ; y para concentraciones muy grandes se logran formar enlaces poliméricos del tipo $((\text{Si-H}_2)_n)$. Por otro lado, mediante experimentos de Resonancia Magnética Nuclear (NMR) Cuántica (Gleason, 1986), se ha determinado una distribución inhomogénea de hidrógeno formando conglomerados microscópicos de 4 a 7 átomos. Una técnica más es la de reacciones nucleares (Picraus, 1977), la cual permite obtener perfiles de profundidad de hidrógeno en varios materiales. Los resultados obtenidos tanto por NMR Cuántica como por Espectroscopía Infra-roja y reacciones nucleares, proporcionan información no muy precisa en cuanto a la distribución del hidrógeno en el volumen o en la superficie del a-Si:H y no existe hasta ahora una técnica capaz

de medir diferencias en el contenido de hidrógeno en regiones pequeñas de este material. El desarrollo de una técnica de este tipo sería muy útil para caracterizar la homogeneidad del hidrógeno, sobre todo en la región cercana a la superficie del material, ya que esa es la región donde se genera el efecto fotovoltaico de una celda solar.

Recientemente se ha propuesto la posibilidad de analizar el contenido de hidrógeno en a-Si:H mediante la Espectroscopía de Electrones Auger inducidos con iones (IAES) de gases nobles de baja energía (2-5 keV) (Hiraki, 1979, 1980). Esta posibilidad no se podría llevar a cabo en el modo convencional Auger (generado con electrones), porque no existen excitaciones Auger de hidrógeno ni de helio.

En un espectro Auger generado con electrones con energías en el rango de KeV sobre una muestra de silicio (cristalino, a-Si, a-Si:H), aparece claramente un pico ancho (shoulder peak) en 92 eV que proviene de transiciones Auger generadas en el sólido. Pero cuando se utiliza como haz primario un cañón de iones (por ejemplo Ar^+), además de ese pico asociado al sólido (92 eV) aparece en el espectro Auger un segundo pico muy pronunciado en 88 eV. La aparición de este pico según varias investigaciones experimentales (Grant et al, 1975), se debe a transiciones Auger provenientes de átomos de silicio que se desprenden del sólido en un estado

excitado por el efecto de la erosión en "cascada" generada por el haz iónico y que se desexcitan en el vacío.

Esta nueva herramienta de análisis ha provocado muchas controversias que lentamente se han ido aclarando, pero algunas de ellas quedan por justificarse. Por ejemplo, se ha reportado en varias ocasiones que la relación entre los picos del sólido (P_S) y atómico (P_A) varía ya sea con el ángulo de incidencia o con la energía de los iones de Ar^+ , pero aún queda sin clarificarse la dependencia angular de los electrones Auger emitidos. Un resultado importante es que la relación P_S/P_A es función de la concentración del elemento aleante en aleaciones metálicas de silicio (AlSi, MgSi, AuSi, NiSi, etc.) (Hiraki et al, 1979), (Iwami et al, 1980). Solo existe un trabajo sobre experimentos IAES realizados en películas delgadas de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) en el cual se exhibe la correlación entre la intensidad del pico atómico y el contenido de hidrógeno.

Hasta esta fecha los resultados obtenidos en la espectroscopía de electrones Auger generados con iones (IAES), muestran que la técnica puede ser una herramienta nueva de análisis de superficies de materiales o simplemente puede dar información adicional a la que se obtiene de las demás técnicas. Esto es de gran importancia porque se conoce más acerca de las propiedades del material para su posible mejoramiento, y -

con esto los dispositivos que se construyan podrán ser más eficientes.

El objetivo de este trabajo, es detectar variaciones de la relación P_A/P_S en espectros Auger obtenidos con la técnica IAES sobre películas delgadas de a-Si:H. Dichas películas fueron crecidas mediante la técnica de desintegración catódica reactiva (en el apéndice I se explica el mecanismo de la técnica), con diferente presión de hidrógeno (P_H).

De los resultados obtenidos se tratará de relacionar de manera cuantitativa o semicuantitativa, la magnitud de la relación P_A/P_S como función del contenido de hidrógeno en las distintas películas de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H).

II. ANTECEDENTES

II.1. ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER (Auger Electron Spectroscopy, AES).

La espectroscopía de electrones Auger, es una técnica experimental de análisis de materiales sólidos que provee información de la constitución química de la superficie y en algunos casos, del estado de químico de los elementos. Además se tiene la posibilidad de analizar la topografía de la superficie tomando imágenes de barrido con electrones (Microscopía Electrónica de Barrido, SEM). Esta última se describe posteriormente a esta sección.

El experimento consiste en excitar los átomos de la superficie de la muestra con un haz de electrones energéticos (KeV), posteriormente a lo cual se da un proceso natural de desexcitación transfiriendo electrones entre niveles de energía. Como producto de esta promoción, se emiten electrones secundarios con energía característica del átomo donde ocurrió la transición. Si se analiza la función de distribución (espectro) de estos electrones, se pueden apreciar pequeños picos localizados en diferentes posiciones energéticas, que nos pueden indicar de que elemento químico se trata.

Estos electrones secundarios surgen de una transición no radia-

tiva conocida como proceso Auger. En este proceso el átomo queda en un estado final de dos vacancias (huecos electrónicos) en un mismo nivel o subnivel. Si las vacancias ocurren en niveles diferentes, la transición se refiere a una transición tipo Coster Kronig (Feldman, 1986).

Para clarificar lo anterior, utilizaremos el esquema que se muestra en la figura 1.a. Si una vacancia ocurre en el nivel K (inducida con el cañón de electrones), el átomo busca un estado de mínima energía bajando un electrón del subnivel L a ocupar ese hueco. La energía que se libera en la transición es capturada por otro electrón del mismo subnivel (podría ser uno de otro de los subniveles). Entonces este electrón se emite del átomo con una energía cinética final dada por $E_K - E_{L_1} - E_{L_1}$. El proceso descrito es llamado transición Auger KLL en términos generales, y más específicamente se denota como KL_1L_1 .

Si ahora la vacancia inicial ocurre en el nivel L pueden ocurrir transiciones Auger, en la cual un electrón del nivel M_1 pasa a ocupar el hueco, transfiriendo la energía a otro electrón del mismo nivel. Ahora el electrón emitido proviene de una transición Auger $L_1M_1M_1$. Debido a que las interacciones electrón-electrón son muy fuertes entre electrones cuyos orbitales están muy cercanos, las transiciones más probables son del tipo KLL y LMM. Para transiciones Coster-Kronig

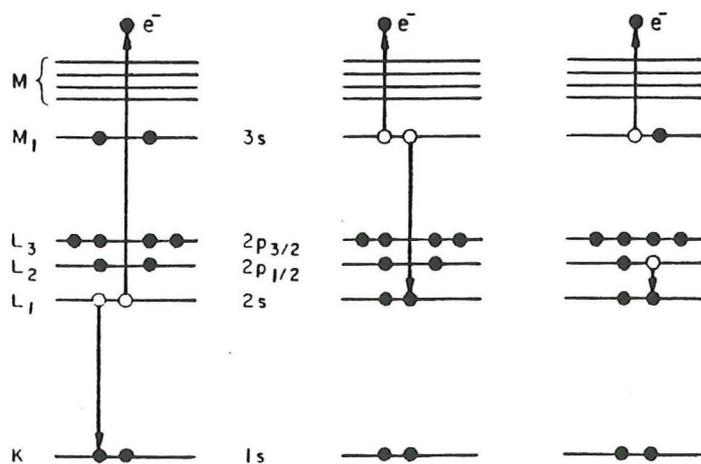


Figura 1.a Diagrama esquemático de varios procesos de desexcitación. La transición Auger KL_1L_1 corresponde un hueco inicial K, el cual es ocupado con un electrón L_1 y simultáneamente otro electrón L_1 es expulsado al vacío. La transición Auger $L_1M_1M_1$ es el proceso correspondiente a una vacancia inicial $2s$. La transición Coster-Kronig $L_1L_2M_1$ contiene un hueco inicial L_1 , el cual es ocupado con un electrón del mismo nivel (pero diferente subnivel L) (Feldman, 1986).

las vacancias son ocupadas por electrones que provienen de diferentes niveles, es decir LLM.

En la figura 1.b se muestra un diagrama de las transiciones de desexcitación Auger $KL_1L_{2,3}$ y $L_{2,3}V_1V_2$ (o LVV) del silicio, que corresponden respectivamente a 1591 eV y 90 eV. En la figura V_1 y V_2 están localizados en posiciones de máximos en la densidad de estados en la banda de valencia.

En el proceso Auger participan tres electrones, por lo tanto no ocurren estas transiciones en átomos de hidrógeno o de helio. Los picos Auger en el espectro de energía son característicos del átomo donde se originan debido a que cada elemento químico, tiene distribuidos sus electrones en niveles y subniveles de energía diferentes.

Un equipo diseñado para hacer análisis Auger, consiste básicamente de una cámara de ultra-alto vacío (UHV), un cañón de electrones, un analizador de energía, un detector de electrones y un cañón de iones de argón (ver figura 2).

Existe mucha literatura sobre la espectroscopía Auger, véase por ejemplo las referencias (Palmberg et al, 1976), (Gerhard and Koppers, 1982), (Feldman, 1986).

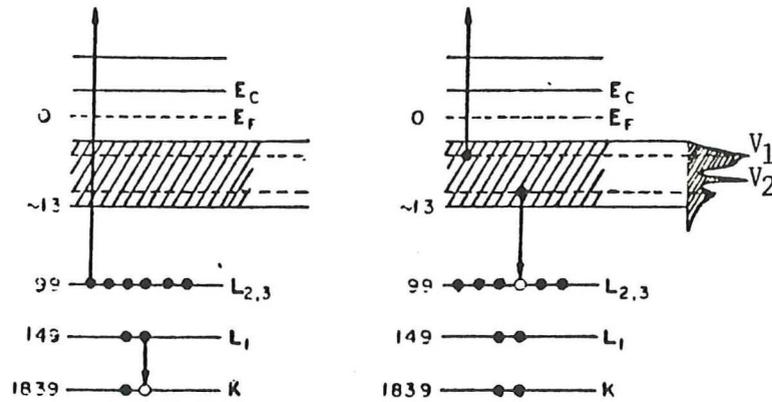


Figura 1.b Esquema de los procesos de desexcitación Auger $KL_1L_{2,3}$ y $L_{2,3}V_1V_2$. Las energías de amarre se indican a la izquierda. La energía del electrón Auger en el proceso $KL_1L_{2,3}$ es aproximadamente de 1591 eV y el electrón Auger $L_{2,3}V_1V_2$ tiene una energía de aproximadamente 90 eV. (Feldman, 1986).

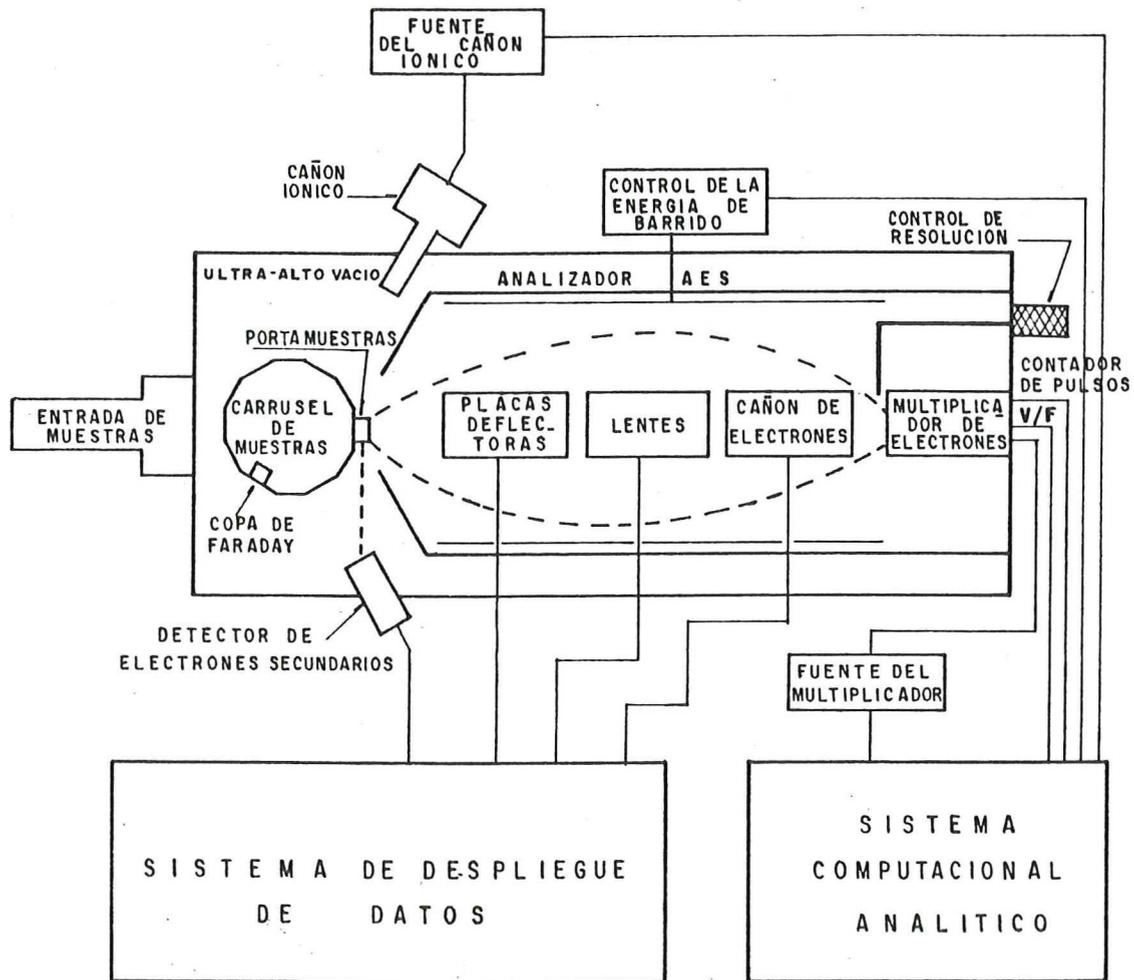


Figura 2. Diagrama esquemático del microscopio de Barrido Auger SAM-SEM, Modelo PHI-595. (Palmborg et al, 1976).

II.2. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.

La Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) es una técnica que se utiliza para obtener imágenes (micrografías) de la superficie de las muestras que se analizan (Gerhard et al, 1982) con alta claridad y profundidad de campo, es decir con alta resolución espacial.

Mediante esta técnica se obtienen imágenes ya sea de electrones secundarios o de corriente absorbida. Para el caso de una imagen de electrones secundarios, el procedimiento consiste en barrer (scanning) la superficie con el cañón de electrones y a la vez coleccionar los electrones secundarios de baja energía (< 50 eV) que se emiten por la excitación del haz electrónico. Para lograr una imagen de corriente absorbida, el procedimiento consiste en medir la corriente que circula a través de la muestra en cada punto donde incide el haz de electrones. En los dos casos, las imágenes obtenidas ya sea de electrones emitidos o absorbidos, se observan directamente sobre un monitor. La máxima resolución que se puede lograr la determina el diámetro mínimo del haz de electrones (0.05 micras en nuestro caso).

Cuando el material es de alta resistividad es necesario recubrir la superficie con una capa de material conductor para aterrizarlo y así evitar que se cargue electrostática-

mente la superficie. Algunas veces esto se puede evitar disminuyendo la intensidad de la corriente del cañón de electrones.

Una ventaja de esta técnica es que permite identificar directamente de las imágenes, regiones específicas de las muestras, para su posterior análisis químico con espectroscopía Auger (Zelaya et al, 1988). Otra ventaja es que se pueden observar las condiciones topográficas a lo largo de la superficie del material, ya que es necesario en algunos casos cuantificar la homogeneidad o heterogeneidad de algunos materiales, principalmente de películas delgadas policristalinas (Zelaya et al, 1987).

III. ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER INDUCIDOS CON IONES (Ion Induced Auger Electron Spectroscopy, IAES).

La espectroscopía de electrones Auger inducidos con Iones (IAES) es una técnica que surgió a raíz de analizar los espectros de energía de electrones Auger generados al incidir un haz de iones sobre la superficie de la muestra. Dichos espectros presentan rasgos diferentes que los obtenidos con un haz de electrones. En cierta manera esta técnica es una modificación de la espectroscopía Auger convencional (excitada con electrones), debido a que el objetivo de análisis es el mismo, solo que ahora el haz primario contiene iones en vez de electrones. Esto implica una ventaja, ya que todos los espectrómetros Auger cuentan con un cañón de argón, que se utiliza para erosionar los contaminantes de la superficie de la muestra y se puede utilizar para este propósito.

Desde la década pasada, esta técnica ha tenido uso práctico en el análisis de materiales. Por ejemplo, en 1973 se publicaron algunos espectros Auger excitados con iones de argón (IAES) obtenidos de metales de bajo número atómico (Al, Si, Mg, etc.), que al compararlos con espectros inducidos con electrones se notaban diferencias que podrían ser interesantes. Esto llamó la atención de algunos investigadores para analizar en detalle la técnica.

Después, en 1975, Grant et al repitieron detalladamente estos experimentos en un cristal de silicio y en láminas de magnesio y aluminio de alta pureza, utilizando un haz de iones de 3 keV.

Su primer resultado fue que la señal Auger aumentaba a medida que la energía de los iones se incrementaba, y que para una energía dada la intensidad de los picos del espectro disminuía cuando el número atómico del átomo en la muestra era mayor.

Aspectos más importantes que surgieron de las mediciones de este trabajo, se describen a continuación. En el espectro Auger (inducido con electrones) del magnesio que se muestra en la figura 3.a, aparece un pico principal en 46 eV, debido a transiciones Auger $L_{2,3}VV$, donde V indica electrones en la banda de conducción del magnesio. A menores energías se pueden notar los picos a, b y c, los cuales se deben a pérdidas de segundo orden de plasmones de volumen de algunos electrones Auger $L_{2,3}VV$, a pérdidas de primer orden de plasmones de volumen, y a una transición $L_1L_{2,3}V$ tipo Coster-Kronig, respectivamente. A la derecha aparece el pico e que se debe a transiciones Auger $L_{2,3}VV$, pero con un estado inicial doblemente ionizado. En la figura 3.b se muestra el espectro IAES del magnesio producido con iones de argón de 3 keV. En esta gráfica el pico Auger principal aparece

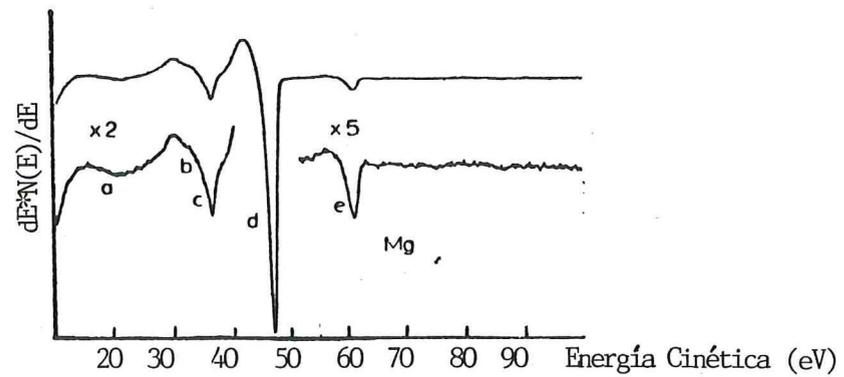


Figura 3.a Espectro Auger inducido con electrones de 2 keV de energía sobre una muestra de Mg. (Grant et al, 1975).

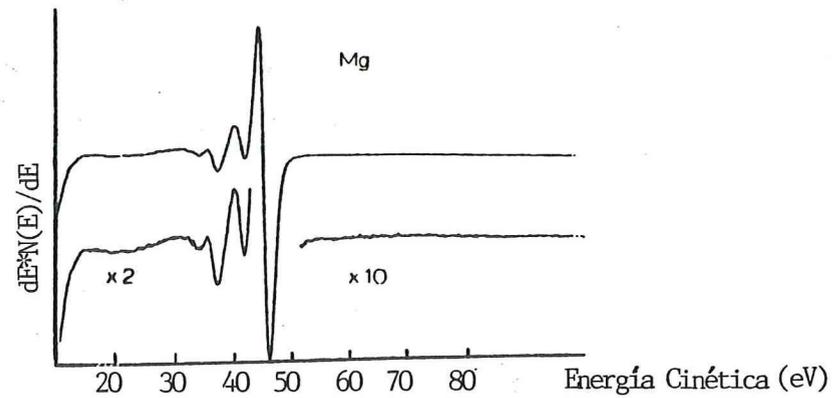


Figura 3.b Espectro Auger inducido con iones de argón de 3 keV de energía sobre una muestra de Mg. (Grant et al, 1975).

más simétrico y angosto que el obtenido por bombardeo de electrones; esto se debe a que ahora ocurren transiciones Auger de orbitales M más atómicos (atomic-like) y en el otro caso (figura 3.a) las transiciones provienen de la banda M del volumen (bulk-like). Es decir, ahora por el bombardeo de argón los átomos de Mg se desprenden ionizados de la superficie y se desexcitan en el vacío, produciendo transiciones Auger atómicas. Si se supone que la velocidad promedio con que son expulsados los átomos y moléculas como resultado de la erosión en el Mg por el bombardeo de Ar^+ de 3keV es de 1×10^{-4} m/s (Stuart et al, 1969), y la razón de la transición Auger es de 1.1×10^{-12} seg^{-1} de duración (McGuire, 1971) los átomos de magnesio excitados estarán a una distancia de 1×10^{-8} m de la superficie cuando emitan los electrones Auger $L_{2,3}$ MM. Debido a esto, uno puede esperar que el espectro Auger muestre características asociadas a un estado atómico.

Por otro lado, bajo el bombardeo de electrones la ionización en el nivel electrónico L del magnesio, ocurre a través de excitación coulombiana. Estudios de colisiones ion-átomo muestran que la ionización de niveles internos ocurren a través de un mecanismo de promoción de electrones. Durante la colisión se forma una cuasimolécula y los electrones internos se promueven a través de orbitales moleculares. Si la distancia de aproximación mínima es suficientemente peque-

ña, tales electrones promovidos de niveles internos ocuparán orbitales moleculares externos desocupados, formados por las vacancias externas de los átomos de Ar^+ . Después de la colisión, pueden quedar huecos electrónicos en los niveles internos (originalmente promovidos) de los átomos de la muestra.

Si uno aplica este mecanismo al caso de la interacción ion-sólido, por ejemplo (Ar)-(Mg), como la ionización ocurre en los niveles L del magnesio, es posible esperar entonces que los espectros IAES consistan principalmente de una combinación de transiciones Auger (tipo atómico) $L_{2,3}^{MM}$ y de transiciones Auger $L_{2,3}^{VV}$ (del volumen) del magnesio excitado en el sólido.

En ese mismo reporte se analiza el espectro IAES del silicio cristalino, el cual se obtiene con mayor dificultad que el del magnesio, ya que la señal Auger es de menor intensidad por tener un número atómico mayor. Para este análisis nos referimos al espectro inducido con electrones (figura 4.a) y al generado con iones de argón (figura 4.b). En la figura 4.a se observa el pico principal c, debido a transiciones Auger $L_{2,3}^{VV}$, el pico b asociado a pérdidas por plasmones de primer orden, el a que corresponde a transiciones Coster-Kronig $L_1L_{2,3}^V$, el d que se refiere a un estado inicial de doble ionización en el nivel L. En este caso,

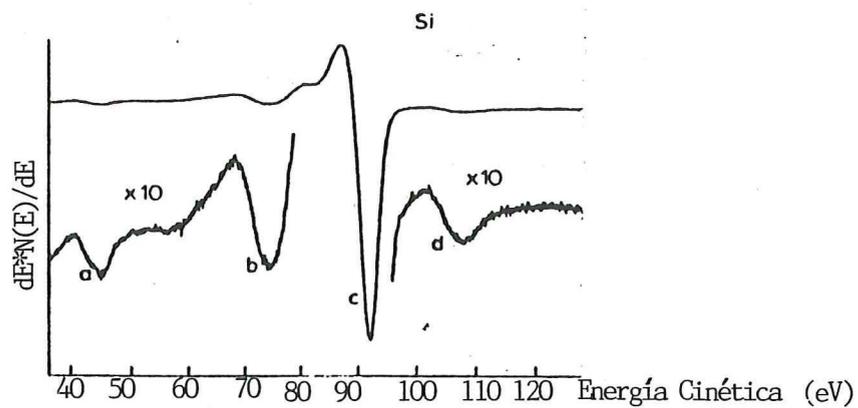


Figura 4.a Espectro Auger inducido con electrones de 2 keV de energía sobre una muestra de Si. (Grant et al, 1975).

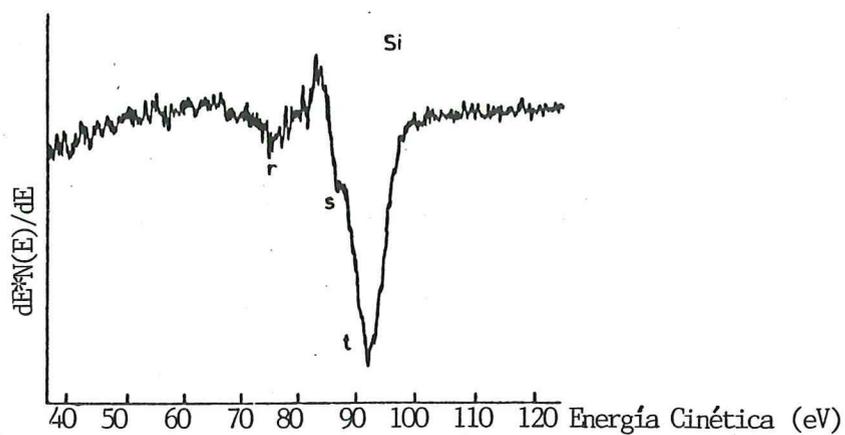


Figura 4.b Espectro Auger inducido con iones de argón de 3 keV de energía sobre una muestra de Si (Grant et al, 1975).

es más difícil asignarle transiciones al espectro IAES, pero si se compara con el del magnesio, otra vez aparece una simetría (menos clara) del pico del volumen $L_{2,3}^{VV}$ y empieza a definirse el pico atómico $L_{2,3}^{MM}$. Se observa también el pico r correspondiente a pérdidas de plasmones de primer orden.

El trabajo descrito anteriormente, es el más aceptado para la explicación de los espectros IAES en función de los picos atómico y del volumen.

Poco después, Hiraki et al (Hiraki et al, 1979, 1980) realizan varios experimentos IAES en diferentes compuestos de silicio mezclado con diferentes elementos (Au,Cu,Pd,Ni, C e H) con el propósito de detectar cambios en la relación de los picos atómico y del volumen como función de la concentración del elemento mezclado con el silicio. Sus resultados mostraron varios detalles importantes. Uno es que la concentración del elemento acompañante, realmente afecta la intensidad del pico atómico, el cual aparece siempre en 88 eV independientemente del elemento mezclado con el silicio. En el caso del hidrógeno no se observaron cambios importantes, sin embargo ellos proponen a esta técnica como una posibilidad para cuantificar hidrógeno en la superficie de películas delgadas de silicio amorfo hidrogenado. Otro resultado es que la relación de los picos varía con el ángulo de incidencia de los iones.

En ese mismo año, aparece un trabajo donde se reporta que la técnica IAES no ofrece mayores ventajas que la que ofrece AES o SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), pero no se le dio mucha importancia (Thomas et al, 1980).

Después, en 1983, Andreadis et al desarrollan un programa de computación con el objeto de simular el experimento IAES y se compara con resultados obtenidos de muestras de silicio y aluminio. Sus cálculos muestran que: a) una buena porción de la emisión Auger ocurre fuera del sólido, b) la distribución espacial de la emisión Auger en el sólido es diferente que la del tipo atómico, y c) la emisión de electrones tipo atómico y del volumen es muy sensible al ángulo de incidencia de los iones sobre la muestra.

En 1984, Thomas realiza otra serie de experimentos sobre Mg, Al y Si utilizando iones de Ne^+ y Ar^+ de mediana y alta energía (20-200 keV), con el fin de entender el mecanismo de producción de los electrones Auger bajo el haz de iones. Su conclusión es que las contribuciones más importantes se deben a átomos neutros erosionados con una sola vacancia. Las energías y configuraciones electrónicas son: $\text{Mg}^0 2p^5 3s^2 3p^3$ (50.6 eV) $\text{Al}^0 2p^5 3s^2 3p^2$ (73.8 eV) y $\text{Si}^0 2p^5 3s^2 3p^3$ (101.1 eV). Estos son estados donde un electrón ha sido removido del nivel L pero un electrón se ha pasado al nivel 3p para mantener la neutralidad.

En ese mismo año, Saiki y Tanaka tratando de entender el mecanismo de producción de los electrones Auger realizan experimentos IAES, utilizando un haz de iones de Ar^+ de 10 keV sobre muestras de Al, Mg y Si. Su resultado más importante es que la relación de intensidades de los picos atómico y del volumen varía con el ángulo de emisión, apoyando con esto los resultados de Andreadis et al.

En 1985 De Ferraris et al, reportan que la emisión de electrones Auger es del tipo cosenoidal para los electrones que provienen del volumen, y esférica, para los que provienen de excitaciones atómicas fuera del volumen.

En un trabajo de Yamauchi (Yamauchi et al, 1985) tratando de verificar la dependencia angular de electrones Auger en IAES, se determina que la técnica se podría utilizar para evaluar concentraciones atómicas en compuestos binarios.

Hasta principios de 1987, no se le había dado importancia al pico del volumen, solo al atómico. Esto hizo que Saiki et al estudiaran de nuevo la superficie del silicio utilizando iones de argón de 10 keV. Un resultado importante es que la intensidad P_S/P_A se incrementa en el intervalo 2-5 KeV y luego decrece para energías mayores de 5 keV. Observan también el efecto de la oxidación de la superficie en los espectros IAES.

En un trabajo reciente (Farías et al, 1987), se analizan cambios de la relación P_S/P_A en espectros IAES obtenidos sobre películas delgadas de a-Si:H, con diferente concentración de hidrógeno.

Hasta aquí se ha dado un panorama general de la situación actual de la técnica IAES. Como se habrá notado, no existen teorías que pueden describir con precisión el origen del pico atómico, de los cambios en su intensidad con la energía de los iones o con el ángulo de incidencia de los mismos, ni de su variación con respecto al pico debido a transiciones electrónicas entre átomos del volumen. Tampoco hay información teórica de la distribución angular de los electrones Auger emitidos.

IV. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

IV.1. PREPARACION DE LAS MUESTRAS.

Las muestras estudiadas en este trabajo son las siguientes: Si(100), Si(110) amorfizado con iones de silicio de 200 keV con una dosis de 10^{15} cm⁻², una película de silicio amorfo crecida sobre Si(110) y cinco películas de a-Si:H depositadas sobre sustratos de cobre (ver tabla I).

Todas las películas de a-Si y a-Si:H fueron preparadas por la técnica de desintegración catódica reactiva (reactive cathode sputtering) en atmósferas de argón y argón-hidrógeno, respectivamente. En el apéndice I se describe la técnica desintegración catódica reactiva. Se utilizó un blanco de silicio de 12 cm de diámetro con una pureza de 99.999%. La separación entre los electrodos fue de 3 cm. La potencia utilizada en todos los casos fue de 3×10^{-2} Torr, mientras que la presión de hidrógeno se varió entre 5×10^{-4} Torr y 5×10^{-3} Torr (ver tabla I). La presión residual fue siempre de 4×10^{-6} Torr, que es el mínimo valor posible en el sistema. Durante el crecimiento de las películas se mantuvieron los sustratos a una temperatura de 250 C.

Todas las muestras excepto la 1, fueron preparadas

TABLA I. Lista de muestras estudiadas en este trabajo. Las películas delgadas (muestras III-VIII) se crecieron mediante la técnica de desintegración catódica reactiva, con diferente presión de H.

M U E S T R A		Presión Parcial de Hidrógeno (P_H) Torr	Presión Total H + Ar (P_T) Torr
I	Si (110)		
II	SI (100) Amorfizado		
III	a-Si/Si (100)	0	3×10^{-2}
IV	a-Si/Cu	0	3×10^{-2}
V	a-Si:H/Cu	5×10^{-4}	3×10^{-2}
VI	a-Si:H/Cu	8×10^{-4}	3×10^{-2}
VII	a-Si:H/Cu	1×10^{-3}	3×10^{-2}
VIII	a-Si:H/Cu	5×10^{-3}	3×10^{-2}

en el Departamento de Ingeniería Eléctrica del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV-IPN).

IV.2. ANALISIS AUGER DE LAS MUESTRAS.

El análisis Auger de las muestras se realizó con un espectómetro Auger de Barrido (SAM-SEM) Physical-Electronics Modelo PHI-595. El sistema tiene una presión base de 2×10^{-10} Torr. Un esquema de este instrumento se muestra en la figura 2.

El primer paso fue tomar un espectro Auger (inducido con electrones) de la superficie original de las muestras, las cuales presentaron contaminantes típicos (C,O) en pequeñas cantidades que se removieron erosionando la superficie con el cañón de iones de argón. La energía de los iones fue en todos los casos de 2 keV, con una corriente de filamento de 30 mA y una presión parcial de argón de 1×10^{-8} Torr. Bajo estas condiciones el diámetro del haz de iones es de aproximadamente 400 micras. El tiempo de erosión fue de 2 minutos en la mayoría de las muestras. Posteriormente al proceso de erosión, se analizó la limpieza de la superficie mediante espectroscopía Auger con un cañón de electrones de 3 keV y 50 nA, mismos parámetros utilizados para analizar la superficie original. Los electrones Auger se colectaron

en el CMA (Analizador de Espejo Cilíndrico) con una resolución de $E/E=0.5\%$ y se almacenaron digitalmente en la computadora en el modo $E*N(E)$. El incremento de energía fue de 1 eV por paso.

Todas las muestras se montaron en un portamuestras inclinado 60 grados con respecto al eje de simetría del CMA (eje Z). Ver figuras 5.a y 5.b.

Después de cada prueba se obtuvieron espectros Auger inducidos con iones de Ar^+ (IAES) para dos casos: a) utilizando un haz de iones de 2 keV (figuras 8 y 11) y b) utilizando iones de energía 3 KeV (figuras 9 y 12). La presión parcial de Ar en ambos casos fue de 3×10^{-8} Torr y la corriente de filamento se mantuvo a 30 mA en todos los espectros IAES.

El cañón de iones (Ar^+) está colocado sobre la cámara formando un ángulo de 15° con respecto al plano Y-X (Ver figura 5.a) y un ángulo de 30° con respecto al plano Y-Z (figura 5.b).

Para el caso de los electrones Auger inducidos con Iones se cambió la resolución del CMA a un valor de $E/E=0.1\%$ y también se almacenaron en la computadora en el modo $E*N(E)$ (IAES y AES) se diferenciaron con respecto a la energía mediante rutinas de ajuste de polinomios spline cúbicos de 11 y 3 puntos, respectivamente. Ver figuras 6.a, 6.b, 8, 9, 11 y 12.

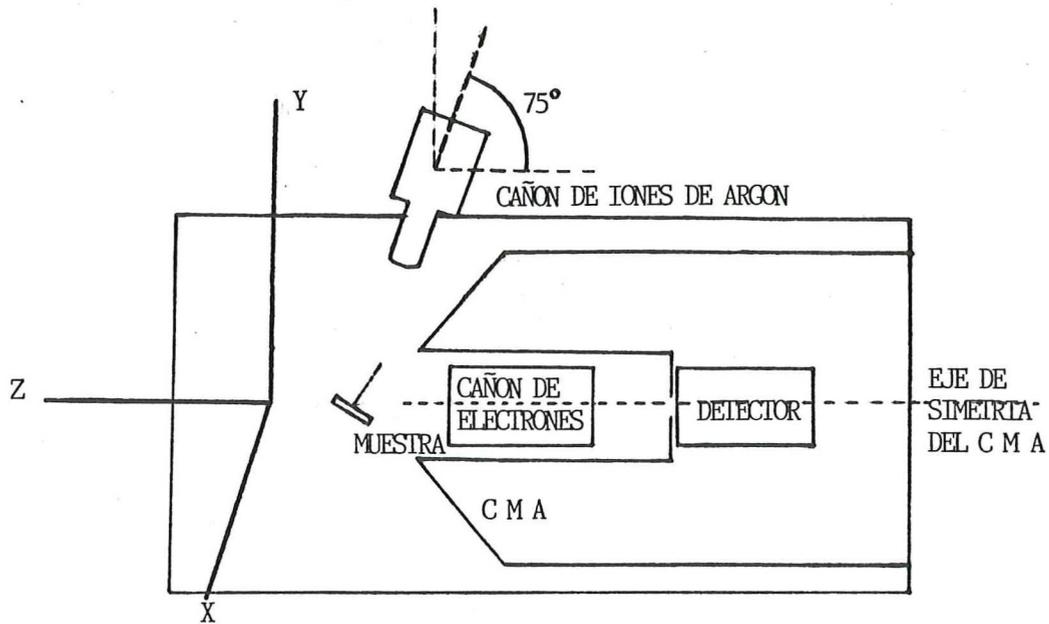


Figura 5.a Diagrama esquemático de la posición del cañón de iones de argón en el espectrómetro SAM-SEM. El cañón de iones de argón forma un ángulo de 15° con respecto al plano X-Y.

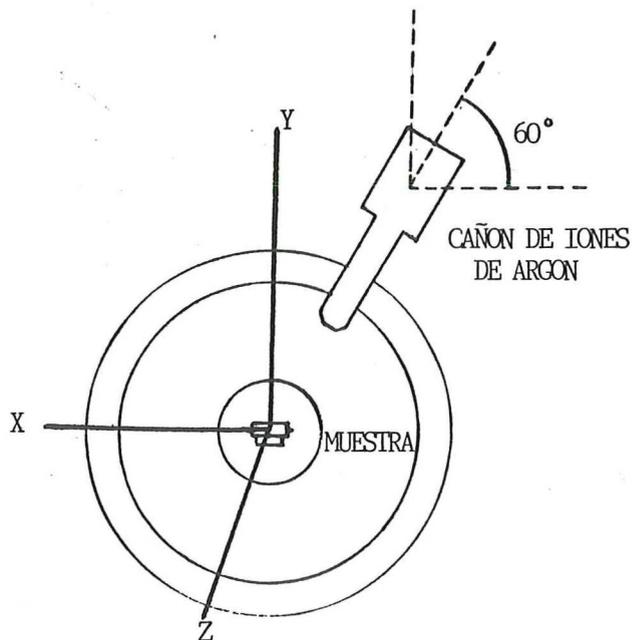


Figura 5.b Corte transversal perpendicular al eje de simetría del CMA. El cañón de iones de argón forma un ángulo de 30° con respecto al plano Y-Z.

V. RESULTADOS Y DISCUSION.

Primeramente en la figura 6.a, se muestra un espectro Auger (generado con electrones) representativo de todas las muestras (I-VIII) estudiadas en este trabajo (ver tabla I, pag.). En este espectro se observan varios picos (Auger) que corresponde a transiciones entre niveles o bandas de energía de la superficie original de las muestras. Por ejemplo, el pico más intenso (512 eV) corresponde a transiciones Auger entre niveles KLL del oxígeno, mientras que el de 272 eV está asociado a transiciones KLL del carbón. Es lógico encontrar estos dos elementos C y O, ya que son contaminantes típicos que se absorben en la superficie por la exposición de las muestras a la atmósfera. El pico de 92 eV se debe a transiciones $L_{2,3}VV$ del silicio, donde V se refiere a electrones de la banda de valencia, y el de 79 eV proviene de transiciones $L_{2,3}VV$ del SiO_2 .

El siguiente espectro mostrado en la figura 6.b es un espectro (con excitación de electrones) tomado en el mismo punto de la muestra después de erosionar por 2 minutos, bombardeando con iones de argón. En este tiempo se erosiona un cráter entre 160 y 200 angstroms de profundidad. El pico principal corresponde a transiciones $L_{2,3}VV$ del silicio. SE puede apreciar que los demás picos han desaparecido totalmente, lo cual nos dice que las muestras son bastante puras

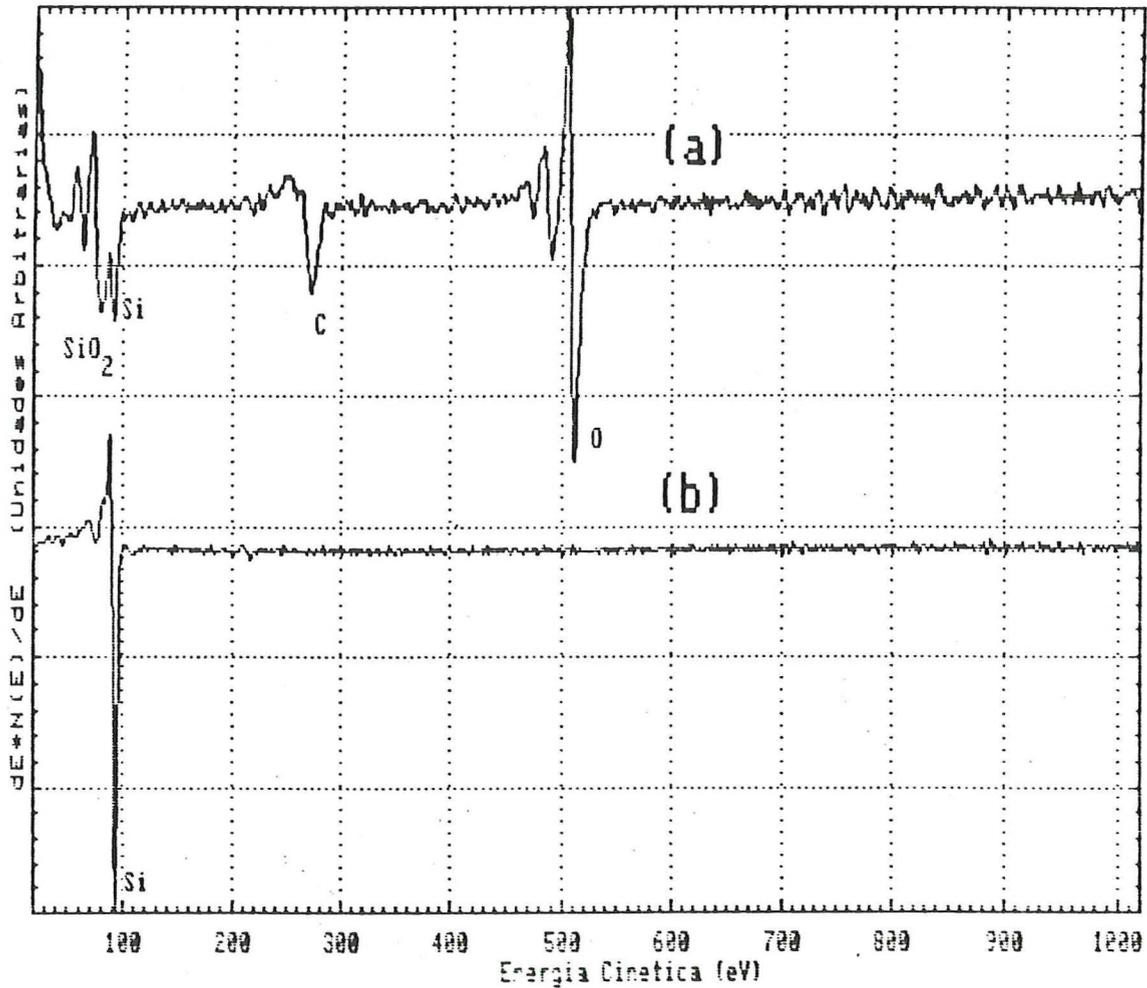


Figura 6. Espectros Auger Representativos de todas las muestras (I-VIII) tomados con un haz de electrones de 3 keV y 50 nA, (a) De la superficie original. (b) Después de erosionar los contaminantes (C,O) de la superficie.

en su interior y solo algunas monocapas de la superficie están contaminadas. Se nota una pequeña contribución de transiciones de Ar en 215 eV, el cual ha quedado implantado en la muestra debido al bombardeo iónico. En la figura 7 se muestra un perfil de profundidad de Si, C y O. Se puede observar que los contaminantes (C y O) desaparecen después de la erosión por 2 minutos, quedando únicamente silicio puro o silicio con hidrógeno según sea el caso. La pequeña cantidad de G y O que se aprecia se debe principalmente a ruido electrónico. Durante el primer minuto de erosión la concentración de Si aparenta ser muy baja, esto se debe a la forma de hacer la medición, puesto que se toma una ventana de energía que solo abarca al pico de Si y no al de SiO que es el que contribuye más en esta región.

En las figuras 8 y 9 se presentan los espectros IAES de las muestras I, II y III obtenidas con una energía del haz de iones de 2 y 3 keV, respectivamente. Aparecen en dichos espectros todos los picos Auger originados por las diferentes transiciones discutidas en la sección III. Se puede notar que el espectro IAES de la muestra I es de mejor resolución que el obtenido por Grant et al (sección III), tal vez por condiciones experimentales diferentes. También se puede observar que estos espectros IAES son más pronunciados y simétricos que aquellos inducidos con electrones, por ejemplo ver figura 10. Los electrones Auger que provienen de transiciones electrónicas entre niveles de energía tipo atómico

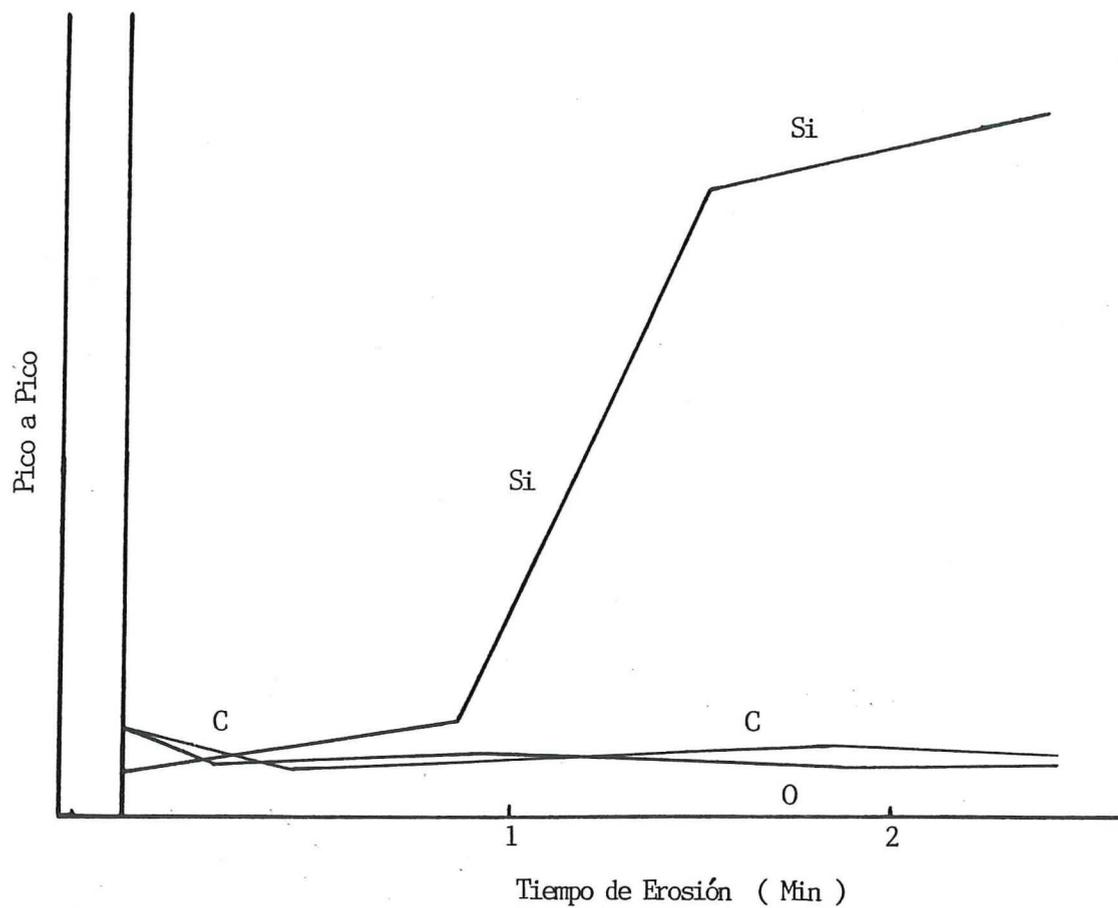


Figura 7 Perfil de profundidad mostrando cómo desaparecen los contaminantes C y O de la superficie de las muestras mediante bombardeo con Ar^+ durante 2 minutos.

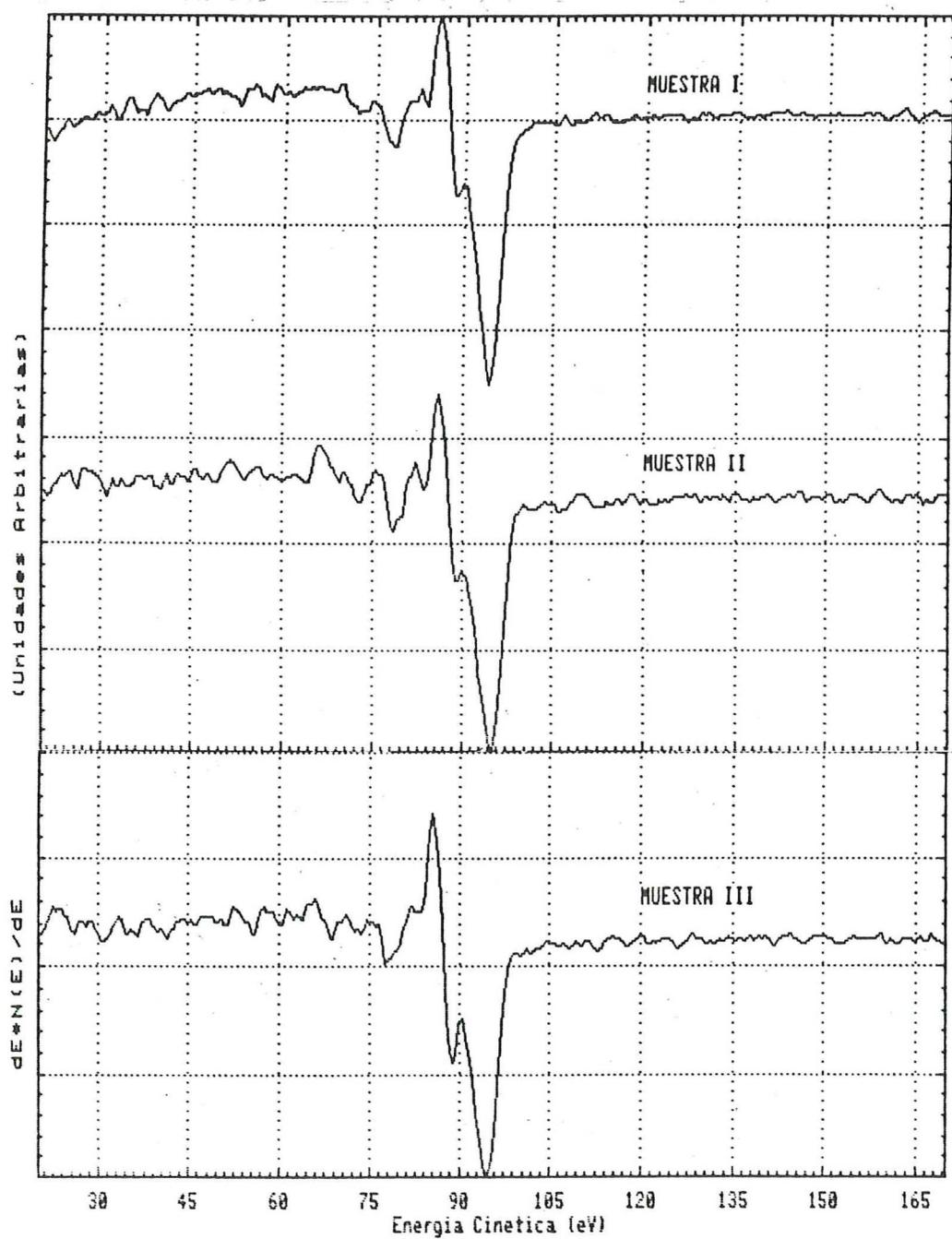


Figura 8 Espectros IAES correspondientes a las muestras I, II y III tomados con iones de argón de 2 keV de energía.

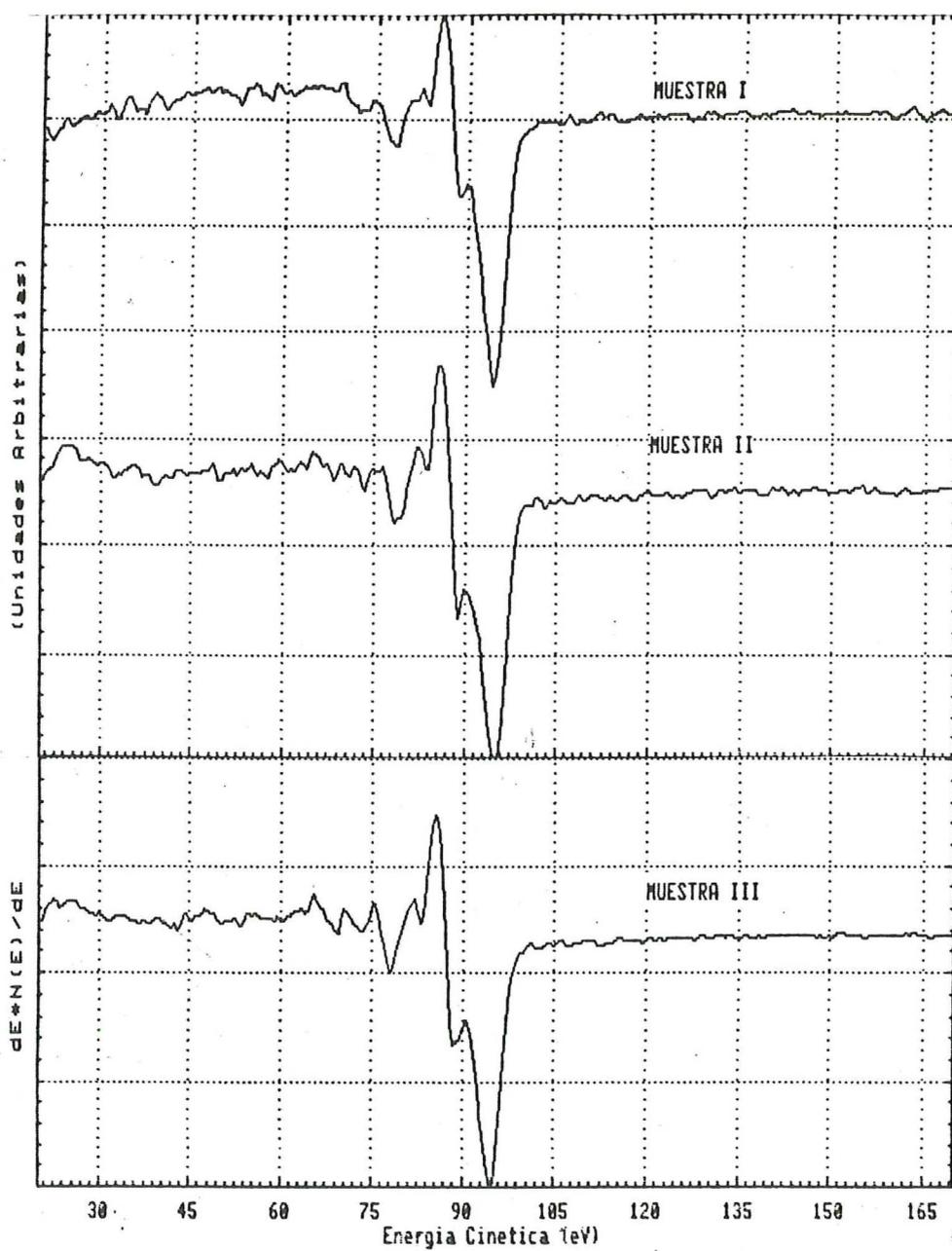


Figura 9 Espectros IAES correspondientes a las muestras I, II y III tomados con iones de argón de 3 keV de energía.

generan picos de menor anchura en energía, siendo además simétricos debido a que no hay pérdidas de energía con la red atómica. Esto indica que en la técnica inducida por iones hay una contribución de transiciones Auger de átomos aislados. Además aparece un pico a la energía característica de 88 eV, valor que corresponde exactamente con una transición Auger en un átomo aislado de Si. Los espectros de las muestras I y II que son de silicio amorfo muy puro, tienen el menor valor de Pa (intensidad del pico atómico) y el mayor de Pb (intensidad del pico del volumen) mientras que la muestra III (a-Si) presenta un incremento considerable de Pa y una disminución de Pb. Esto se debe a que la contribución de transiciones Auger tipo atómico en la III es mayor que en las otras dos. Esta muestra III es una película de silicio amorfo depositada sobre un sustrato de Si(100) mientras que la I es Si cristalino, y la II, silicio amorfizado. Es de esperarse que la muestra III tenga un mayor número de enlaces sueltos (dangling bonds) que las muestras I y II.

En las figuras 11 y 12 se muestran los espectros IAES obtenidos de las películas IV-VIII, con energías de 2 y 3 keV, respectivamente. Estas películas son de silicio amorfo hidrogenado con diferente concentración de hidrogeno (ver tabla I). No parece haber efecto del sustrato en los picos atómicos, por ejemplo, las muestras III y VI son ambas de a-Si y aunque fueron crecidas, una sobre Si(100) y la otra sobre una lámina de cobre, exhiben espectros IAES muy pare-

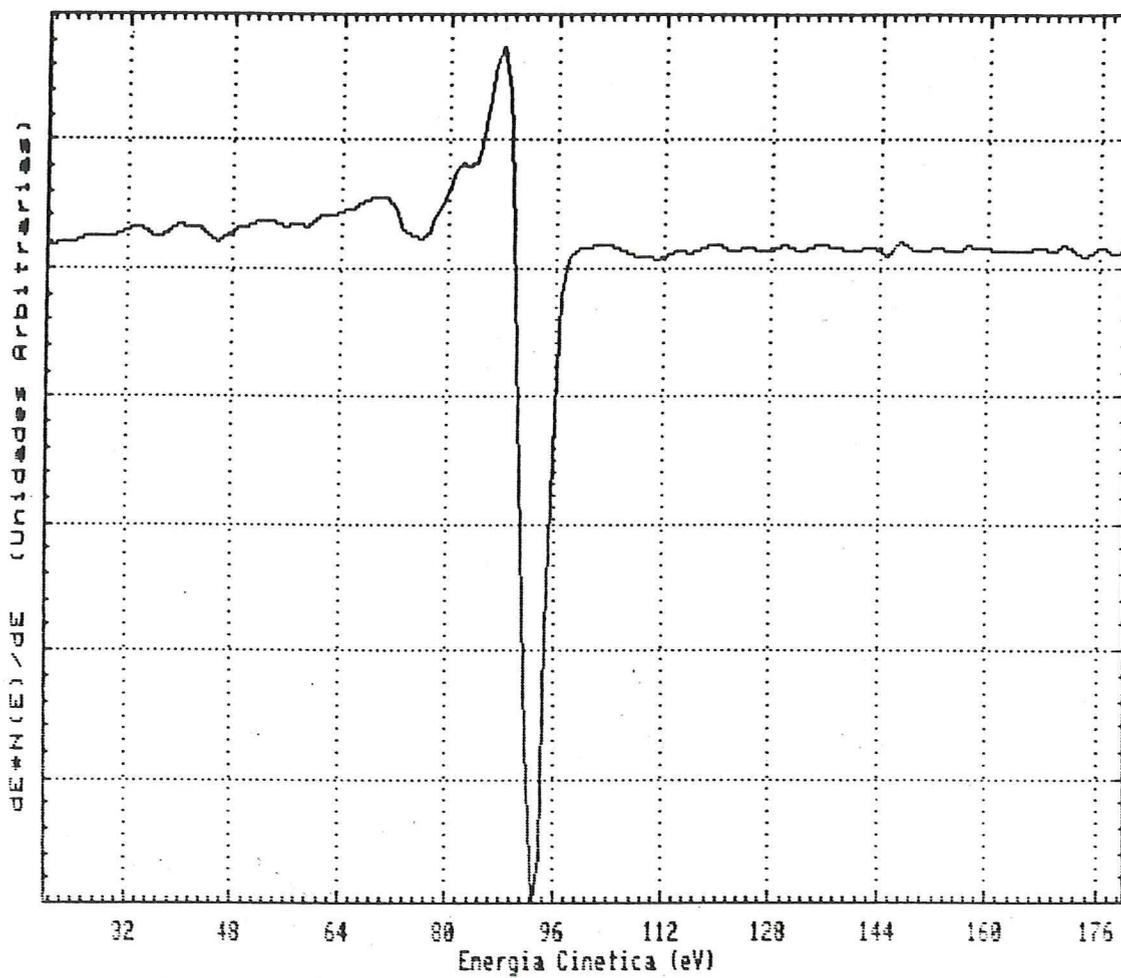


Figura 10 Amplificación (horizontal y vertical) del pico Auger del Silicio (transición $L_{2,3}VV$ obtenida de la figura 6.)

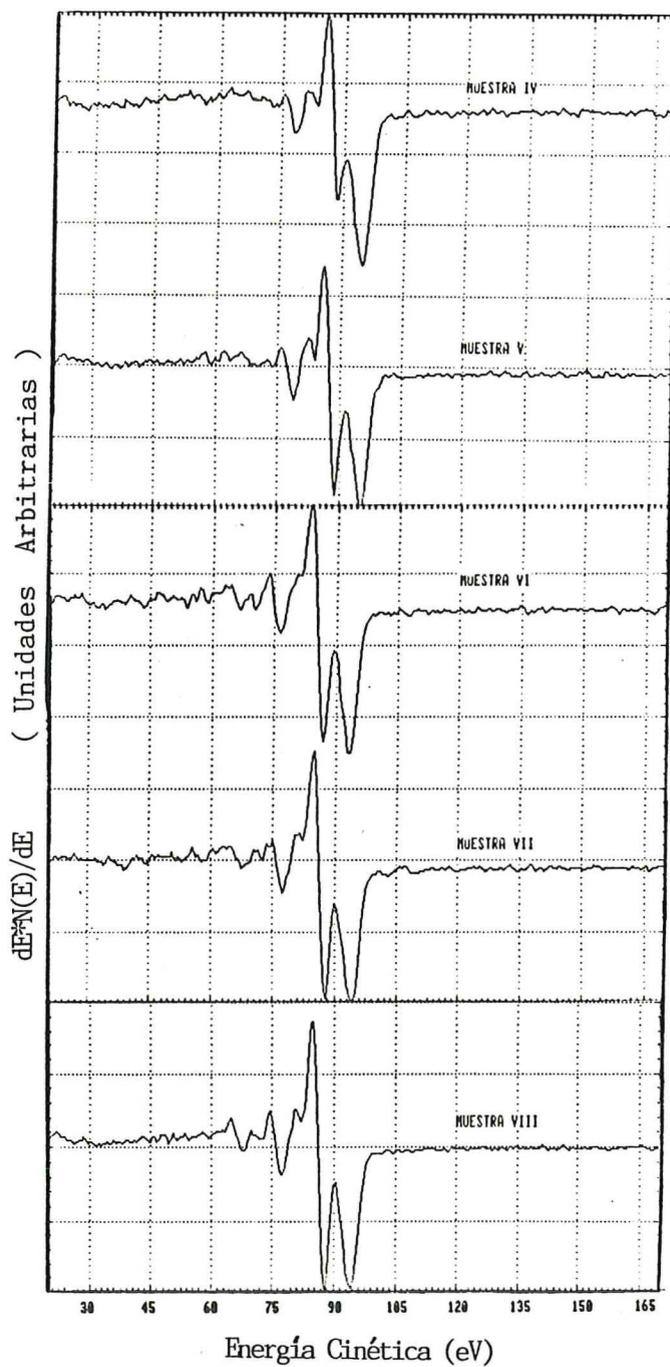


Figura 11 Espectros IAES de las muestras IV-VII (a -Si:H) con diferente concentración de hidrógeno tomados con iones de argón de 2 keV de energía.

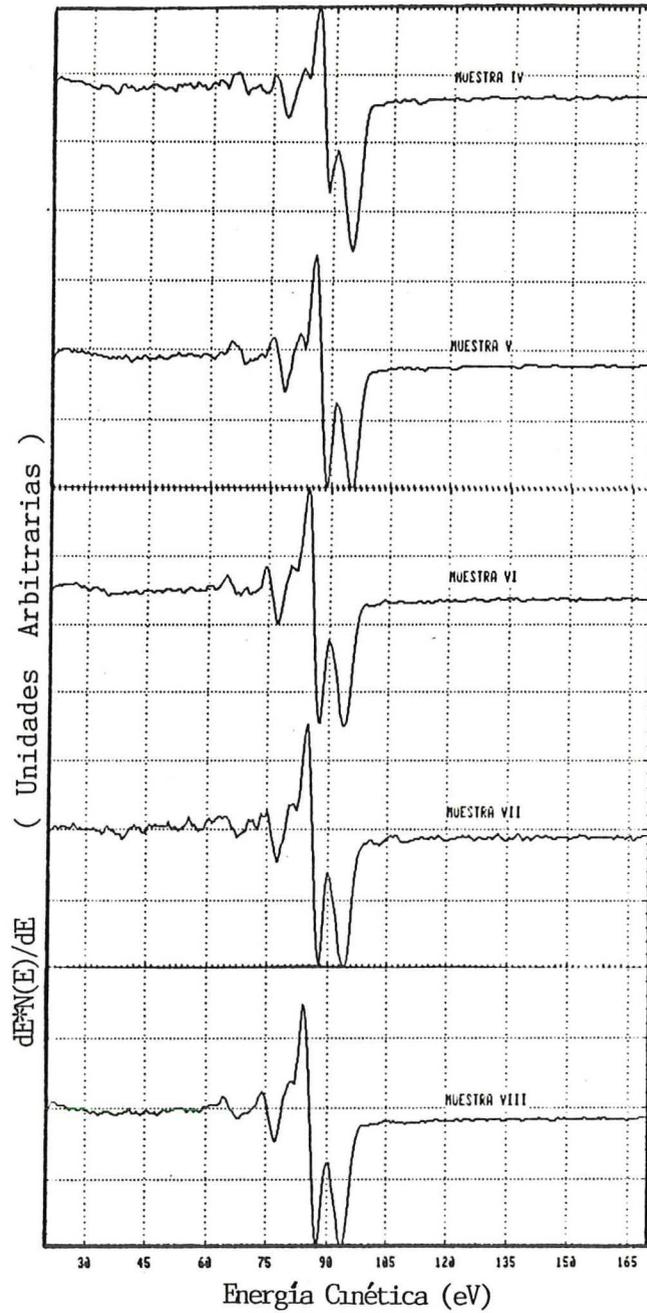


Figura 12 Espectros IAES de la muestras IV-VIII (a-Si:H) con diferente concentración de hidrógeno tomados con iones de argón de 3 keV de energía.

cidos. Ahora, si comparamos las intensidades de los picos atómicos de las muestras IV a la VIII, se observa que dicha intensidad es mayor cuando la película contiene mayor cantidad de hidrógeno. Esto es un indicativo de que realmente existe un relación entre este pico atómico Auger y la concentración de hidrógeno en la superficie de la muestra.

En las figuras 13 y 14, se presentan dos gráficas de la relación P_A/P_S de los espectros IAES de las películas de a-Si:H (figuras 11 y 12), como función de la presión de hidrógeno (P_H) utilizada durante el crecimiento de las mismas. Las energías de los iones incidentes son de 2 y 3 keV, respectivamente. Como se puede observar, las dos gráficas muestran un comportamiento exponencial. Este mismo comportamiento es el que se obtiene por espectroscopía infra-roja para películas crecidas por la misma técnica, como se muestra en la figura 15 (tomada de Tiedje et al, 1981). Esto podría indicarnos que la superficie tiene una concentración de hidrógeno aproximadamente igual a la del volumen.

Utilizando la curva de la figura 15, evaluamos las concentraciones de hidrógeno en nuestras muestras. En las figuras 16 y 17 se muestran dichas concentraciones como función de la magnitud P_A/P_S , medida en los espectros IAES obtenidos con 2 y 3 keV de energía, respectivamente. Se puede ver que se ajustan razonablemente bien a una línea recta, con una incertidumbre en la concentración de aproximadamente 2% atómico.

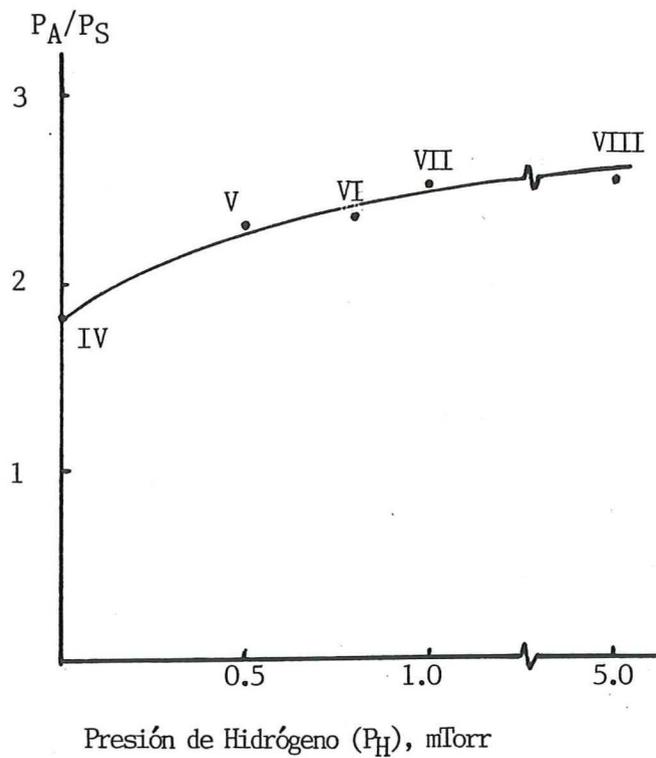


Figura 13 Gráfica de P_A/P_S de los espectros IAES de 2 keV (figura 11) como función de la presión (P_H). Los números romanos indican la muestra correspondiente.

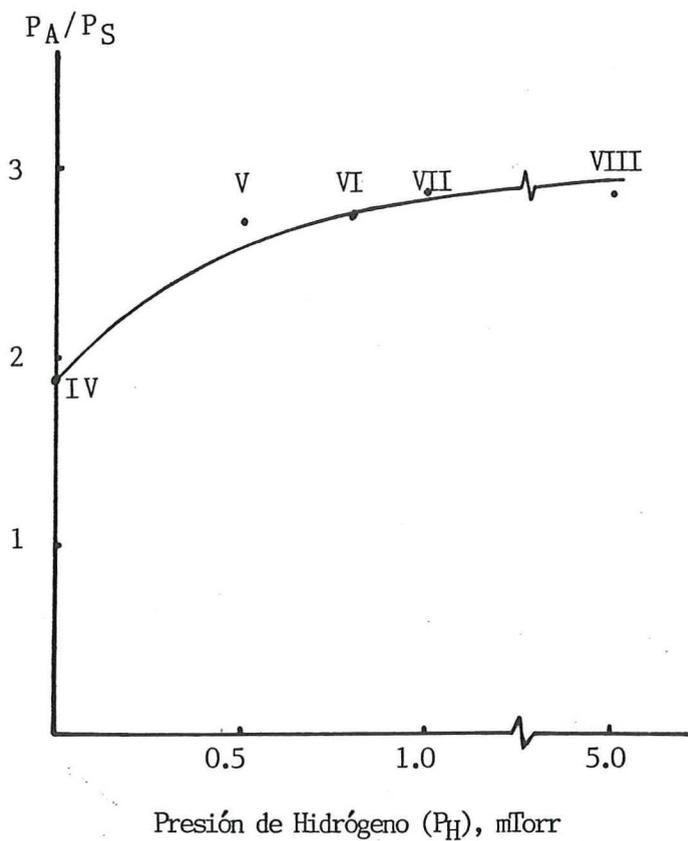


Figura 14 Gráfica de P_A/P_S de los espectros IAES de 3 keV (figura 12) como función de la presión de hidrógeno (P_H). Los números romanos indican la muestra correspondiente.

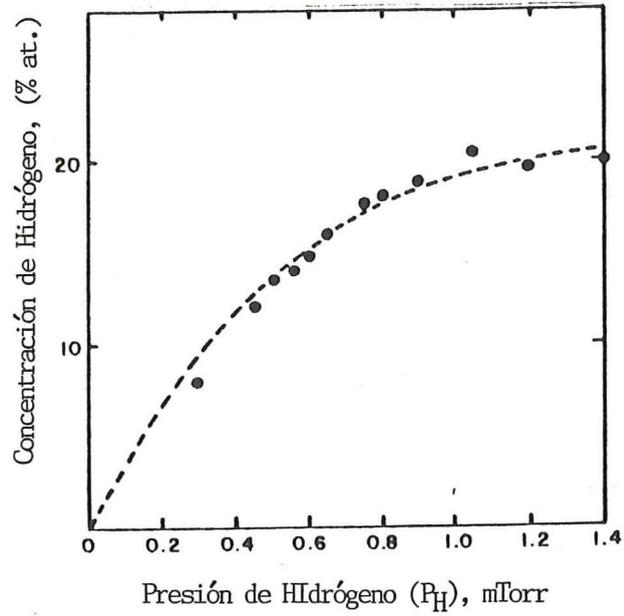


Figura 15 Gráfica de P_H vs. concentración de hidrógeno en películas de $a\text{-Si:H}$ crecidas mediante la técnica de Desintegración Catódica Reactiva, obtenida de (Tiedje et al, 1981).

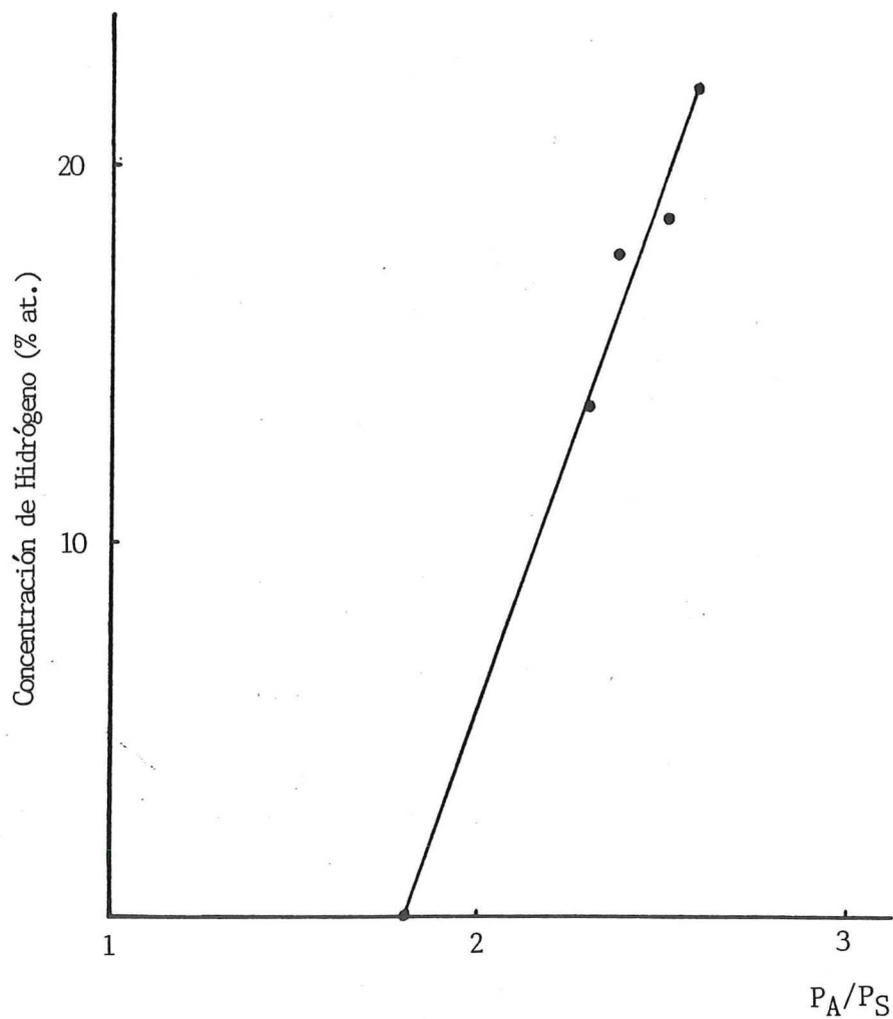


Figura 16 Gráfica de concentración de H vs. P_A/P_S correspondiente a espectros IAES de 2 keV.

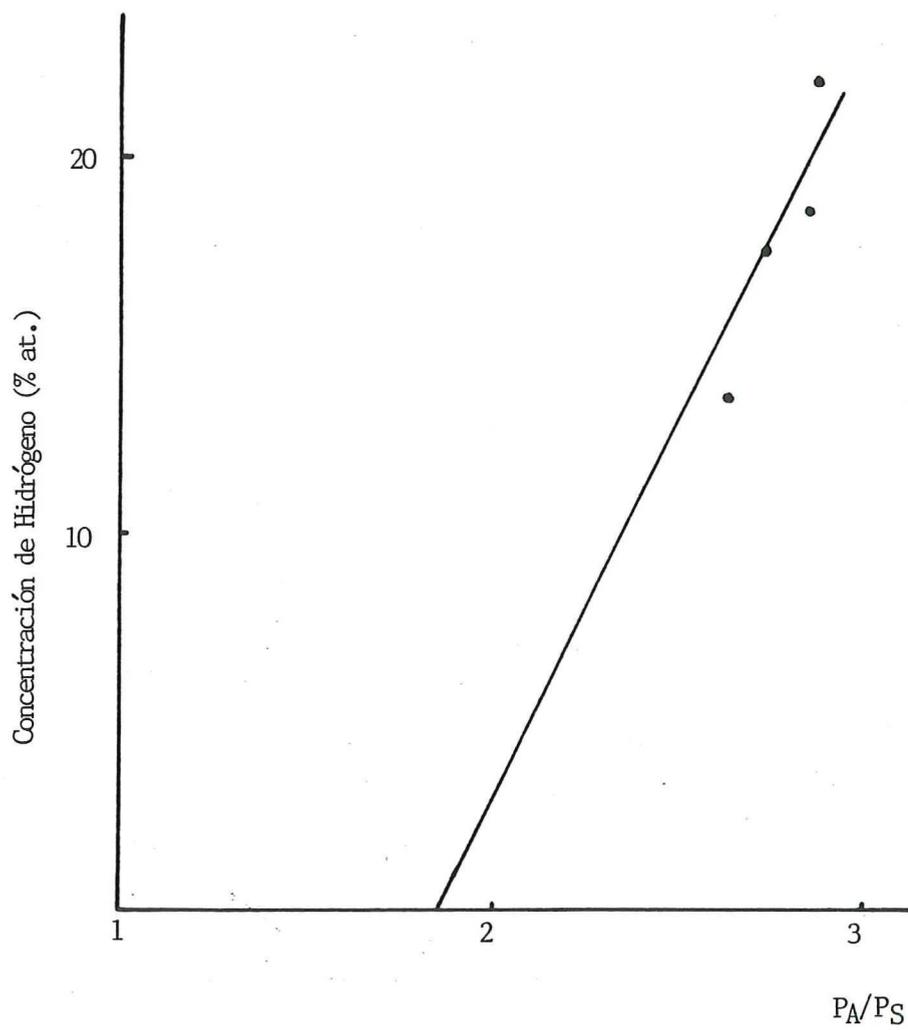


Figura 17 Gráfica de concentración de H vs. P_A/P_S correspondiente a espectros IAES de 3 keV.

Una posible explicación del aumento en intensidad del pico atómico al aumentar la amorfizidad del Si cuando no hay hidrógeno, y al aumentar el contenido de hidrógeno en el material amorfo, se describe en el siguiente párrafo.

Puede ser que cuando el material es más amorfo, los átomos de silicio se desprendan (ionizados) más fácilmente del volumen con la erosión de iones de argón para aumentar así el número de transiciones atómicas. Esto explicaría la relación de intensidades del pico atómico para las muestras I, II y III. Otra posibilidad es que como en el material amorfo (muestra III) los átomos de silicio están enlazados entre sí más débilmente en promedio que en las otras dos muestras (I y II), debido al mayor número de enlaces sueltos, esto permite una formación mayor de cuasimoléculas de Ar-Si que producen vacancias en los niveles atómicos del silicio mediante el mecanismo de promoción de electrones (a través de orbitales moleculares). De este manera aumenta la contribución de transiciones tipo atómico.

Por otro lado, en varios trabajos se reporta que el papel del hidrógeno es pasivar parte de los enlaces sueltos en el material amorfo, entonces a medida que se aumenta en el material la concentración de hidrógeno se reduce la densidad de estos enlaces (dangling bonds). En la serie de películas IV-VIII se puede ver que para las que más hidrógeno

contienen la intensidad del pico es mayor, siendo que estas películas tienen menor número de enlaces sueltos. Una explicación a este comportamiento podría ser que al agregar hidrógeno al material se forman conglomerados microscópicos de 4 a 7 átomos de hidrógeno formando defectos en la matriz del material (Gleason et al, 1986). Esto ha sido determinado por experimentos de Resonancia Magnética Nuclear (NMR) Cuántica (Gleason et al, 1986). Además, cuando la concentración total de hidrógeno aumenta, estos microconglomerados se acercan espacialmente entre sí, aumentando la densidad de defectos en el volumen del material. Por ejemplo, para concentraciones atómicas de 8, 16 y 25% la distancia entre estos defectos es de 16, 14 y 8 angstroms respectivamente (Gleason et al, 1986). Con estos resultados, podemos pensar que al aumentar la concentración de hidrógeno, los átomos de silicio tienden a formar cadenas unidas por microhuecos de átomos de hidrógeno, por lo tanto las energías de enlace de silicios y de moléculas SiH , SiH_2 , SiH_3 ó cadenas poliméricas $((\text{Si}-\text{H}_2)_n)$, que van a desexcitarse fueran del volumen para contribuir a las transiciones Auger tipo atómico. Otra posible explicación es que al disminuir la energía de enlace entre silicios por la presencia de mayores concentraciones de hidrógeno, se favorece la formación de más cuasimoléculas de Ar-Si que producen un número mayor de desexcitaciones atómicas, mediante el mecanismo de promoción de electrones.

Por otro lado, la masa de los átomos de silicio al en-

lazarse con los átomos de hidrógeno en el material hidrogenado es más eficiente para la transferencia de energía (Feldman, 1986) entre los iones incidentes y los átomos en la superficie del material, favoreciendo una mayor velocidad de erosión de átomos de silicio y moléculas que aumentarán el número de transiciones Auger atómicas.

Para poder elucidar cual es el mecanismo preponderante en cada caso, hacen falta otros experimentos. Por ejemplo, ver el efecto de la masa del ion de gas noble, o ver el efecto de flour en a-Si:F, obtener resultados en un rango amplio de energías del ion incidente. Sin embargo, con nuestros resultados se puede medir de una manera semicuantitativa la concentración de hidrógeno con resolución tridimensional. La resolución lateral que se puede lograr es la del tamaño del haz de iones, que en nuestro caso es de 400 micras, y la resolución en profundidad se obtiene con la velocidad de erosión multiplicada por el tiempo necesario para tomar un espectro IAES. La resolución en profundidad en nuestros experimentos es de aproximadamente 0.1 micras.

Es muy importante notar que la intensidad del pico atómico, es muy sensible para concentraciones entre 8 y 20% de hidrógeno de muestras de a-Si:H, ya que estas concentraciones son las utilizadas en la construcción de dispositivos utilizados en la tecnología electrónica y en la fabricación de celdas solares.

También se puede apreciar que nuestros resultados, los cuales muestran la variación de la relación P_A/P_S como función de la concentración de hidrógeno, son más claros en los espectros IAES obtenidos con una energía de iones incidentes de 2 keV. Aunque parece ser que en los espectros obtenidos con 3 keV las variaciones de P_A/P_S son claras en el rango 8-20% de hidrógeno y para concentraciones mayores a este rango, dicha relación es la misma para espectros IAES obtenidos con 2 o 3 keV de energía.

VI. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente:

- 1) Se ha verificado nuevamente que aumenta la intensidad de la señal Auger con la energía de los iones incidentes en la Espectroscopía de Electrones Auger Inducidos con Iones de Argón.

- 2) Realmente se puede relacionar el incremento de la intensidad del pico atómico con la concentración de hidrógeno en las muestras de silicio amorfo hidrogenado, crecidas por la técnica de desintegración catódica reactiva. Esta relación se describe en nuestro trabajo de manera semicuantitativa, sin embargo pueden realizarse mediciones más detalladas en el futuro con otra serie de muestras y apoyar los resultados con mediciones de Espectroscopía Infra-roja o Resonancia Magnética Nuclear (NMR) Cuántica. La precisión con que se pueden medir la concentración de hidrógeno con nuestra técnica es de aproximadamente 2% para concentraciones de hidrógeno en el intervalo 8 a 20% atómico.

- 3) La espectroscopía Auger inducida con Iones de Argón (IAES), puede dar información adicional a la que se obtiene de la Espectroscopía Auger convencional (inducida con electrones).

Un ejemplo particular es en el caso de la distribución del hidrógeno en la superficie de los materiales, la cual es poco conocida hasta ahora. La mayoría de las técnicas existentes dan información de concentraciones promediadas sobre un volumen, lo cual no es muy útil en muchos casos. Por ejemplo, el silicio amorfo hidrogenado es el material más utilizado en la construcción de celdas solares, pero se sabe poco acerca de la distribución del hidrógeno en regiones pequeñas de su superficie, lo cual de cierta manera atrasa el conocimiento de sus propiedades (físicas y químicas) y por lo tanto, el mejoramiento de las mismas.

LITERATURA CITADA

- Andreas T.D., Fine J., Matthew J.A.D., (1983). Auger Electron Emission from the Decay of Collisionally-Excited Atoms Sputtered from Al and Si. Nucl. Instru. and Meth., 209/210,495.
- De Ferraris L., Grizzi O., Zampieri G.E., Alonso E.V., Baragiola R.A. (1986). Ion-Excited Auger Electron Emission from Mg, Al and Si Surfaces. Nucl. Instr. and Meth. B2,512
- Farias M.H., Hirata G.A., Cota-Araiza L., Galván D.H., Aso-moza R. (1987). Quantitative Measurement of Hydrogen Content in a-Si:H by Ar⁺ Excited Auger. MRS Proceedings Vol. 95.
- Feldman L., Meyer J. (1986). Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis, North Holland.
- Gerhard E., Koppers G.E., (1982). Low Energy Electrons and Surface Chemistry, Monographs in Modern Chemistry 4, Germany.
- Gleason K., Baum J., Garroway A.N., Pines A., Reimer J.A. (1986). Multiple Quantum NMR Study of Hydrogen Clustering in Amorphous Silicon. Vol. 70, MRS Proceedings.
- Grant J.T., Hooker M.P., Springer R.W., Haas T.W. (1975). Comparison of Auger Spectra of Mg, Al and Si Excited by Low-Energy Electron and Low Energy Argon-Ion Bombardment. J.Vac.Sci. Technol., 12, 481.
- Hiraki A., Kim S., Imura T., Iwami M. (1979) Si(LMM) Auger Electron Emission from Si Alloy by KeV Ar Ion Bombardment, New Effect and Application. Jpn. J. Appl. Phys. 19, 1627.
- Hiraki A., Kim S., Kubota K., Imura T., Iwami M., Hamakawa Y., Fujimoto F. (1980). New Methods for Determining the Three Dimensional Distribution of Hydrogen in Amorphous Si-H. J.Non. Cryst. Sol. 35 & 36, 519.
- Iwami M., Kim S., Kataoka Y., Imura T., Hiraki A., Fujimoto F. (1980). Origin of Si (LMM) Auger Electron Emission from Silicon and Si-Alloys by keV Ar Ion Bombardment Jpn. J. Appl. Phys. 19, 1627.
- Mc. Guire E.J.(1971). Atomic L-Shell Coster-Kronig, Auger and Radiative Rates and Fluorescence Yields for Na-Th. Phys. Rev. A3, 587.

- Palmberg P.W., Riach G.E., Weber R.E., MacDonald N.C. (1976) Handbook of Auger Electron Spectroscopy, 2nd. Edition Physical Electronics Industries Inc. Minnesota.
- Pankover J.I. (1984) Semiconductors and Semimetals, Hydrogenated Amorphous Silicon. Vol. 21, Academic Press.
- Picraus Samuel T. (1977) Analyzing Hydrogen with Nuclear Reactions, Physics Today (October), 42.
- Saiki K., Tanaka S. (1984) Ion-Excited Auger Electron Emission from Mg, A and Si Surfaces. Nucl. Instr. and Meth B2, 512.
- Kaiki K., Rittaporn I., Tanaka S. (1987) LMM and LVV Auger Electrons Induced by Ar Ion Impact on a Si Surface. Jpn. J. Appl. Phys. 26, 45.
- Stuart R.V., Wehner G.K., Anderson G.S. (1969) Energy Distribution of Atoms Sputtered from Polycrystalline Metals. J.App.Phys. 40, 803.
- Thomas E.W., Legg K.O., Metz W.A. (1980) Ion Induced Auger Spectroscopy. Nucl. Instr. and Meth. 168, 379.
- Thomas Edward (1984). Ion Bombardment Induced Photon and Auger Emission for Surfaces Analysis. Vacuum 34, No. 12, 1044.
- Tiedje T., Moustakas T.D., Cebulka J.M. (1981) Effect of Hydrogen on the Density of Gap States in Reactively Sputtered Amorphous Silicon. Phys. Rev. B23, 5634.
- Tsu R., Martín D., González-Hernández J., Ovshinsky S.R. (1987) Passivation of Dangling Bonds in Amorphous Si and Ge by Gas Adsorption. Phys. Rev. B35, 2385.
- Jossen J.L. (1971) Control of Film Properties by R-F Sputtering Techniques. J.Vac.Sc. and Technol. Vol.8, No.5, S12.
- Yamauchi Y., Ikou O., Shimizu R., Hashimoto H. (1985). Ion Induced Auger Electron Emission from Al-Mg Alloy Under Low Energy Argon Bombardment. Jpn.J.Appl.Phys. 24, L157.
- Zelaya O., Sánchez-Sinencio F., Mendoza-Alvarez J.G., Farías M.H., Cota-Araiza L., Hirata-Flores G. (1987). Large Grain Size Films Grown on Glass Substrates. Por publicarse en J.Appl.Phys.
- Zelaya O., Sánchez-Sinencio F., González-Hernández J., Peña J.L., Farías M.H., Cota-Araiza L., Hirata G.A., Rábago F. (1988) Characterization of CdTe Polycrystalline Films. Aceptado en J.Vac.Sc. and Technol.

APENDICE

TECNICA DE DESINTEGRACION CATODICA (CATHODE SPUTTERING)

Una simple definición de desintegración ó erosión (sputtering):

Es un método controlado de crecimiento de películas delgadas. Esta técnica tiene grandes ventajas, como por ejemplo la velocidad de formación de la película es varias órdenes de magnitud mayor comparada con las demás técnicas, además se pueden crecer películas sobre sustratos con geometrías escalonadas.

El proceso consiste en transportar material desde una fuente llamada blanco (target) y depositarlo en el sustrato colocado en el cátodo del sistema. La emisión del material se realiza por el bombardeo de la superficie del blanco con átomos ionizados (generalmente Ar^+), que se aceleran mediante una fuente de alto voltaje. Como resultado de la transferencia de momento entre los iones y los átomos del blanco, se emiten partículas de dimensiones atómicas que se depositan sobre el sustrato formando la película delgada.

Las partes principales de un dispositivo de Desintegración Catódica, se muestran en la figura 18. Los cuatro elementos necesarios en esta técnica son:

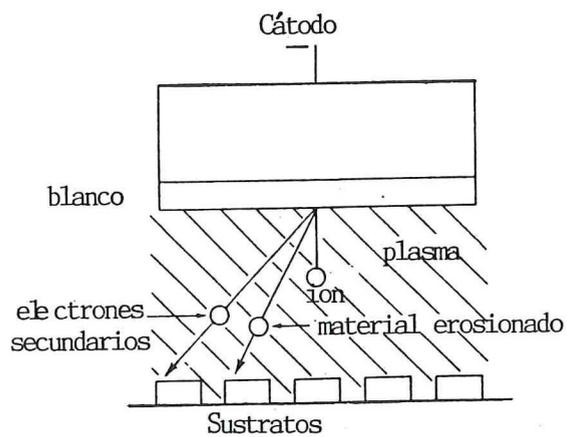


Figura 18. Diagrama esquemático de un sistema de Desintegración Catódica.

1. La propia cámara de desintegración, la cual debe estar en alto vacío, debido a que sputtering (desintegración) es un proceso que se lleva a cabo en una atmósfera evacuada.

La desintegración se lleva a cabo en una atmósfera de gas a baja presión, utilizándose comúnmente argón por ser un gas inerte y barato. Sin embargo, antes de introducir el gas a la cámara de desintegración, ésta debe ser evacuada con una bomba de vacío en un rango de 10^{-6} o 10^{-8} Torr, para evitar que se contamine la película con los gases atmosféricos. La bomba de vacío puede ser turbomolecular, mecánica, de difusión o criogénica.

2. La fente de voltaje para la erosión puede ser: DC (Corriente Directa) o RF (Radio Frecuencia). En cualquier caso, el propósito de la fuente de voltaje es el mismo, generar el plasma e inducir la erosión de los átomos del blanco.

3. El blanco (que puede ser casi cualquier sólido), provee el material que va a ser depositado en el sustrato, su tamaño y forma depende de que material se va a depositar y también de la geometría del sistema (de desintegración catódica).

4. El sustrato que puede ser de cualquier material sólido dependiendo de las propiedades físicas o químicas que debe tener la película delgada.

La desintegración catódica reactiva, se refiere a la erosión de los átomos del blanco en una atmósfera de gas reactivo, que puede ser O_2 , N_2 , H_2 , etc., dependiendo si se quiere depositar un óxido, un nitruro o un hidruro sobre el sustrato. El objetivo es hacer que los átomos o moléculas emitidas del blanco reaccionen con las moléculas del gas (reactivo) y se depositen juntos en el sustrato.