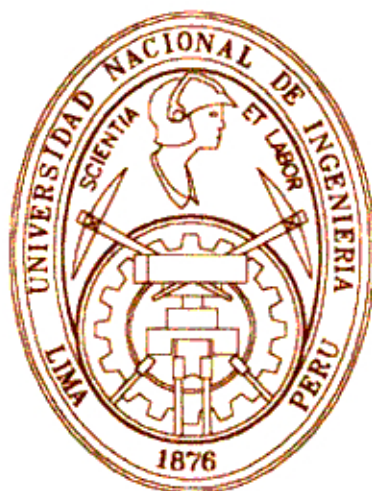


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE CIENCIAS

SECCION DE POSTGRADO Y SEGUNDA ESPECIALIZACION



TESIS PARA OPTAR EL GRADO ACADEMICO DE :

MAESTRO EN CIENCIAS

MENCION FISICA

**“FABRICACION Y CARACTERIZACION DE PELICULAS
DE SiO_2N_y PARA APLICACIONES DE ENFRIAMIENTO
POR RADIACION”**

PRESENTADA POR:

JUAN MARTIN RODRIGUEZ RODRIGUEZ

LIMA - PERU

1996

PREFACIO

Esta tesis está basada en el trabajo experimental realizado en su mayor parte en los laboratorios del departamento de Física del Instituto Superior Técnico en Lisboa, Portugal durante el año 1994 y en los Laboratorios de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

El trabajo se encuadra dentro de la línea de investigación de nuevos materiales (en forma de películas delgadas) selectivos en el rango espectral, para aplicaciones en enfriamiento pasivo por radiación. Asimismo, este trabajo marca el inicio de lo que se espera una fructífera relación científica con el grupo portugués.

Parte de este trabajo fue presentado en:

- J. Rodriguez, J.P Conde, V. CHu, M. Collares-Pereira, W. Estrada. y M Horn. Películas de $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ evaporadas con un haz de electrones para enfriamiento por radiación, (Memorias del Simposio de Cajamarca del 21 al 25 de Noviembre de 1994.

J. Rodriguez, J.P Conde, V. CHu, M. Collares-Pereira y W. Estrada. Propiedades Ópticas y Estructurales de Películas de Oxinitruros de Silicio Preparadas por Haz de Electrones, Referidas al Tratamiento Térmico (A ser publicado en las memorias del Simposio Peruano de Física 1995)

- J. Rodriguez, J.P Conde, V. Chu, M. Collares-Pereira y W. Estrada. Propiedades Ópticas y Estructurales de Películas de Oxinitruros de Silicio para enfriamiento pasivo Por radiación, (Poster presentado "II Workshop on Science and Technology of Thin Films", Trieste, Italia. Marzo de 1996

RESUMEN

En esta tesis se reportan las propiedades ópticas, composicionales y estructurales de oxinitruros de silicio ($\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$).

Los oxinitruros de silicio son obtenidos por dos técnicas de fabricación:

- Depósito por Haz de electrones (e-Beam).
- Depósito Químico de Vapor Repotenciado con Plasma (P.E.C.V.D).

La composición atómica de las películas fue determinada por Espectrometría de Retrodispersión de Rutherford (RBS)

Los modos vibracionales fueron determinados utilizando espectrofotometría infrarroja por transmisión y reflexión en el rango de 2.5 a 25 μm , poniendo especial atención en el rango situado entre 8 y 13 μm (ventana atmosférica).

Se utilizó espectrofotometría visible y cercana infrarroja en el rango de 350 a 800 nm. en el modo de reflectancia y transmitancia espectral para analizar el ancho de banda óptico de las películas.

Se hizo uso de la Elipsometría para determinar el índice de refracción de las películas.

Las películas fabricadas por depósito químico de vapor repotenciado con plasma, tienen una alta transmitancia espectral en el rango visible..

Las películas fabricadas por evaporación con haz de electrones, presentan una baja reflectancia espectral en el rango visible (~10%)

Las películas fueron sometidas a difracción de rayos x y a microscopía electrónica de transmisión para determinar su estructura.

Se utilizó el principio de las multicapas para optimizar la reflectancia en el rango visible, sin perder la característica altamente emisiva en la ventana atmosférica. Se logró aumentar la reflectancia hasta (~30%) sin observarse una pérdida apreciable en la intensidad y posición de los picos de absorción en la ventana atmosférica

INDICE

1. INTRODUCCION	1
1.1 VISION GLOBAL	1
1.2 ANTECEDENTES	2
1.2 OBJETIVOS DE LA TESIS	6
2. TECNICAS DE FABRICACION Y CARACTERIZACION DE PELICULAS DELGADAS	7
2.1 TECNICAS DE FABRICACION	7
2.1.1. DEPOSITO QUIMICO DE VAPOR (CVD)	7
2.1.2. DEPOSITO POR EVAPORACION CON HAZ DE ELECTRO- NES (e-Beam)	10
2.2 TECNICAS DE CARACTERIZACION OPTICA, COMPOSI- CIONAL Y ESTRUCTURAL	13
2.2.1. CARACTERIZACION OPTICA	13
2.2.1.1 ESPECTROSCOPIA VISIBLE,	13
2.2.1.1.1 Elipsometría	15
2.2.1.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.	17
2.2.1.2.1 Espectrofotómetro IR Dispersivo	17
2.2.1.2.2 Espectrofotómetro IR por Transfor- mada de Fourier (FTIR)	18
2.2.2. COMPOSICION DE LAS PELICULAS	21
2.2.2.1 ESPECTROMETRIA DE RETRODISPERSION DE RUTHERFORD.	21
2.2.3. CARACTERIZACION ESTRUCTURAL.	23
2.2.3.1 DIFRACCION DE RAYOS X.	24
2.2.3.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANS- MISION.	26

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES.	29
3.1 CONDICIONES DE FABRICACION.	29
3.1.1 FABRICACION DE LAS PELICULAS POR PECVD.	29
3.1.2 DEPOSITO POR EVAPORACION CON HAZ DE ELECTRONES.	30
3.1.2.1 COEVAPORACION DE SiO_2 Y Si_3N_4	31
3.1.2.2 EVAPORACION DE Si_3N_4	31
3.2 COMPOSICION DE LAS PELICULAS	33
3.2.1 COMPOSICION DE LAS PELICULAS FABRICADAS POR PECVD	33
3.2.2 COMPOSICION DE LAS PELICULAS FABRICADAS POR EVAPORACION CON HAZ DE ELECTRONES	34
3.3 CARACTERIZACION OPTICA.	36
3.3.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.	36
3.3.1.1 TRANSMITANCIA INFRARROJA DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS POR PECVD	37
3.3.1.2 TRANSMITANCIA INFRARROJA DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS POR HAZ DE ELECTRONES	40
3.3.1.2.1 Evaporando SiO_2 y Si_3N_4	40
3.3.1.2.2 Coevaporando SiO_2 y Si_3N_4 ,	44
3.3.2 ESPECTROSCOPIA VISIBLE.	45
3.4 CARACTERIZACION ESTRUCTURAL Y MORFOLOGICA	47
3.4.1 ESPECTROMETRIA DE RAYOS X.	47
3.4.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (TEM)	49
4. OPTIMIZACION ESPECTRAL DE LAS PELICULAS EMISORAS	
4.1 CUBIERTA DE ALUMINIO.	52
4.2 FABRICACION DE MULTICAPAS DE $Si_xN_yO_z$	53

5. DISCUSION	57
6. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS	63
6.1 CONCLUSIONES	63
6.2 SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS	64
7. BIBLIOGRAFIA	66

1 INTRODUCCION

1.1 VISION GLOBAL

El enfriamiento pasivo por radiación usando el cielo despejado es un mecanismo natural interesante e importante, a ello se debe por ejemplo el enfriamiento de nuestro planeta, el cual de otro modo se sobrecalentaría. Asimismo es conocido el hecho de que bajo un cielo despejado hay mayor sensación de frío, mientras que a la misma temperatura del aire, pero bajo cielo nublado, se siente mas "confort" térmico; la existencia de rocío en objetos con baja capacidad térmica, como las plantas, etc. Se podría seguir enumerando una serie de situaciones en donde se manifiestan los efectos del enfriamiento pasivo por radiación.

El enfriamiento por radiación, usando el cielo despejado como fuente de calor, es un fenómeno bastante conocido y en algunas regiones mediante técnicas artesanales simples basadas en este efecto se realizan diversas aplicaciones, por ejemplo en las llamadas pozas de desalinización [1]. Sinembargo el desarrollo de materiales y dispositivos para explotar el enfriamiento radiativo de una forma más técnica y eficiente es aún incipiente [2-6].

La idea básica en el enfriamiento por radiación radica en el hecho de que la radiación térmica (infrarrojo) emitida por un cielo despejado y absorbido por un cuerpo a la temperatura ambiente puede ser menor que la radiación emitida por este cuerpo hacia el cielo, resultando en una pérdida efectiva de calor del cuerpo. La radiación emitida por el cuerpo en la región entre 8-13 μm (en donde el cielo despejado es transparente) es transferido fuera de la atmósfera terrestre.

El éxito de un dispositivo radiativo depende del desarrollo de materiales apropiados, principalmente de recubrimientos con selectividad en la región del infrarrojo, esto es con alta emitancia en la región de 8-13 μm y baja absorbancia en otras regiones del espectro electromagnético. A fin de evitar en un dispositivo de enfriamiento pasivo la transferencia de calor del ambiente a la superficie fría por convección del aire, también se necesita una cubierta anticonvectiva con una alta transmitancia en el infrarrojo. Adicionalmente, si el dispositivo debiera también enfriarse durante el día, la radiación solar no debería alcanzar a la superficie fría, o ser reflejada por esta.

1.2 ANTECEDENTES

Los primeros estudios científicos acerca del enfriamiento por radiación datan de principios de siglo con Arago [2]. Luego vinieron trabajos de Head [3] y Trombe [4]. Trombe estudió el enfriamiento radiativo hace 30 años y observó con un sistema experimental simple, que la temperatura puede caer de 14 a 30 °C debajo de la temperatura ambiente. Con un sistema más elaborado logró obtener temperaturas de 18 a 36 °C debajo de la temperatura ambiente [4]. Trombe también identificó las posibles aplicaciones del enfriamiento radiativo, en particular la obtención de agua a partir de la condensación de la humedad atmosférica.

Con el fin de evaluar el enfriamiento por radiación, uno tiene que conocer el espectro y la intensidad de la radiación atmosférica. Esta radiación es muy compleja [5-8] y depende de varios parámetros geográficos y atmosféricos. La fig. 1.1 muestra la radiación de cuerpo negro a cuatro diferentes temperaturas (1.1a), la radiación solar estraterrestre (1.1 b), así como la absortancia atmosférica a nivel del mar (1.1c).

En la atmósfera la radiación infrarroja emitida proviene de las transiciones rotacionales y vibracionales del vapor de agua (con una banda de absorción alrededor de 6.3 μm y alrededor de 20 μm); del dióxido de carbono (con una banda de absorción alrededor de 15 μm) y de las moléculas de ozono, con una banda de absorción situada en 9.6 μm . También se observa entre 8 y 13 μm una región en

donde no existe absorción (ventana atmosférica). Una pequeña región de baja absorción también se puede observar en 21 μm .

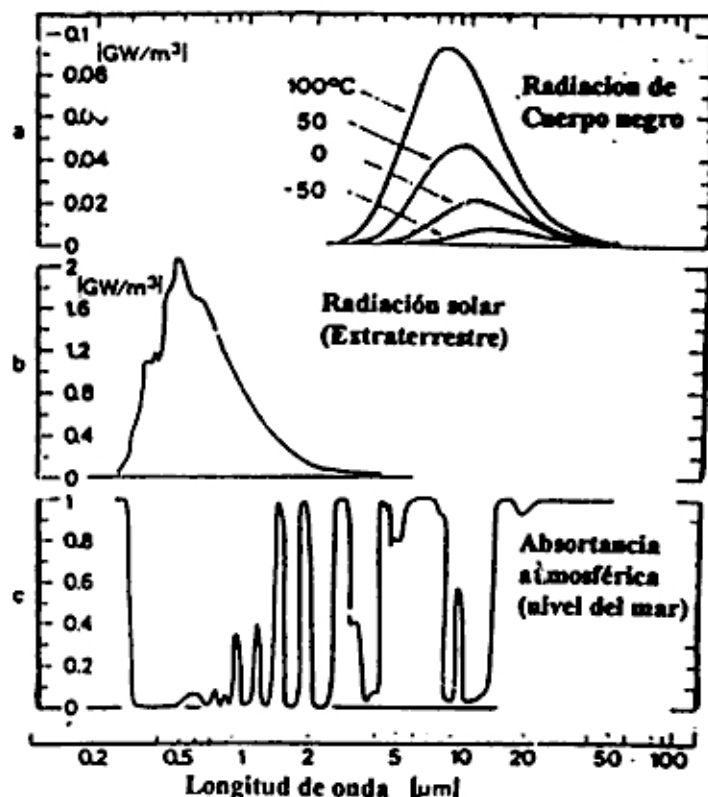


Fig. 1.1 Espectro de a) Radiación de cuerpo negro a 4 temperaturas, b) radiación solar fuera de la atmósfera terrestre c) típica absorción atmosférica. Tomada de [6]

Los primeros experimentos en enfriamiento radiativo fueron realizados empleando cuerpos negros, buenos absorbentes/emisores del infrarrojo. Con el fin de evaluar el enfriamiento radiativo en estos casos, la radiación infrarroja de la atmósfera se caracteriza como aquella correspondiente a la de un cuerpo negro, en donde se usa la temperatura del ambiente, T_{amb} , como la temperatura de radiación del cielo y se introduce una emisividad efectiva del cielo, ϵ_c . Entonces la potencia de radiación emitida por unidad de área será:

$$P_{\text{rad}} = \epsilon_c \sigma (T_{\text{amb}})^4 \quad 1.1$$

si P_{rad} se expresa en W/m^2 , entonces la constante de Boltzmann será $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{W}/\text{m}^2\text{K}^4$ y T_{amb} en grados Kelvin.

Considerando sólo intercambios de calor por radiación entre un cuerpo negro y el cielo, la temperatura de equilibrio, T_{eq} del radiador queda como,

$$T_{eq} = \epsilon_c^{1/4} T_{amb} \quad 1.2$$

ϵ_c depende de diferentes parámetros, pero principalmente del contenido de la humedad en la atmósfera y, en menor proporción, de la altura (presión atmosférica) del observador. Berdahl y Fromberg [7] propusieron una fórmula empírica relacionando ϵ_c con T_R , la temperatura del punto de rocío:

$$\epsilon_c = 0.741 + 0.0062(T_R - 273) \quad 1.3$$

y Martín y Berdhal [8] incluyeron el ajuste debido a la presión atmosférica P ,

$$\epsilon_c = 0.711 + 0.56\left(\frac{T_R - 273}{100}\right) + 0.73\left(\frac{T_R - 273}{100}\right)^2 + 0.0012(P - 1000) \quad 1.4$$

ϵ_c será cerca de 1 para un cielo nublado, pero puede ser 0.5-0.6 para zonas de gran altitud, pudiendo obtenerse temperaturas bajas de equilibrio según en la ec. 1.2.

Sin embargo, se puede obtener una mejor eficiencia de enfriamiento y temperaturas más bajas usando superficies selectivas apropiadas. Catalanotti [9] obtuvo con un radiador selectivo de aluminio recubierto con Tedlar potencias de enfriamiento de 50 W/m^2 para las noches y 20 W/m^2 para el día. En este último trabajo incluso a medio día la temperatura cayó en 15 °C debajo de la temperatura ambiente.

La transmitancia atmosférica se puede calcular en una forma más completa mediante un programa computarizado LOWTRAN 5 [10], el cual toma en cuenta los diferentes tipos de atmósferas. Eriksson y Granqvist [11] calcularon con este programa la relación entre la potencia de enfriamiento y la caída de la temperatura para diferentes modelos de atmósfera, tanto para un cuerpo negro como para una superficie selectiva ideal. Una superficie selectiva ideal es aquella que tenga una emisividad cero en todo el rango infrarrojo, salvo en la región de la ventana

atmosférica de 8-13 μm , en donde $e=1$. Esto es equivalente a obtener un material de reflectancia $R=100\%$ en todo el rango infrarrojo salvo en la ventana atmosférica en donde $R=0\%$. La Fig. 1.2 muestra este espectro ideal.

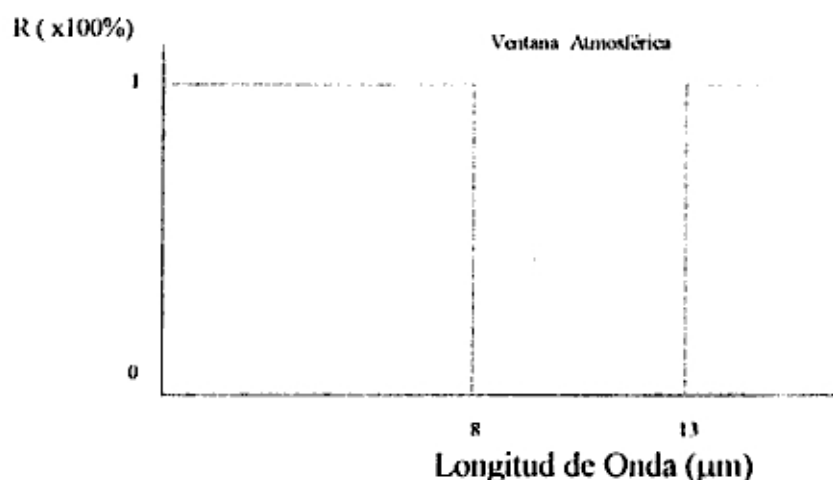


Fig. 1.2 Espectro de la de la reflectancia R en función de la longitud de onda (λ) de una superficie radiadora ideal.

Hasta el momento no se ha obtenido un material que posea estas propiedades, pero se acercan al caso ideal sistemas usando como sustrato Al y recubriendo en ella con materiales de alta absorción en la región de 8-13 μm . Los autores mencionados han demostrado que con una superficie negra se puede obtener caídas de temperatura entre 14 y 26 $^{\circ}\text{C}$, mientras que con superficies selectivas, la caída de temperatura puede ser bastante mayor, entre 27 y 62 $^{\circ}\text{C}$; para estos cálculos solo han considerado la transferencia de calor por radiación, y con una eficiencia del 50 % debido a las pérdidas por conducción y convección. Estos modelos y cálculos están en concordancia con los resultados experimentales obtenidos en las ref. [12, 13].

Los primeros experimentos se hicieron con láminas poliméricas metalizadas. PVC y Tedlar sobre aluminio muestra selectividad espectral [9]. Otra posibilidad es usar algunos gases con selectividad emisiva en el infrarrojo [14]. Pero hasta ahora los mejores resultados se han obtenido con MgO sobre Al, o SiO_2 , dopado con nitrógeno, sobre aluminio [15].

Como capas anticonvectivas, según los trabajos pioneros de Trombe [4], pueden utilizarse láminas de polietileno. Con la finalidad de reflejar la radiación solar, Nilsson et al. [16], reportaron sus resultados pigmentando las láminas de polietileno con ZnS, a fin de obtener enfriamiento durante el día. Tales pigmentos dispersan significativamente la parte visible de la radiación influyendo fuertemente en la reflexión de las longitudes de onda cortas de la radiación solar. Ellas tienden a ser menos eficientes para la zona infrarroja del espectro solar. También podría utilizarse cubiertas absorbentes. Granqvist y Eriksson [17] describieron también la posibilidad de usar materiales que absorben esencialmente todo el espectro solar pero que son transparentes en la región de la ventana atmosférica. A fin de minimizar las pérdidas por reflexión con esos materiales en la región de la ventana atmosférica, se podría emplear multicapas de índices de refracción definidos y espesores apropiados haciendo que actúe como una superficie antirreflectante en la zona entre 8-13 μm ; Granqvist y Eriksson muestran propiedades muy favorables de tales multicapas, usando CdTe/Te/ZnS [17]. El uso de una cubierta absorbente podría en principio producir problemas de calentamiento, reduciendo la eficiencia del enfriamiento, sin embargo combinando la pigmentación, dispersiva de la luz, con una capa absorbente parecen dar hasta el momento los mejores resultados [17].

1.3 OBJETIVOS DE LA TESIS

Para el presente trabajo se plantean los siguientes objetivos:

- Fabricar las películas de oxinitruros de silicio, utilizando las técnicas :
 - Depósito Químico de Vapor Repotenciado con Plasma y,
 - Evaporación con Haz de Electrones.
- Llevar a cabo la caracterización óptica, de composición y estructural de los recubrimientos destinados al enfriamiento por radiación.

Con el cumplimiento de estos objetivos pretendemos iniciar trabajos en este campo fértil de investigación, iniciando proyectos que nos lleven a la elaboración de dispositivos para enfriamiento pasivo los cuales tendrían interesantes aplicaciones potenciales principalmente en nuestras regiones andinas.

2. TECNICAS DE FABRICACION Y CARACTERIZACION DE PELICULAS DELGADAS

En este capítulo se describen los métodos de fabricación, así como las técnicas de caracterización de las películas de oxinitruro de silicio obtenidas en este trabajo.

2.1 TECNICAS DE FABRICACION

Pasaremos a explicar brevemente el arte de las técnicas de depósito utilizadas en este trabajo. Si bien es cierto ambas se realizan en vacío, parten de principios diferentes. Una de ellas está dentro de las llamadas técnicas químicas de depósito, mientras que la otra se enmarca dentro de las llamadas técnicas de físicas de depósito.

2.1.1 DEPOSITO QUIMICO DE VAPOR (CVD)

En esta técnica los gases precursores reactantes que contienen los elementos que van a ser parte constituyente de la película, siguen los siguientes pasos:

R1 Transporte de los reactantes a la región de la depósito

R2 Transporte de masa de los reactantes a la superficie del sustrato.

R3 Adsorción de los reactantes en la superficie del sustrato.

R4 Reacciones Fisicoquímicas dando lugar a la película y subproductos.

R5 Desorción de los subproductos.

R6 Transporte de masa de los subproductos a la columna principal de gas.

R7 Transporte de los subproductos a lo largo de la región de depósito y fuera de la cámara de reacción.

Un circuito equivalente de esta secuencia de pasos es mostrado en la Fig. 2.1.a.

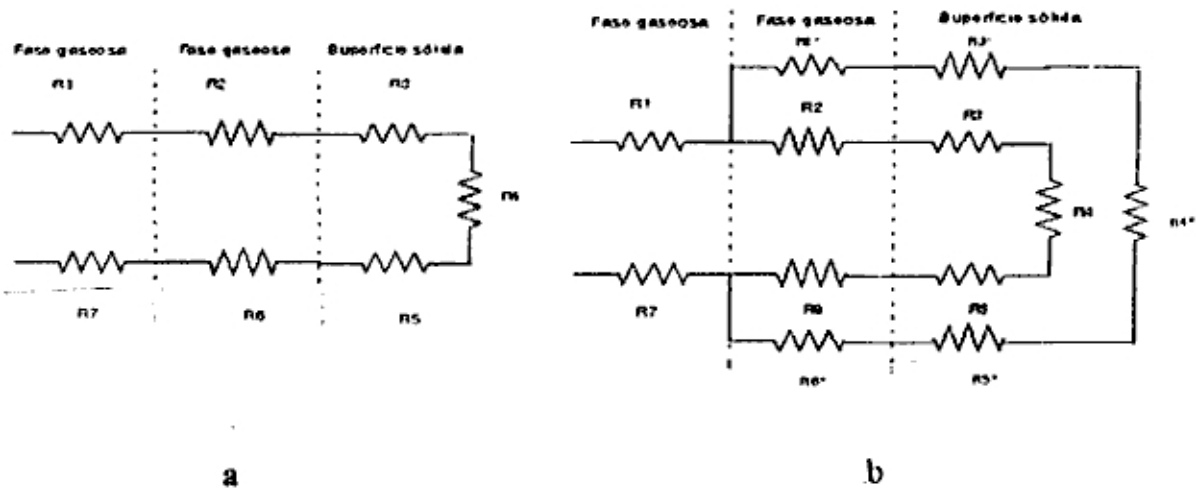


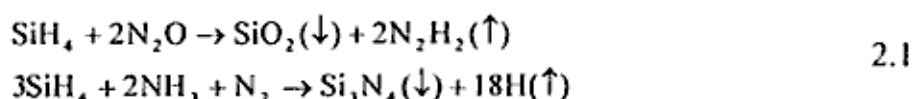
Fig. 2.1 a) Circuito equivalente de la secuencia de pasos seguidos para depósitos por C.V.D. b) Circuito de pasos seguidos para un sistema de depósito por P.E.C.V.D, en este caso se observa el camino normal seguido para depósitos hechos por CVD al que se le suma el camino paralelo seguido cuando se usa plasma.

Si adicionalmente generamos un plasma, una fracción de las especies del estado base precursor en fase gaseosa, reciben impacto electrónico, se disocian, excitan y generan especies reactivas. Todo esto en adición a las especies intactas del estado base, estas especies altamente reactivas también se difunden a la superficie y siguen una secuencia similar del proceso. En la Fig. 2.1.b se muestra un circuito que representa esta situación. Adicionalmente, la energía de activación para reacciones repotenciadas con plasma son típicamente menores que las realizadas por CVD [22].

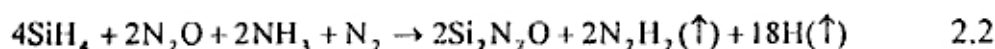
El nombre que adquiere la técnica de C.V.D al ser potenciada por plasma es P.E.C.V.D (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition); esta es considerada como una técnica adecuada para la fabricación de películas aislantes, su mayor ventaja radica en la baja temperatura de substrato necesaria para la reacción. Así, para depositar nitruro de silicio es necesario de 700 a 900 °C en C.V.D térmico

[18],[19], mientras que para realizar un depósito por P.E.C.V.D son necesarias temperaturas del orden de 250 a 350 °C [20],[21]. Esta baja temperatura es posible gracias a la sustitución de la energía térmica por energía eléctrica provista por la señal de radiofrecuencia , debido a esto es que se puede depositar sobre sustratos de bajo punto de fusión tales como aluminio o vidrio, los cuales no podrían ser utilizados cuando se emplea C.V.D.

Las reacciones químicas que ocurren en la fabricación de los extremos de los oxinitruros de silicio, esto es dióxido de silicio y nitruro de silicio, son respectivamente :



Para variar la estequiometría de los oxinitruros de silicio, al silano (SiH_4) se le adiciona óxido nítrico (N_2O), Amoníaco (NH_3) y nitrógeno (N_2) en diferentes proporciones. Una posible reacción, por ejemplo sería



en donde como producto de las reacciones, aparte del depósito sólido se desprenden también N_2H_2 y radicales H , los cuales pueden estar también presentes en la composición del material depositado.

La cámara que se utilizó para el depósito de los oxinitruros de silicio en este trabajo fue una estación Electrotech, modelo Delta 201 del Instituto Nacional De Engenharia e Tecnologia Industrial, Portugal.

Un esquema de la cámara de depósito utilizado, se muestra en la fig. 2.2; en esta se indica la entrada de los gases (SiH_4 , N_2O , NH_3 y N_2) y su precalentamiento, la fuente de radiofrecuencia. Asimismo se muestra el sistema de vacío, que está formado por una bomba rotatoria, una turbomolecular y una válvula de

estrangulamiento. Finalmente se muestra la región del portamuestra en donde se realiza el depósito a alta temperatura.

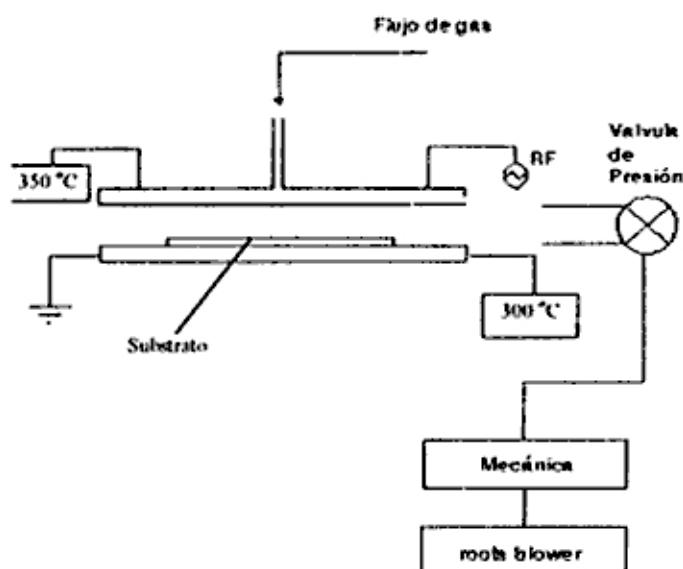


Fig. 2.2 Esquema del sistema de depósito por P.E.C.V.D. Se muestra la entrada de los gases reactantes, su precalentamiento y repotenciación con una fuente de radiofrecuencia. También se muestra el sustrato y el sistema para hacer vacío.

2.1.2 DEPOSITO POR EVAPORACION CON HAZ DE ELECTRONES (e-Beam). Esta es una forma usual de depósito físico a partir de la vaporización del material fuente mediante una fuente vaporizadora, que puede ser un filamento caliente, un haz láser, un haz de electrones, etc. En nuestro caso hemos usamos un haz de electrones para evaporar los materiales del blanco. Los sustratos fueron colocados a una determinada distancia frente a la fuente de evaporación . El principio del sistema de depósito por evaporación con un haz de electrones se muestra en la Fig. 2.3. Este sistema es comúnmente denominado evaporador por “e-beam”

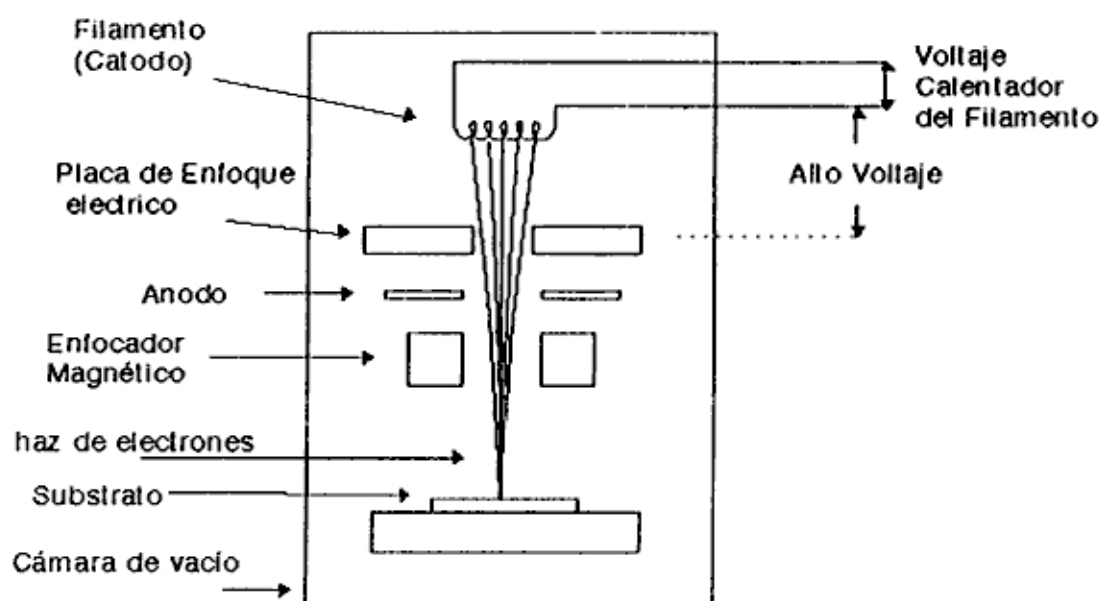


Fig. 2.3 Esquema de un sistema de depósito por evaporación con un haz de electrones del tipo auto-acelerado. Se muestra la disposición de los crisoles con los materiales a evaporar, así como el sustrato [22]

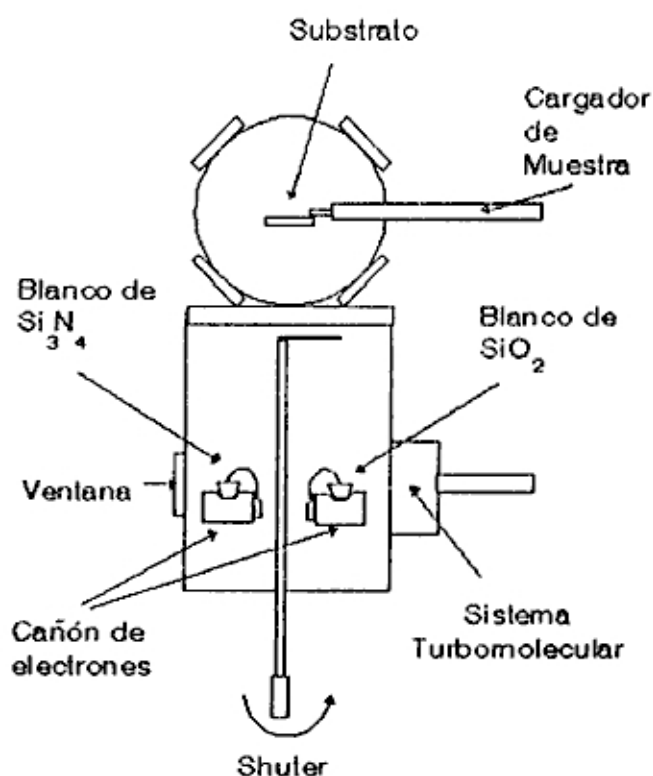


Fig. 2.4 Cámara de U.A.V utilizada para la fabricación de los oxinitruros de silicio por evaporación con un haz de electrones. Se muestra la disposición de los cañones de electrones, los materiales a evaporar, así como el sustrato.

El sistema evaporador “e-Beam”, consiste de un cátodo y un ánodo. Los electrones emitidos por el cátodo son acelerados a través de la diferencia de potencial mantenida entre el cátodo y el ánodo, y dirigidos por un campo magnético. El rango de potencial es de unos 20 a 30 KV. En nuestro caso el cañón de electrones utilizado es el llamado auto-acelerado [22], por que el substrato no esta colocado a alto voltaje. Para producir los electrones se utiliza un filamento resistivo de tungsteno (cañón termoiónico), la principal limitación de este sistema es su inhabilidad para trabajar a presiones mayores a 10^{-4} Torr [23]. El haz de electrones incide sobre el material a evaporar. La evaporación del material genera una nube, la que al incidir sobre el substrato va a generar la película. Utilizando varios cañones a la vez sobre diferentes materiales, se puede hacer la llamada coevaporación, logrando aleaciones. La composición de las películas depositadas es controlada ajustando las velocidades de evaporación de los respectivos elementos.

las ventajas que ofrece esta técnica son:

- Un ancho rango en el control de las velocidades de crecimiento.
- La ausencia de materiales extraños introducidos durante la deposición, ya que el haz de electrones altamente energético incide sobre el material a evaporar contenido en un envase (crisol, que para materiales dieléctricos es grafito) y no interacciona con ningún otro material de donde podría evaporarse algún contaminante.

Para el depósito de las películas por e-Beam se diseñó y ensambló una cámara de Ultra Alto Vacío (UAV) en el Instituto Superior Técnico de Portugal. (fig. 2.4). La cámara se equipó con un Sistema Turbomolecular de evacuación Leybold modelo 360 PT. Dos cañones de electrones de 2 Kw Varian modelo 989-0003, proveen la energía necesaria para evaporar el material del blanco; cada uno dispone de tres posiciones para colocar simultáneamente tres blancos y un sistema mecánico para intercambiarlos durante el depósito de la película. Un sensor piezoeléctrico, STM 100/MF, mide la velocidad de crecimiento de la

película. Una termocupla unida a un controlador Eurotherm modelo 815 sensa la temperatura del substrato.

2.2. TECNICAS DE CARACTERIZACION OPTICA, COMPOSICIONAL Y ESTRUCTURAL

Para el estudio de las películas delgadas de oxinitruro se utilizaron técnicas de caracterización ópticas, de composición y estructurales. Las técnicas ópticas utilizadas fueron la espectrofotometría visible, elipsometría y espectrofotometría infrarroja. Las técnicas de caracterización estructural fueron la difracción de rayos x y la microscopía electrónica por difracción de electrones. La composición en porcentaje atómico de las películas se determinó con la llamada Espectrometría de Retrodispersión de Rutherford (R.B.S)

2.2.1 CARACTERIZACION OPTICA

Las técnicas ópticas tienen muchas ventajas. Así por ejemplo ellas no concentran grandes cantidades de energía en regiones pequeñas, convirtiéndolas en técnicas esencialmente de carácter no destructivo. La importancia de evaluar las propiedades ópticas de las películas en el espectro visible y en el cercano infrarrojo surge de la necesidad de optimizar la reflectancia de estas frente al espectro solar, a fin de estudiar nuestros recubrimientos en dispositivos enfriadores pasivos

2.2.1.1 ESPECTROSCOPIA VISIBLE

La técnica se basa en hacer incidir un haz monocromático sobre una muestra y evaluar su transmisión o reflexión respecto a una referencia; para esto último generalmente se utiliza aire o una muestra especular de aluminio,

respectivamente. La Fig. 2.5 muestra el esquema de un típico espectrofotómetro visible.

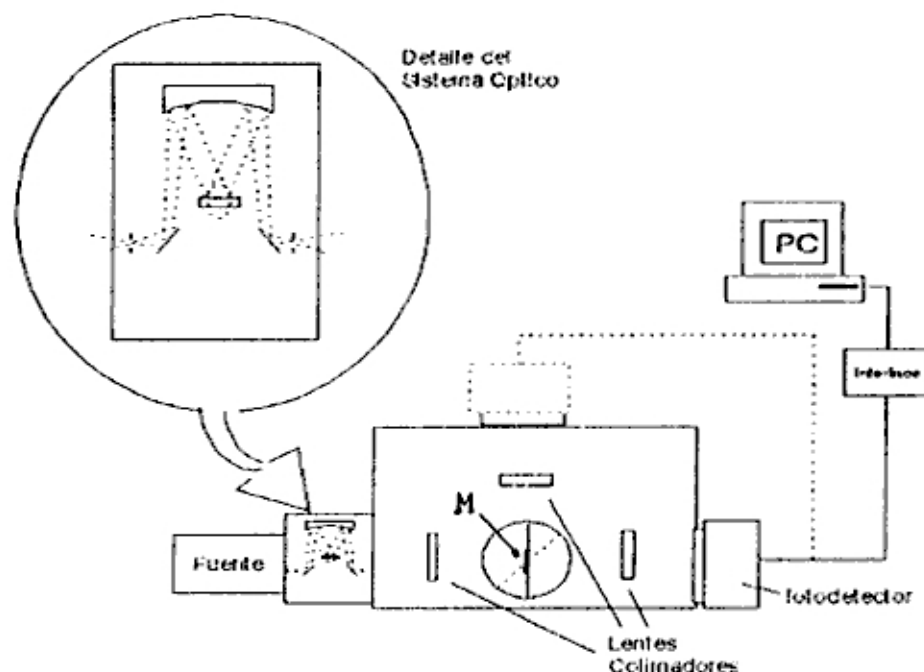


Fig. 2.5 Esquema de un espectrofotómetro visible. Se observa la Fuente, el sistema dispersivo (en detalle), la muestra (M), el detector, la PC interfazada al equipo. Se muestra en líneas cortadas la disposición del sistema para realizar medidas de reflexión

Un haz de luz generado por una lámpara halógena pasa a través de un sistema dispersor y se desdobra en sus diferentes componentes monocromáticas. Mediante un sistema mecánico se selecciona una de las componentes monocromáticas, la cual incide sobre la muestra (o referencia). El haz emergente incide sobre un detector. La información de la intensidad de la señal detectada para la correspondiente longitud de onda incidente va a una interfaz y de allí a una PC para posterior análisis. La señal reflejada o transmitida se obtiene de la manera siguiente:

$$I_i(\lambda, \theta) = \frac{I_{i \text{ Muestra}}(\lambda, \theta)}{I_{i \text{ Referencia}}(\lambda, \theta)}, \quad i=r,t \quad 2.3$$

donde los subíndices r y t son respectivamente reflejada y transmitida a través de la muestra, a una longitud de onda, λ , y bajo un ángulo de incidencia, θ .

En este trabajo se utilizó un Espectrofotómetro Optometrics modelo RS-325, con rango de trabajo de 325 a 800 nm del Lab. de Películas Delgadas de la U.N.I y un espectrofotómetro autoconstruido del Instituto Superior Técnico de Lisboa, con un rango de trabajo de 400 a 1200 nm

Cuando una radiación de intensidad I_0 y longitud de onda λ incide en un medio de índice de refracción n , parte de ella es reflejada, $I_R(\lambda)$, absorbida, $I_A(\lambda)$ y transmitida, $I_T(\lambda)$; por conservación de la energía se tiene

$$I = \frac{I_R(\lambda)}{I_0} + \frac{I_A(\lambda)}{I_0} + \frac{I_T(\lambda)}{I_0} = R + A + T \quad 2.4$$

para la región de fuerte absorción, ($T \ll 1 - R$), el coeficiente de absorción α , puede ser obtenido a través de la relación [24]

$$\frac{T}{(1 - R)} = \exp(-\alpha d) \quad 2.5$$

donde R se obtienen a partir de la relación para reflectancia normal [25]

$$R = \left(\frac{n - n_0}{n + n_0} \right)^2 \quad 2.6$$

donde n_0 es el índice de refracción para el aire y n el índice de refracción del material; estos se pueden determinar por la técnica de Elipsometría.

2.2.1.1.1 Elipsometría

La técnica se basa en la medición de los cambios de estado de polarización de la luz causados por su reflexión sobre una superficie. Los parámetros Físicos que caracterizan este estado de polarización son ψ y Δ relacionados por $\rho = \tan(\psi) \exp(i\Delta)$, estos valores se obtienen de relaciones algebraicas deducidas de la elipse de polarización [26]. Una representación del instrumento se muestra en la fig. 2.6.

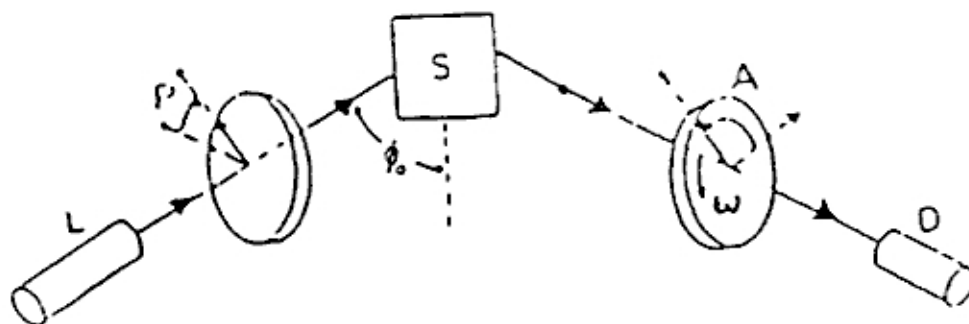


Fig. 2.6 Esquema óptico del elipsómetro de analizador rotante, se presenta la muestra S, el láser L, Polarizador P, el ángulo de incidencia ϕ_0 , el analizador A.

los valores de ψ y Δ calculados experimentalmente se introducen en ρ , el cual a su vez se relaciona con el índice de refracción del material n_1 , por medio del análisis para medios estratificados. En un sistema conformado por aire-substrato, se tiene según [26]

$$n_1 = n_0 \operatorname{sen}(\phi_0) \sqrt{\left(1 + \left(\frac{1-\rho}{1+\rho}\right)^2 (\tan(2\phi_0))^2\right)} \quad 27$$

donde $n_1 = n - ik$, índice de refracción complejo.

Para un sistema aire-película-substrato, se tiene la siguiente relación [26]:

$$\rho = \frac{\frac{r_{0p} + r_{12p} \exp(-2i\beta)}{1 + r_{0p} r_{12p} \exp(-2i\beta)}}{\frac{r_{0s} + r_{12s} \exp(-2i\beta)}{1 + r_{0s} r_{12s} \exp(-2i\beta)}} \quad 2.8$$

donde r_{ijk} , con $i=0,1$, $j=0,1$ y $K=p,s$, son los coeficientes de Fresnel de los medios 0(aire), 1(película), 2 (Substrato) y $\beta = \left(\frac{2\pi}{\lambda} d\right) \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \operatorname{sen}^2(\phi_0)}$, con d igual al espesor de la película. En la referencia [26] se muestra un método algebraico para la obtención del espesor de la película; en ella se deduce la siguiente relación:

$$d_1^m = d_1^0 + m \left(\frac{\lambda}{2} \right) (\sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2(\phi_0)})^{-1} \quad 2.9$$

donde m es un entero. Se puede notar las múltiples soluciones que arroja para el espesor, razón por la cual se necesita de otro método de medida (por ejemplo un perfilómetro) para hallar un espesor aproximado; a partir de ella proceder con las medidas elipsométricas para una aproximación mas fina; en el presente trabajo fue utilizado un Elipsómetro Rudolph Research auto El a una longitud de onda de 632.8 nm. del Instituto de Engenharia de Sistemas e Computadores de Lisboa para medir el índice de refracción de las películas de $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ depositados en un substrato de silicio pulido ($n_2 = 1.46$). Para determinar el espesor de las películas, se utiliza un perfilómetro Alpha-Step Tencor modelo 200 que provee medidas de ± 5 nm de error.

2.2.1.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)

La técnica de caracterización mas importante realizada sobre nuestro material es la espectrofotometría infrarroja. Esta permite obtener información acerca de los modos vibracionales de los elementos moleculares del material, permitiendo de este modo identificar las bandas de absorción; las muestras convenientemente optimizadas poseerán en la ventana atmosférica un valor máximo en la absorción, muy adecuado para las aplicaciones de enfriamiento por radiación.

Existen dos tipos de espectrofotómetros IR: Dispersivo y por transformadas de Fourier.

2.2.1.2.1 Espectrofotómetro infrarrojo dispersivo

En un espectrofotómetro dispersivo tradicional la radiación de la fuente pasa a través de la muestra y es dispersada por algún elemento óptico, usualmente un sistema de rendijas; asegurando que la luz que va a llegar al detector en cualquier momento sea monocromática. Para diferenciar las frecuencias de luz muy

próximos espacialmente (resolución del equipo), es necesario aumentar la estreches de las rendijas. Una representación del instrumento se muestra en la fig. 2.7.

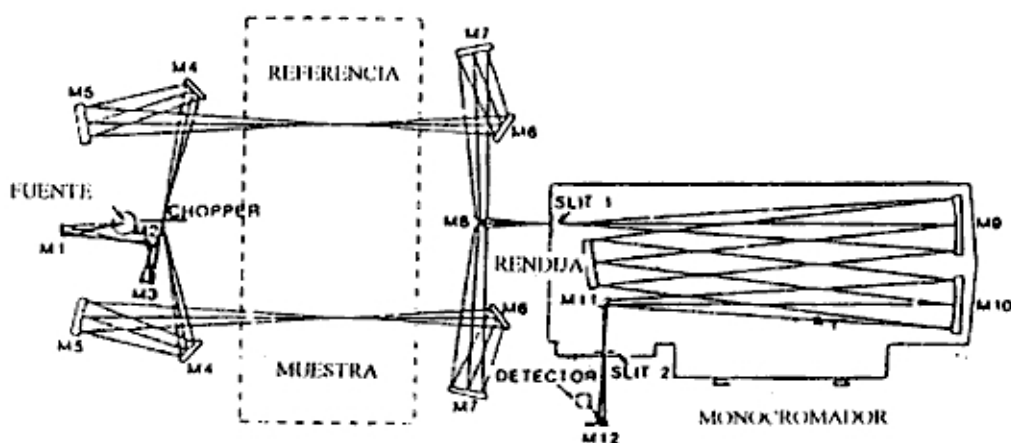


Fig. 2.7 Esquema óptico del espectrofotómetro dispersivo. Se observa, la fuente de luz , los espejos M_i , $i \in [1,12]$, el chopper , las rendijas del monocromador, la rejilla y el detector de radiación . tomado de [27]

2.2.1.2.2 Espectrofotómetro infrarrojo por transformada de fourier (FTIR)

El equipo está basado en el interferómetro de Michelson. La fig. 2.8, muestra el esquema de un FTIR, cuyo funcionamiento se puede resumir como sigue:

La radiación colimada de una fuente infrarroja, A, incide en el partidor de haz , B (básicamente una película muy delgada de germanio). Como su nombre lo indica el partidor de haz divide el rayo en dos partes iguales. El 50 % de haz de luz es transmitido a través de B y se dirige hacia el espejo fijo, C. El 50 % restante, es reflejado en B y se dirige hacia el espejo móvil, D. Los rayos son reflejados en las superficies de los dos espejos y re combinados en el partidor del haz. La interferencia constructiva o destructiva ocurrirá dependiendo de la posición relativa del espejo móvil respecto del espejo fijo. (Cuando las distancias del partidor de haz a los espejos fijo y móvil son iguales, tenemos una interferencia constructiva, por que la diferencia entre los caminos ópticos es cero.

Cuando la retardación óptica no es cero, los rayos de las dos ramas del interferómetro pueden estar desfasadas, entonces ocurre interferencia destructiva, y por lo tanto la intensidad se reduce).

El haz resultante pasa a través de la muestra donde se da una absorción, y entonces continúa hacia el detector

Es importante tener en cuenta que cada punto del interferograma representa la suma de componentes de cada frecuencia modulada. Cada punto contiene información de la totalidad de la región infrarroja a la cual el detector es sensible. En realidad el detector observa todas las frecuencias simultáneamente

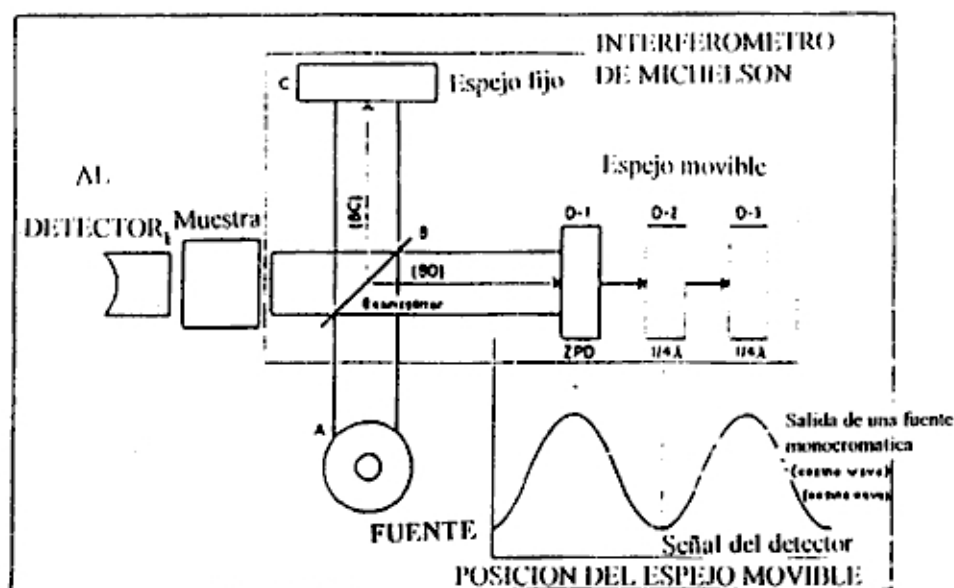


Fig. 2.8 Esquema de un FTIR. Se muestran las tres partes básicas: La fuente (F), el interferómetro de Michelson (I.M) y el detector (D). Obtenido de [27]

Para un interferómetro de Michelson ideal, [28], la expresión matemática para la intensidad, $I(x)$, de radiación monocromática retardada x , viajando hacia el detector es:

$$I(x) = 2IRI[1 + \cos(2\pi\hat{\nu}x)] \quad 2.10$$

y para luz policromática tenemos:

$$I(x) = \int_0^{\infty} 2I(\hat{\nu})R(\hat{\nu})T(\hat{\nu})[1 + \cos(2\pi\hat{\nu}x)]d\hat{\nu} \quad 2.11$$

donde $\hat{\nu}$, es el número de onda (el recíproco de la longitud de onda) de la radiación en el gas o vacío en el interferómetro, $I(\hat{\nu})$ es la intensidad de la radiación de número de onda $\hat{\nu}$ que incide sobre el partidor de haz. $R(\hat{\nu})$ y $T(\hat{\nu})$ son la reflectancia y transmitancia del partidor de haz al número de onda $\hat{\nu}$. $R(\hat{\nu}) + T(\hat{\nu}) = 1$, asumiendo la eficiencia del partidor de haz igual a 100 %. La parte variable del interferograma es llamada la función interferograma, $F(x)$ y

$$F(x) = \int_0^{\infty} A(\hat{\nu})[\cos(2\pi\hat{\nu}x)]d\hat{\nu} \quad 2.12$$

donde $A(\hat{\nu}) = 2I(\hat{\nu})R(\hat{\nu})T(\hat{\nu})$. Idealmente las intensidades espectrales, $A(\hat{\nu})$, son obtenidas de esta utilizando el teorema de la transformada de Fourier :

$$A(\hat{\nu}) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} F(x)\cos(2\pi\hat{\nu}x)dx \quad 2.13$$

Entonces para obtener un espectro de transmitancia de una muestra por FTIR, lo que se debe hacer es coleccionar el interferograma sin muestra y una transformada de Fourier de este. esto es, la intensidad de la radiación a ese número de onda versus el número de onda plotado. El rango dado en número de onda que tiene un FTIR esta dado por la fuente, partidor de haz y detector. Luego se puede colocar la muestra, coleccionar el interferograma y con ello obtener la transformada de Fourier, obteniéndose así un segundo espectro de intensidad. La transmitancia se obtiene finalmente dividiendo el segundo espectro obtenido entre el primero.

Los espectrómetros dispersivos trabajan razonablemente bien. Sin embargo la gran cantidad de piezas móviles, la complejidad del sistema óptico, así como la baja velocidad de sensado los hacen menos aconsejables que los FTIR

En el presente trabajo los espectros infrarrojos se tomaron en un espectrofotómetro Nicolet por transformada de Fourier, (FTIR) modelo 800 (Instituto Superior Técnico de Lisboa) y un espectrofotómetro dispersivo Specord 75IR, doble haz, con rango de trabajo de 400-4000 cm^{-1} de la facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Ingeniería.

2.2.2. COMPOSICION DE LAS PELICULAS

Conocer la composición de los materiales fabricados es importante para poder correlacionar lo obtenido con las condiciones de preparación, así como con las demás características Físicas. Para lograr este propósito se utilizó la Espectrometría de Retrodispersión de Rutherford

2.2.2.1 ESPECTROMETRIA DE RETRODISPERSION DE RUTHERFORD (RBS).

Esta técnica es usual cuando se desea obtener la composición atómica de los recubrimientos y se da con una aproximación del 1%. Este método consiste en hacer incidir en forma perpendicular partículas de muy alta energía (del orden de MeV) y baja masa sobre un blanco. La transferencia de energía es medida luego de interactuar con los núcleos del blanco en un choque elástico. Las partículas α (núcleos de ^4He) con masa M_1 y energía E_1 , inciden perpendicularmente sobre la muestra interactuando con núcleos de masa M_2 inicialmente en reposo; aquellas partículas dispersadas elásticamente con un ángulo de dispersión θ menor de 90° (partículas retrodispersadas) y energía E_2 son detectadas. Un diagrama típico de un espectrómetro RBS es mostrado en la fig. 2.9.

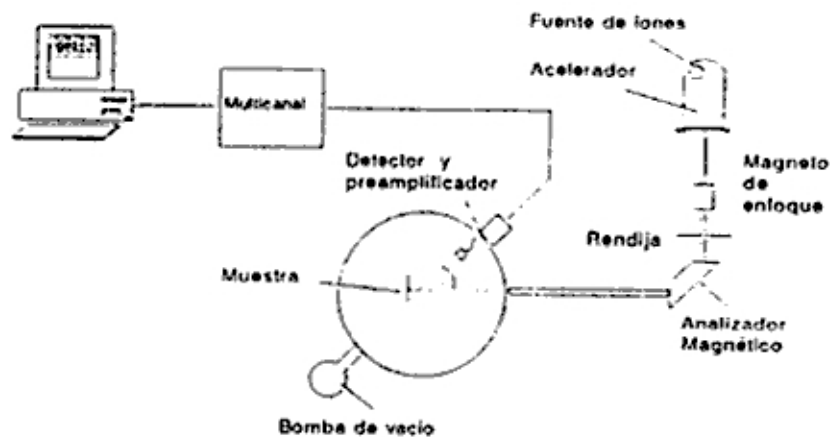


Fig. 2.9 Representación esquemática de un sistema típico para Espectrometría de Retrodispersión de Rutherford (RBS).[29]

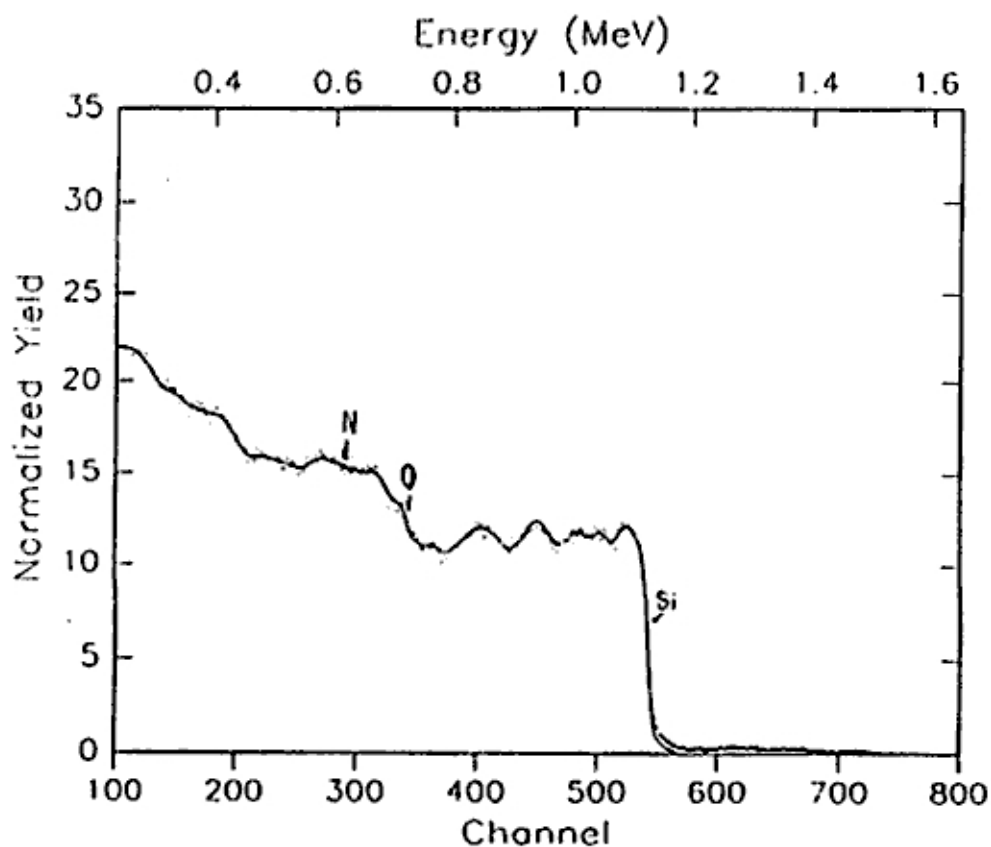


Fig. 2.10 Típico diagrama obtenido por Espectrometría de Retrodispersión de Rutherford (RBS), se indican las posiciones en canales del N, O y Si.

La energía del haz incidente (E_1) es relacionada con la energía del haz retrodispersado (E_2), a través de un factor de proporcionalidad (K_M), llamado factor cinemático de proporcionalidad:

$$\frac{E_2}{E_1} = K_M = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2 \quad 2.14$$

El experimento lo podemos dividir en tres etapas; la primera que consiste en la generación de las partículas α por una fuente de iones, luego se incrementa su energía a través de un acelerador de partículas. Un sistema de enfoque y selección de partículas de la misma energía provee un haz monoenergético de partículas de alta energía. El haz de partículas incide con dirección normal al blanco a analizar; la muestra está dentro de una cámara de vacío ($\sim 10^{-5}$ Torr). Algunas de las partículas incidentes son retrodispersadas y al llegar al detector generan una señal eléctrica. De acuerdo a la intensidad de la señal eléctrica generada (proporcional a la energía de la partícula), se va almacenando como cuenta dentro de un multicanal. La información pasa a través de una interfaz a una computadora para un posterior análisis de los resultados. Una espectrograma típico de una medida realizada con esta técnica se muestra en la fig. 2.10

En el análisis de las películas delgadas se utilizó un Espectrómetro con energía de las partículas α de 1.6 MeV, la incidencia fue perpendicular y el haz retrodispersado fue detectado a 20 grados del haz incidente, del laboratorio de Espectrometría del instituto Superior Técnico de Lisboa.

2.2.3. CARACTERIZACION ESTRUCTURAL

Las técnicas utilizadas para la caracterización estructural fueron: difracción de rayos X y Microscopía Electrónica de Transmisión

2.2.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La difracción de rayos x es una conocida técnica para analizar materiales cristalinos. Cada átomo expuesto a un haz de rayos x se convierte en la fuente de una onda dispersada coherente, la cual interfiere con las ondas de los átomos vecinos (red cristalina). Este es el llamado fenómeno de difracción. La relación que nos da las posiciones para las cuales ocurre máximos de difracción, es la ley de Bragg [i], [ii],

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad 2.15$$

con

d: distancia interplanar

θ : ángulo entre el haz incidente y el plano del cristal

λ : longitud de onda del haz de rayos x

n: número entero.

La fig. 2.11 muestra un rayo de rayos X paralelos penetrando a una pila de planos de espaciamiento d, reflejándose con un ángulo θ . Cada plano refleja una fracción del haz incidente. Los haces reflejados se combinan finalmente para formar un rayo difractado.

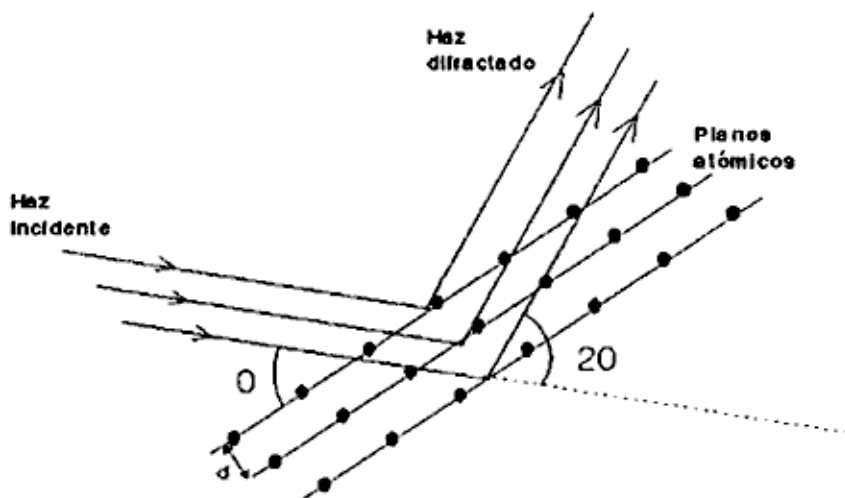


Fig. 2.11 Condición de reflexión en la ley de Bragg. Tomado de [i], se muestra el haz incidente, el haz difractado y los planos atómicos

El haz de rayos X se genera haciendo incidir un haz de electrones de carga, e , acelerados por una diferencia de potencial V , sobre un blanco metálico. Los electrones sufren una pérdida de la energía eV , cuando interactúan con el campo eléctrico alrededor del núcleo de un átomo del blanco. Los rayos X obtenidos tienen asociada una longitud de Onda $\lambda = hc/eV$, donde h , es la constante de Planck y c , la velocidad de la luz. La intensidad total de la radiación es proporcional al número atómico del material, es por eso que lo blancos son de elementos pesados. Si el voltaje impuesto para acelerar los electrones llega a un nivel crítico en el que los electrones penetran al interior de los átomos del blanco y deslocalizan los electrones de sus capas mas internas se obtiene un espectro característico para cada elemento ([30]). El difractómetro consiste de un Goniómetro para medir el ángulo de difracción y de un número de diferentes circuitos electrónicos para determinar la intensidad de la difracción a cualquier ángulo . En el tubo contador de rayos X se detecta la radiación difractada. El contador transforma el espectro de radiación en un espectro de pulsos , los cuales después de la respectiva amplificación, pueden pasar a un graficador, o a través de una interfaz a una PC para posterior análisis. La fig. 2.12 muestra el esquema de un difractómetro de rayos X.

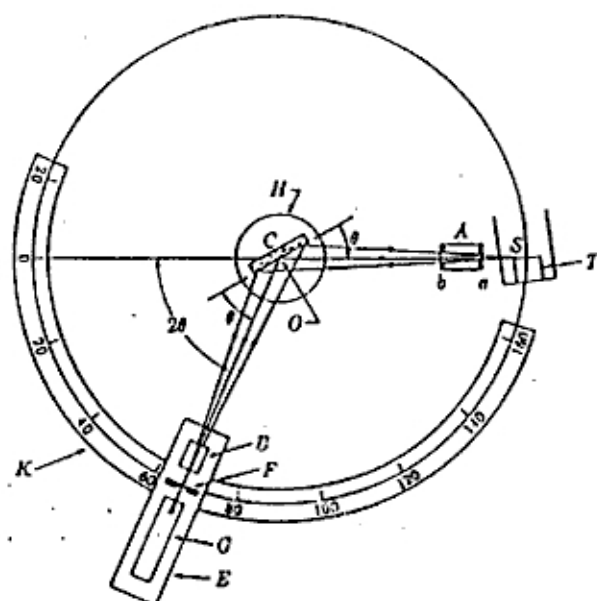


Fig. 2.12 Sistema óptico de un difractómetro de rayos X . Tomado de [30]

Los espectros de rayos x los obtuvimos utilizando una fuente CuK α /Ni con una longitud de onda de 0,154178 nm. del lab. de Espectrometría de la facultad de Ingeniería de minas de la Universidad nacional de Ingeniería.

2.2.3.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión es un instrumento realmente versátil. Este es usado para estudiar la estructura de materiales y también para estudiar la morfología. El microscopio electrónico está constituido básicamente por tres partes: un sistema de iluminación, que consiste de un cañón de electrones y las lentes condensadoras, un sistema formador de imágenes y el sistema proyector, La fig. 2.13 muestra el esquema de un microscopio electrónico y su comparación con un microscopio óptico.

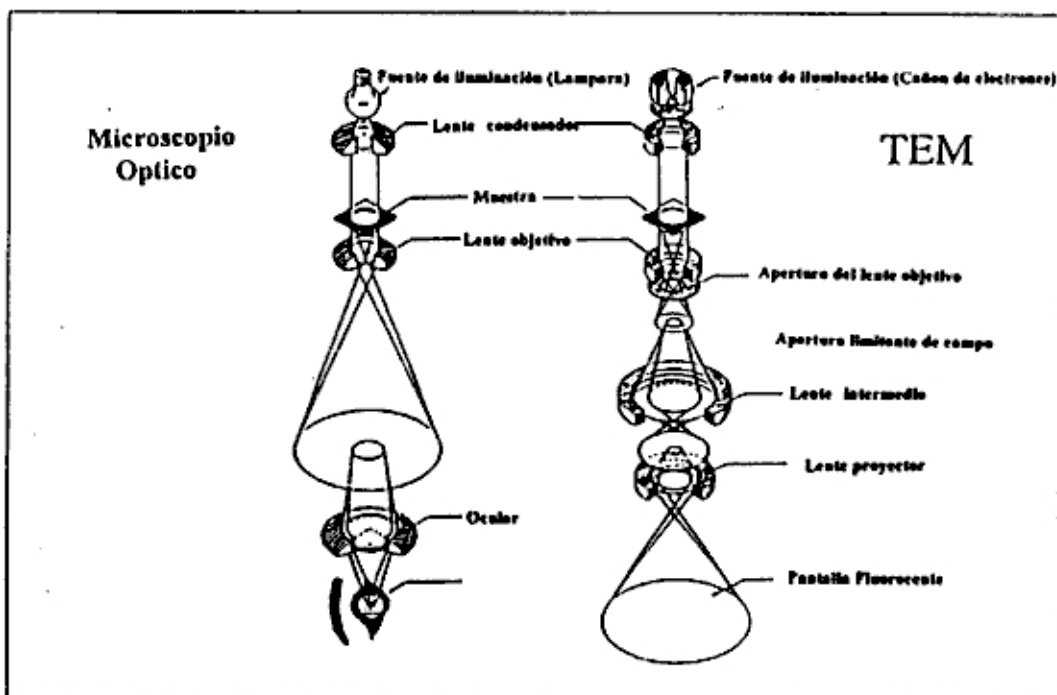


Fig. 2.13 Comparación entre un microscopio óptico y un microscopio electrónico de transmisión, se muestran las similitudes entre los sistemas ópticos así como las diferencias en sus fuentes de radiación y los lentes, [32]

El principio de trabajo de un microscopio electrónico no difiere mucho de su análogo óptico. La muestra es iluminada por un haz monocromático de electrones y una imagen rotada y aumentada es formada en el lente objetivo. Esta imagen es a su vez proyectada en una pantalla fluorescente por medio de un sistema intermedio de lentes proyectores. Un segundo modo de operación consiste en enfocar los lentes intermedios por detrás del plano focal del lente objetivo, generándose los patrones de difracción en la pantalla fluorescente. Conociendo las relaciones entre la red recíproca y la estructura cristalina, podemos identificar la estructura del material [33] La fig. 2.14 muestra esquemáticamente el TEM en la posición de obtener imagen y en la posición de obtener difracción.

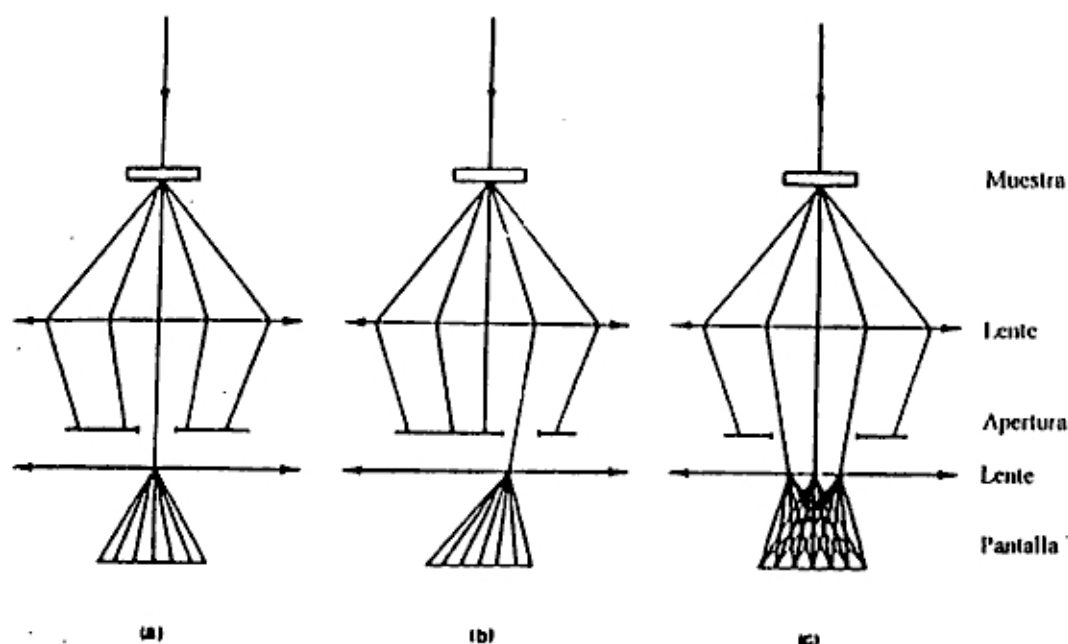


Fig 2.14 Formación de imagen de un microscopio electrónico. (a) Campo Brillante: Solo el haz transmitido contribuye a la imagen. (b) Campo Oscuro: Solo un haz difractado contribuye a la formación de la imagen. (c) Imagen de la Estructura: La imagen es formada por un gran número de rayos difractados. Tomado de [34].

Para la toma de los espectros de difracción , y las imágenes de campo oscuro y brillante se utilizó un Microscopio electrónico de Transmisión, modelo EM PHILIPS 300 del laboratorio de microscopía electrónica de la Universidad Nacional de Ingeniería.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Los resultados se van a presentar empezando por las condiciones de preparación de las películas de oxinitruro de silicio, siguiendo con la caracterización óptica, de composición y estructural.

Las películas de oxinitruro de silicio fueron obtenidas utilizando las dos técnicas de fabricación descritas en el capítulo 2. Para las fabricadas por depósito químico de vapor repotenciado con plasma (PECVD) se utilizó un equipo comercial (Cap. 2.1.1), mientras que para la fabricación por evaporación con haz de electrones (e-Beam), se utilizó una cámara especialmente ensamblada para desarrollar el presente trabajo (Cap. 2.1.2).

3.1 *CONDICIONES DE FABRICACION.*

En esta sección se presentaran las condiciones de preparación de las películas de oxinitruro de silicio, que serán mostradas en el siguiente acápite. En primera instancia se darán las condiciones de depósito de las películas obtenidas por PECVD y se proseguirá con las obtenidas por e-Beam.

Las películas fabricadas por PECVD son usadas como una línea de base para compararlas con aquellas preparadas usando e-Beam.

3.1.1 FABRICACION DE LAS PELICULAS POR (PECVD).

Para la fabricación de las películas de SiO_xN_y usando la técnica de Depósito Químico de Vapor Repotenciado con Plasma (PECVD), se siguió el procedimiento presentado en la fig. 2.2. Cuando la cámara de alto vacío llega a una presión

de 10^{-6} Torr a través de un sistema turbomolecular de bombeo, un flujo de gas precalentado a 350 °C (una mezcla de silano, amoníaco, óxido nitroso y nitrógeno) ingresa a la cámara, y un plasma es producido por una fuente de poder de 450 Watts de radiofrecuencia . Las películas son depositadas en un substrato calentado a 300 °C. La presión durante el depósito se mantuvo constante a 700 mTorr usando para ello una válvula de estrangulamiento. La tabla 3.1 presenta las muestras obtenidas bajo diferentes condiciones de fabricación.

Muestra	$\frac{[N_2O]}{[N_2O]+[NH_3]}$	SiH ₄ (sccm)	NH ₃ (sccm)	N ₂ O (sccm)	N ₂ (sccm)	Vel. de Dep. (Å/s)
CVD1	1.00	125	-	2500	-	242
CVD2	0.80	125	500	2000	-	250
CVD3	0.67	125	500	1000	1000	220
CVD4	0.5	125	500	500	1500	189
CVD5	0.17	125	500	100	3000	134
CVD6	0.09	125	500	50	3500	134
CVD7	0.00	300	500	-	3500	117

Tabla 3.1 Identificación de las películas delgadas obtenidas por PECVD y los parámetros usados en su fabricación. Los flujos de Amoníaco, Oxido nitroso y nitrógeno son mostrados.

3.1.2 DEPOSITO POR EVAPORACION CON HAZ DE ELECTRONES.

Se evaporó nitruro de silicio (Si₃N₄) con una pureza del 98% y dióxido de silicio (SiO₂) con una pureza de 99.99% de CeracTM. La presión durante el depósito se mantuvo en el rango entre 10^{-7} - 10^{-5} Torr. El substrato fue colocado normal a la fuente evaporadora; aunque no fue intencionalmente calentado, su temperatura

durante el depósito fue de aproximadamente 45 °C y 100 °C para las películas situadas a 55 y 12 cm de la fuente respectivamente. La cámara (fig. 2.4), dispone de un sistema que permite utilizar por cada depósito, múltiples substratos. Los substratos utilizados fueron: superficies de silicio pulidas por las dos caras, vidrio Corning 7059 y aluminio evaporado de 2 µm de espesor. Las películas fueron obtenidas siguiendo dos diferentes maneras de depósito:

- Coevaporación de SiO₂ y Si₃N₄
- Evaporación de Si₃N₄

3.1.2.1 CO-EVAPORACION DE SiO₂ Y Si₃N₄.

El substrato fue colocado en posición normal a la fuente evaporadora y a una distancia de 12 cm. Se utilizó en este caso dos cañones de electrones. Cada cañón de electrones se cargó con blancos de SiO₂ y Si₃N₄. Los depósitos se realizaron variando la potencia del haz evaporador sobre cada uno, logrando de esta manera la variación de la estequiometría desde SiO₂ hasta Si₃N₄. Las condiciones de preparación se muestran en la tabla 3.2.

Código de la muestra	Potencia del haz evap. del (Si ₃ N ₄) (W)	potencia de haz evap. de (SiO ₂) (W)	Presión de depósito (Torr)
CEB1	400	200	3.2 x 10 ⁻⁶
CEB2	500	300	1.9 x 10 ⁻⁶
CEB3	200	240	1.8 x 10 ⁻⁶

Tabla 3.2 Identificación de las películas delgadas obtenidas por co-evaporación con haz de electrones (e-Beam) y los parámetros de fabricación, potencia del haz evaporador y la presión de deposición.

3.1.2.2 EVAPORACION DE Si₃N₄.

Se evaporó Si₃N₄ a diferentes presiones de la cámara de U.A.V y a diferentes velocidades de depósito (tabla 3.3). En los trabajos de Eriksson et. al ([35]), se

muestra que la presión durante el depósito es importante para controlar la variación de los parámetros x e y de la relación SiN_xO_y . Las películas se depositaron colocando los substratos a 12 y 55 cm de la fuente evaporadora. Para lograr por ejemplo uno de los extremos en la concentración de los oxinitruros (SiO_xN_y , $x=2$ e $y=0$), se evaporó directamente SiO_2

Experimentalmente es mas difícil fabricar películas por este método de coevaporación de SiO_2 y Si_3N_4 que evaporando solo Si_3N_4 a diferentes condiciones de depósito, debido a que hay que controlar la velocidad de crecimiento de dos materiales diferentes. Para lograr esto hay que emplear dos detectores de espesor; por otro lado variando convenientemente la posición del material a evaporar se logra que el haz de electrones incidente siempre evapore el material deseado de una manera uniforme, permitiendo mantener la velocidad de crecimiento.

muestra	Evaporación de	Presión de la cámara de vacío (Torr)	Velocidad media de Deposito (Å/s)	distancia (cm) fuente-substato (cm)
EB1	SiO_2	4.8 e^{-6}	14.74	12
EB2	Si_3N_4	3 e^{-5}	6.38	12
EB3	Si_3N_4	6 e^{-6}	4.28	12
EB4	Si_3N_4	1.8 e^{-6}	2.99	12
EB5	Si_3N_4	1.1 e^{-6}	1.3	12
EB6	Si_3N_4	$4. \text{ e}^{-5}$	0.18	55
EB7	Si_3N_4	2.1 e^{-6}	0.21	55
EB8	Si_3N_4	8.6 e^{-7}	0.3	55

Tabla 3.3 Identificación de las películas delgadas obtenidas por evaporación con haz de electrones (e-Beam) de Si_3N_4 y SiO_2 ; se indican también los parámetros usados en la fabricación y la presión de la cámara de vacío.

3.2 COMPOSICION DE LAS PELICULAS

La composición de las películas fue obtenida utilizando Espectrometría de Retrodispersión de Rutherford (RBS). En los espectros de retrodispersión obtenidos se introduce el espesor de las películas obtenidas con el perfilómetro y utilizando un programa de computación (RUMP) [36], Se obtiene la composición de las películas en porcentaje atómico.

3.2.1 COMPOSICION DE LAS PELICULAS FABRICADAS POR PECVD

Las películas fabricadas por PECVD, muestran la siguiente composición:

Muestra	[Si] % at.	[O] % at.	[N] % at.
CVD1	33.3	66.6	0
CVD2	34.23	41.83	23.66
CVD3	35.07	28.31	34.22
CVD4	36.34	22.39	40.56
CVD5	36.51	7.61	50.7
CVD6	37.61	6.76	54.93

Tabla 3.4 Identificación de las películas delgadas obtenidas por PECVD y sus composición obtenida por RBS

En la fig. 3.1 se presenta gráficamente lo mostrado en la tabla 3.4. En esta se muestra el porcentaje de los átomos de oxígeno, nitrógeno y silicio en las películas, función de los flujos de los gases reactantes, $(N_2O)/(N_2O+NH_3)$. Se observa que a medida que aumenta este cociente se incrementa significativamente las concentraciones de oxígeno, [O], y disminuye el porcentaje de nitrógeno [N], mientras que la proporción de silicio, [Si], permanece prácticamente constante con una ligera variación en el porcentaje atómico de 38 hasta 33.3. Esto significa

que la estequiometría de la película es muy sensible de la proporción relativa de N_2O y NH_3 , y que por lo tanto con este método podemos obtener variadas estequiometrías del oxinitruro.

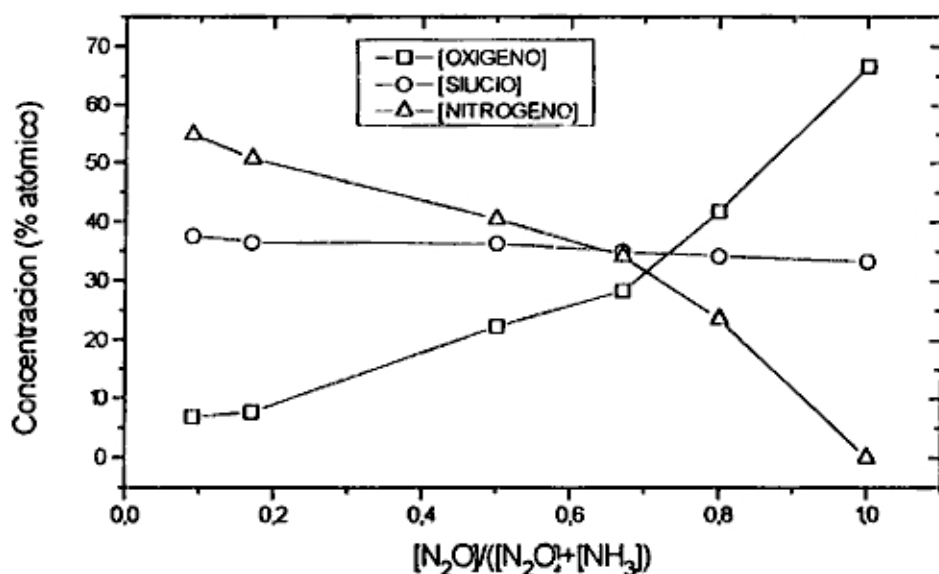


Fig. 3.1 Concentración de las películas de oxinitruros de silicio fabricadas por PECVD, como una función de la relación de flujos de depósito, $[N_2O]/([N_2O]+[NH_3])$.

3.2.1 COMPOSICION DE LAS PELICULAS FABRICADAS POR EVAPORACION CON HAZ DE ELECTRONES.

La composición de las películas de SiO_xN_y , fabricadas por evaporación con haz de electrones es mostrada en la tabla 3.5. La muestra EB1, presenta una composición correspondiente al dióxido de SiO_2 , la cual era de esperarse, pues fue obtenida al evaporar SiO_2 con el haz de electrones según las condiciones de depósito mostrada en la tabla 3.3.

La fig. 3.2 muestra el porcentaje de concentración del [Si], [O] y [N] en la película para varios valores de la presión en la cámara de depósito. Se observa que para altos vacíos ($P < 2 \times 10^{-6}$ Torr) y bajos vacíos ($P > 6 \times 10^{-6}$ Torr) disminuye la concentración de [N] en la muestra, en el rango entre ($2 \times 10^{-6} < P < 6 \times 10^{-6}$ Torr) se obtiene la presencia algo significativa de [N], (10 %.)

muestra	[Si] % at.	[O] % at.	[N] % at.
EB1	33	66.6	0
EB2	53	46.3	0.68
EB3	54.1	33.8	12.1
EB4	59.1	31.2	9.57
EB5	63.78	29.5	0.22
EB6	45.7	37.3	16.5
EB7	54.8	41.1	4.1
EB8	37	53.4	5.5

Tabla 3.5 Composición de las películas correspondientes a las muestras especificadas en la tabla 3.3. Obtenida por espectrometría de retrodispersión de Rutherford.

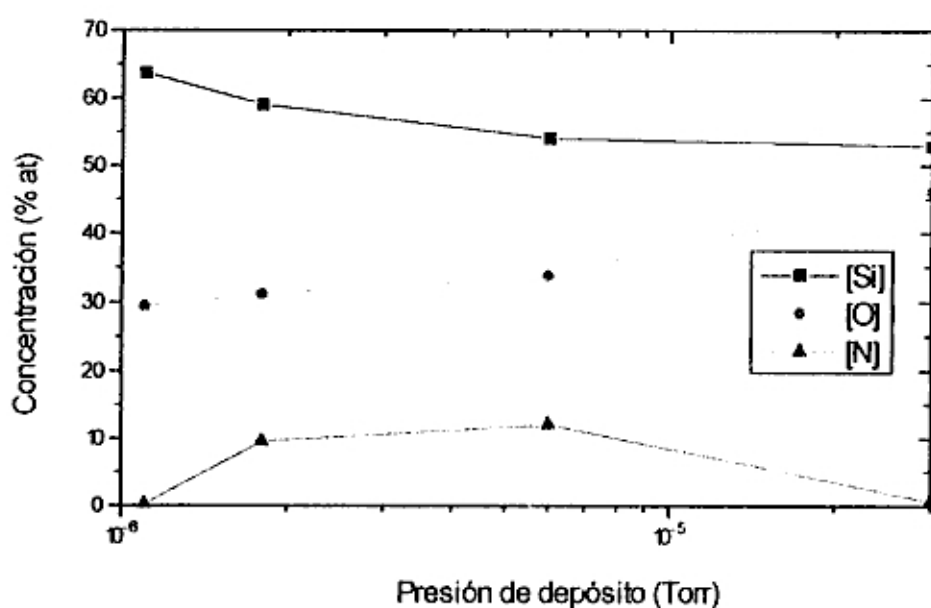


Fig. 3.2 Concentración de [Si], [O], [N] de las películas de oxinitruro de silicio fabricadas por haz de electrones como una función de la presión en la cámara de vacío antes de aplicar el haz de electrones. El sustrato se ubicó a 12 cm. de la fuente

3.3. CARACTERIZACION OPTICA.

La caracterización óptica se realizó mediante la espectroscopia visible y la espectroscopia infrarroja; para la espectroscopia visible se utilizó espectrofotometría y elipsometría, mientras que para espectroscopia infrarroja se utilizó la espectrofotometría de transmitancia infrarroja.

3.3.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La espectroscopia infrarroja es una de las mas importantes técnicas de caracterización en nuestro trabajo, ya que es el rango infrarrojo en que se encuentra la llamada "Ventana Atmosférica".

Los espectros de transmisión infrarroja fueron corregidos por software, con el objetivo de referirlos a una línea de base y puedan eliminarse los efectos las interferencias debido al espesor de la película la estructura estratificada SiO_xN_y /Si. Los espectros de absorción, (α), han sido obtenidos utilizando la ecuación de Lambert B. $I/I_0 = \exp(-\alpha d)$, donde I_0 es la intensidad incidente normal, I es la intensidad transmitida por la muestra, α es el coeficiente de absorción y d , el espesor de la película (obtenido con el perfilómetro).

Banda (cm^{-1})	Modo de Vibración	Referencias
450-460	Si-O-Si bending	[41], [48], [47],
611	Si-Si	[42]
805	Si-OH	[43]
800-820	Si-O-Si Rocking	[41], [48], [47], [42]
840-860	Si-N stretching	[37], [38], [43], [39], [40]
860- 890	Si_2O_3	[44]
890-910	Si-OH	[37], [41], [43], [42]

Banda (cm ⁻¹)	Modo de Vibración	Referencias
950	Si-OH	[47]
1070-1077-1080	Si-O-Si Stretching asimétrico	[48],[47],[42], [43],[44],[45]
1150	Si-O	[41]
1170-1200	N-H bending	[37],[40]
2160-2170	Si-H Stretching	[37], [41], [48], [46], [40]
3300-3400	Si-OH	[47], [45], [39]
3340-3355	N-H Stretching	[37], [43], [46], [40]
3660	Si-OH	[48]
3600	O-H	[48]

Tabla 3.6 Resumen de los picos de absorción para los oxinitruros de Silicio, indicando su posición espectral en cm⁻¹, el tipo de enlace y la referencia

La tabla 3.6 muestra los picos de absorción correspondientes a los oxinitruros de silicio.

Los espectros infrarrojos obtenidos son mostrados empezando por las muestras de PECVD y continuando con las de e-Beam.

3.3.1.1 TRANSMITANCIA INFRARROJA DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS POR PECVD.

En la fig. 3.3.a, se muestra la reflectancia infrarroja a 50° , de un sustrato de aluminio de 2 μm de espesor sobre el cual se depositó la muestra CVD2, según los parámetros mostrados en la tabla 3.1. La fig 3.3.b muestra la reflectancia de la de la muestra CVD2, en este caso se puede comparar con el comportamiento de

la superficie radiadora ideal mostrada en la fig 1.2, observandose el gran pico de absorcion en la ventana atmosférica.

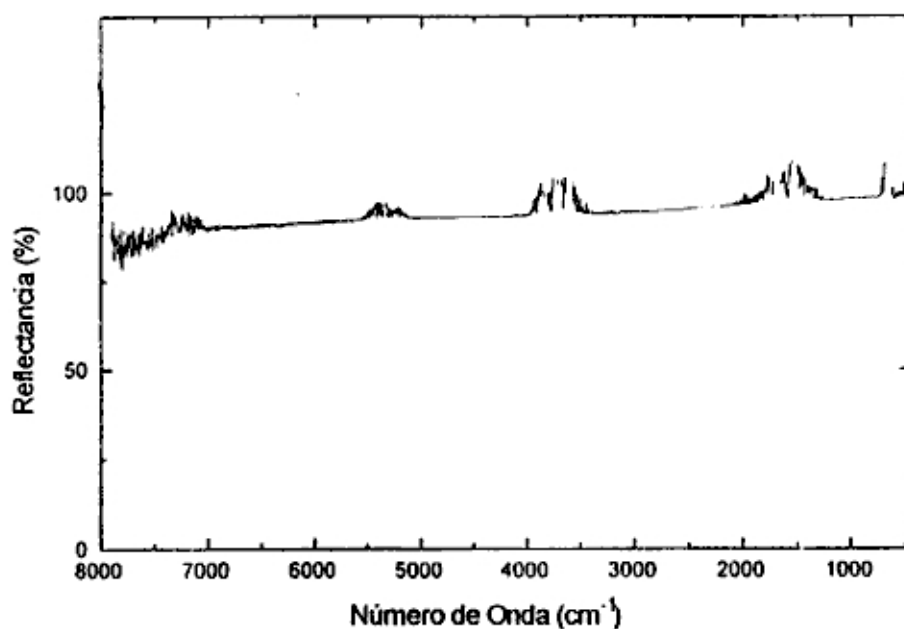


Fig. 3.3a Reflectancia infrarroja del sustrato de aluminio de 2μm de espesor,

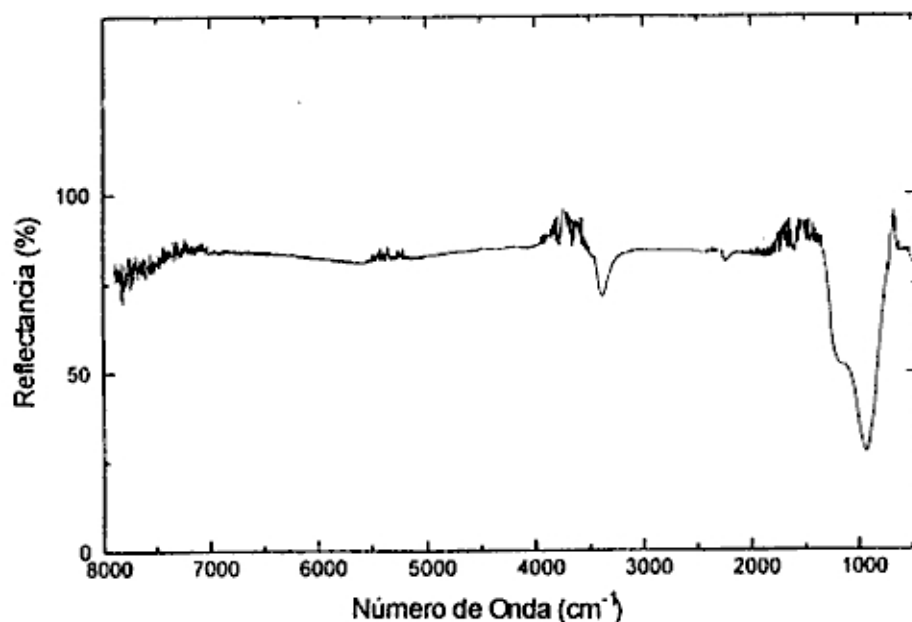


Fig. 3.3b Reflectancia infrarroja de la película CVD2 depositada sobre Al, según los parámetros de fabricación mostrados en la tabla 3.1.

En la fig. 3.3.c, se muestra un espectro típico de la transmitancia infrarroja en valores absolutos para la muestra CVD2 obtenida por PECVD y depositada sobre un sustrato de silicio pulido por las dos caras, se observa como en el caso de la reflectancia infrarroja los mismos picos de absorción, principalmente uno muy intenso en la ventana atmosférica. En adelante vamos a centrar nuestra atención en optimizar el pico de absorción situado en la ventana atmosférica, y solo vamos a trabajar con la transmisión infrarroja, por las facilidades técnicas que presenta frente a la reflectancia, tanto en la fabricación de la probeta, como en el análisis infrarrojo.

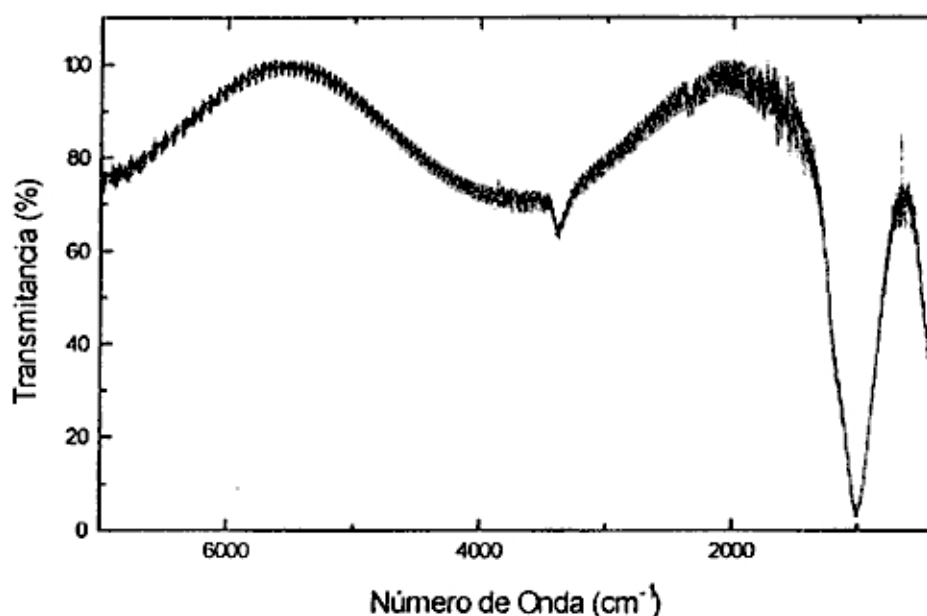


Fig. 3.3 *Transmitancia infrarroja de la película CVD2 según los parámetros de fabricación mostrados en la tabla 3.1. Se muestran los picos de absorción correspondientes a Si-N, Si-O, Si-H, se muestra también la "ventana atmosférica" situada en el rango de 769 cm⁻¹ y 1250 cm⁻¹*

En la fig. 3.4, se muestra la transmitancia infrarroja en unidades arbitrarias y en la fig. 3.5 se muestra la absorción asociada a esta de las películas fabricadas según la tabla 3.1. Las características a destacarse en el espectro de absorción son las siguientes: comenzando por la muestra CVD1 (SiO₂), se observa un pico de absorción en 450 cm⁻¹ el cual lo asociamos a enlaces Si-O-Si tipo bending, en la

ventana atmosférica se observa un pico de absorción en 817 cm^{-1} debido a enlaces Si-O-Si tipo Rocking, y uno más intenso en 1050 cm^{-1} asociado a enlaces Si-O-Si tipo bending; el pico de absorción 3340 cm^{-1} es debido a enlaces N-H tipo estretching.

En la ventana atmosférica se observa también un corrimiento en los picos de absorción de acuerdo a una disminución en la proporción $[O]/([O]+[N])$ (obtenida por RBS, mostrado en la tabla 3.4), de 1050 cm^{-1} (SiO_2 , curva CVD1 en la fig. 3.4) a 850 cm^{-1} (Si_3N_4 , curva CVD7 en la fig. 3.4). En los picos Si-O situados en 450 cm^{-1} , no se observa un corrimiento como en el caso anterior, sino una disminución en la intensidad de estos.

Se observan los picos de absorción situados a 3340 cm^{-1} , correspondientes al enlace N-H y en 2100 cm^{-1} , el cual es asociado a enlaces Si-H.

El rango de interés, esto es la ventana atmosférica ($769 - 1250\text{ cm}^{-1}$), se remarca en la fig. 3.3.

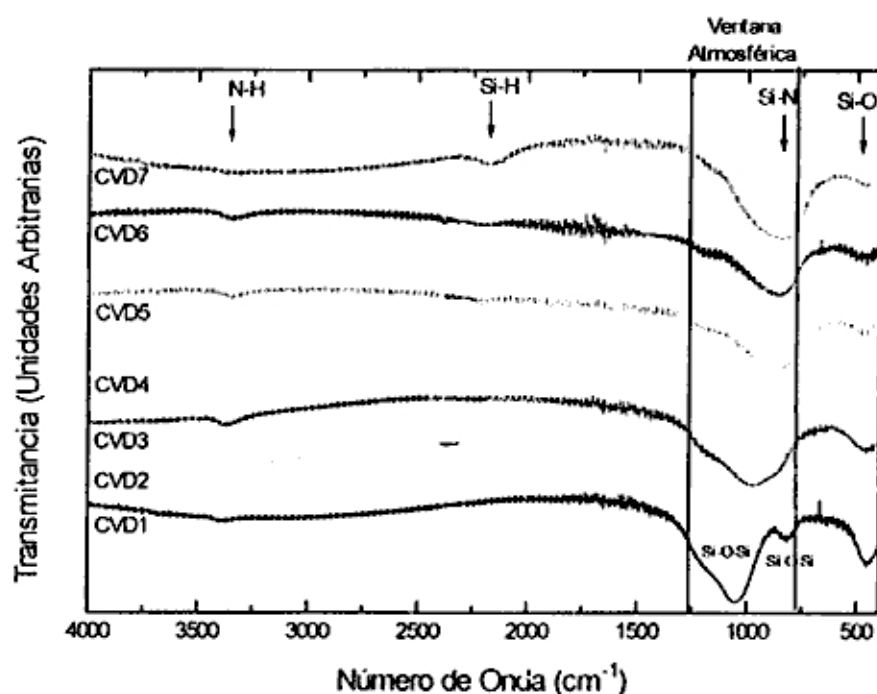


Fig. 3.4 Transmittancia infrarroja de películas de oxinitruro de silicio ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_2$) fabricadas por PECVD. Se muestran los picos de absorción correspondientes a Si-N, Si-O, Si-H, se muestra también la "ventana atmosférica" situada en el rango de 769 cm^{-1} y 1250 cm^{-1}

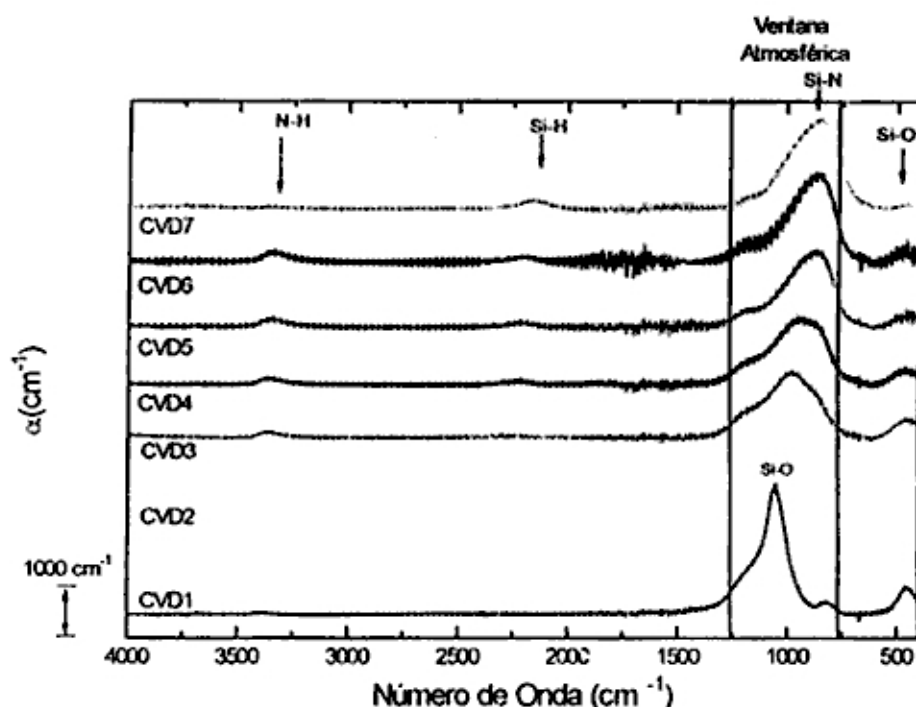


Fig. 3.5 Absorción infrarroja de películas de oxinitruro de silicio ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_2$) fabricadas por PECVD. Se muestran los picos de absorción correspondientes a Si-N, Si-O, Si-H, se muestra también la "ventana atmosférica" situada en el rango de 769 y 1250 cm^{-1}

3.3.1.2 TRANSMITANCIA INFRARROJA DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS POR HAZ DE ELECTRONES.

Las muestras fabricadas por evaporación con haz de electrones se sometieron a medidas de transmitancia espectral en el rango entre 4000 y 400 cm^{-1} . Así tenemos para las películas obtenidas:

3.3.1.2.1 Evaporando SiO_2 y Si_3N_4

En las fig. 3.6 y 3.7 se presentan respectivamente la transmitancia y absorción espectral de las películas fabricadas según la tabla 3.3. Se observa como principal característica que los picos de absorción están principalmente situados en la ventana atmosférica, a excepción del correspondiente al agua (entre 3395 - 3420 cm^{-1} debido a Si-OH y H_2O tipo bending), así como un pico de absorción en 450

cm^{-1} debido a Si-O-Si tipo bending. En la ventana atmosférica, empezando por la muestra EB1 se observa un fuerte pico de absorción entre 1050 cm^{-1} asociado a vibraciones Si-O-Si tipo stretching y un pico de absorción en 808 cm^{-1} debido a Si-O-Si tipo Rocking, los que corresponden a una composición de SiO_2 . Evaporando solo Si_3N_4 a diferentes presiones de la cámara de vacío depósito (tabla 3.3). Se observa que a medida que disminuye la presión (de EB4 a EB2 en la gráfica 3.7) va haciéndose mas importante el pico de absorción situado en 870 cm^{-1} , el cual puede ser atribuido a las vibraciones Si-N stretching, o a las vibraciones de Si_2O_3 .

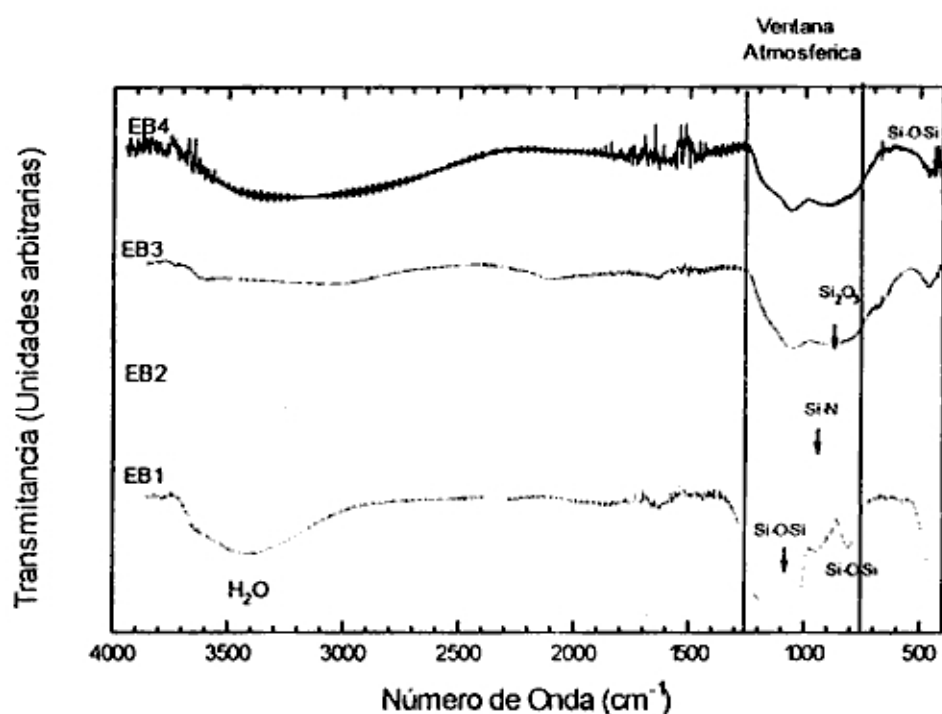


Fig. 3.6 Transmittancia infrarroja de películas de oxinitruro de silicio (SiN_xO_y) fabricadas por e-Beam. Substrato a 12 cm de la fuente evaporadora. Se muestran los picos de absorción correspondientes a Si-N, Si-O, Si_2O_3 , se muestra también la "ventana atmosférica" situada en el rango de 769 cm^{-1} y 1250 cm^{-1}

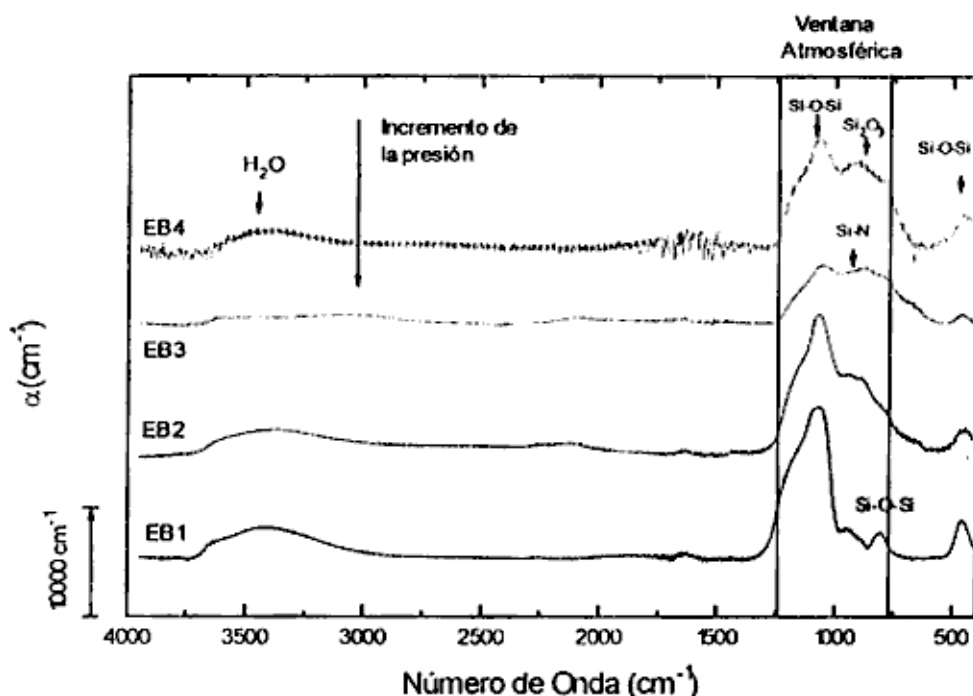


Fig. 3.7 Absorción infrarroja de películas de oxinitruro de silicio ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_2$) fabricadas por e-Beam. Substrato a 12 cm de la fuente evaporadora. Se muestran los picos de absorción correspondientes a Si-N, Si-O, Si-H, se muestra también la "ventana atmosférica" situada en el rango de 769 cm^{-1} y 1250 cm^{-1}

Para las condiciones de depósito mostradas en la tabla 3.3, las fig. 3.8 y 3.9 muestran respectivamente la transmitancia y el coeficiente de absorción en el infrarrojo. En 3400 cm^{-1} se observa el pico de absorción del agua. En 450 cm^{-1} se asocia la existencia de picos de absorción Si-O-Si tipo bending. En la ventana atmosférica aparecen picos de absorción similares a los observados en las películas fabricadas evaporando Si_3N_4 a diferentes presiones de depósito. El Pico de absorción a 1050 cm^{-1} está asociado a los enlaces Si-O-Si, y el pico en 883 cm^{-1} está asociado a los enlaces Si_2O_3 o a Si-N.

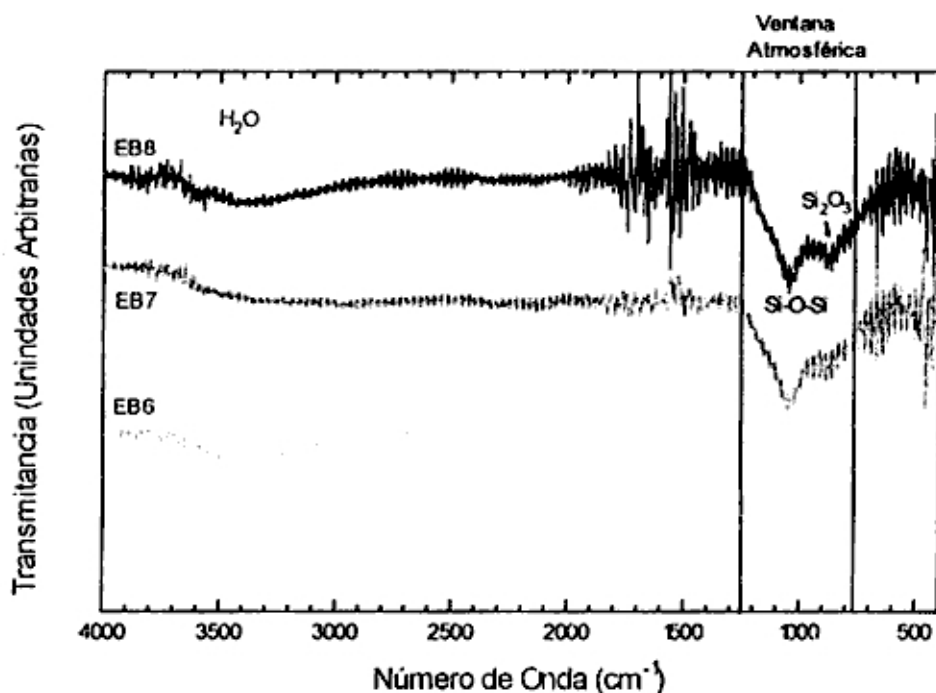


Fig. 3.8 Transmitancia infrarroja de películas de oxinitruro de silicio ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_2$) fabricadas por e-Beam. El sustrato está a 55 cm de la fuente evaporadora. Se muestran los picos de absorción correspondientes a Si-N, Si-O, Si_2O_3 .

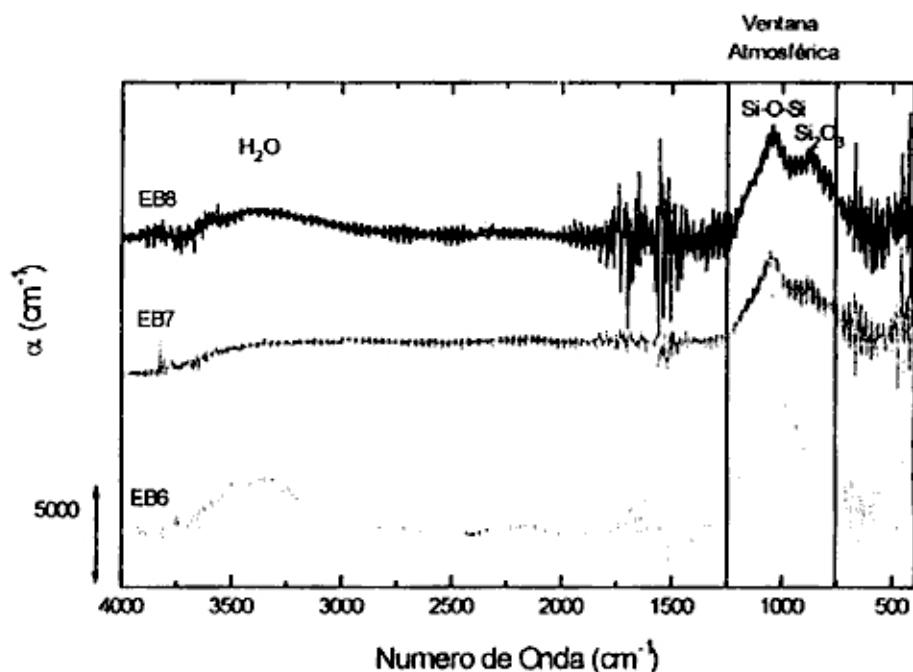


Fig. 3.9 El coeficiente de absorción infrarroja de películas de oxinitruro de silicio ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_2$) fabricadas por e-Beam. El sustrato está a 55 cm de la fuente evaporadora. Se muestran los picos de absorción correspondientes a Si-N, Si-O, Si_2O_3 , así como también la "ventana atmosférica" situada en el rango entre 769 cm^{-1} y 1250 cm^{-1}

3.3.1.2.2 Coevaporando SiO_2 y Si_3N_4

La fig. 3.10 muestra la transmitancia en el infrarrojo, según las condiciones de deposición mostradas en la tabla 3.2. En 3400 cm^{-1} se observa el pico de absorción del agua. El pico en 450 cm^{-1} se asocia a las vibraciones tipo bending de Si-O-Si. El pico de absorción en 1050 cm^{-1} está asociado a los enlaces Si-O-Si y en 883 cm^{-1} está asociado a los enlaces Si_2O_3 o a Si-N, estos últimos picos se hacen mas importantes a medida que se hace mas predominante la evaporación de Si_3N_4 , en relación al SiO_2 evaporado

Los resultados de transmitancia infrarroja observados coevaporando Si_3N_4 y SiO_2 o evaporando Si_3N_4 a diferentes presiones de la cámara de vacío son similares; en vista de las dificultades que presenta la coevaporación, de ahora en adelante solo nos ocuparemos de las películas fabricadas evaporando Si_3N_4 a diferentes condiciones.

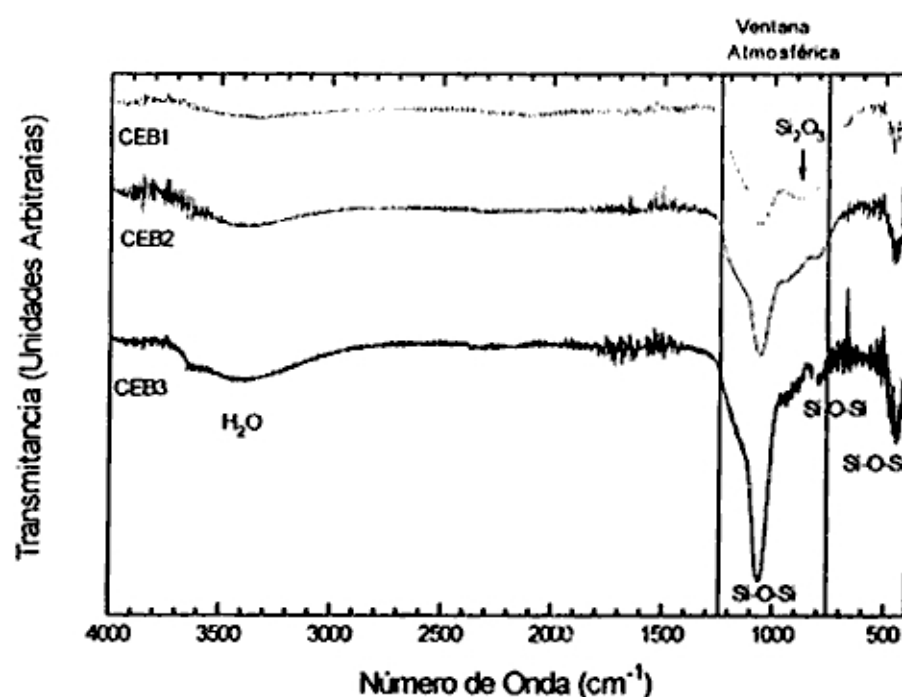


Fig. 3.10 Transmitancia infrarroja de películas de oxinitruro de silicio ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_2$) fabricadas por e-Beam coevaporando SiO_2 y Si_3N_4 . Se muestran los picos de absorción correspondientes a Si-N, Si-O, Si_2O_3 , se muestra también la "ventana atmosférica" situada en el rango de 769 cm^{-1} y 1250 cm^{-1}

3.3.2 ESPECTROSCOPIA VISIBLE

Las películas fabricadas fueron sometidas a medidas elipsométricas para hallar el índice de refracción a la longitud de onda de 632.8 nm. La fig. 3.11 muestra el índice de refracción, n , de las películas fabricadas por PECVD (tabla 3.1) en función del porcentaje de nitrógeno de la muestra; se observa que aumenta a medida que aumenta la relación $\gamma = [N]/([O]+[N])$, desde un valor $n=1.48$ para γ igual a cero ($[N]=0\%$ at.), hasta $n=1.99$ para $\gamma=1$, correspondiente a una concentración de oxígeno igual a cero ($[O]=0\%$ at.)

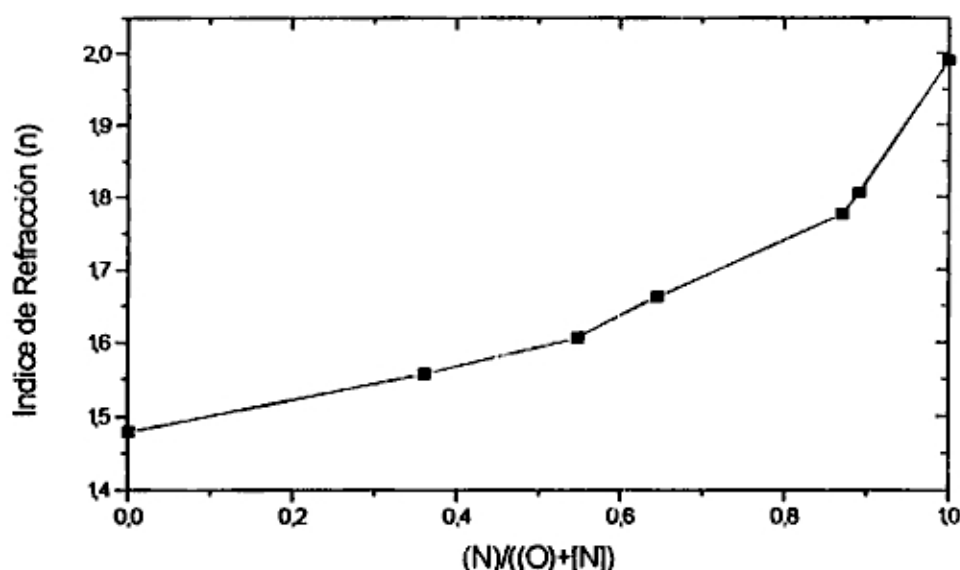


Fig. 3.11 Índice de refracción, n , de las películas de oxinitruros de silicio como una función de la razón $[N]/([O]+[N])$, obtenida por RBS.

Las películas fabricadas por e-Beam, fueron sometidas a medidas elipsométricas y a medidas de transmitancia espectral con el fin de hallar índice de refracción, n , y el gap de energía, E_g , respectivamente. E_g se determinó utilizando la fórmula de Tauc para transiciones indirectas, [49].

$$\sqrt{\alpha E} = B(E - E_{opt}) \quad 3.1$$

En la fig. 3.12 se muestra la gráfica de $\sqrt{\alpha E}$ vs. E , observándose que E_g decrece a medida que se incrementa la relación $\gamma'=[Si]/([Si]+[O])$. Así tenemos que para $\gamma'=$ se obtiene $E_g=1.4$ eV, para $\gamma'=$ se obtiene $E_g=1.18$ eV.

En la fig. 3.13 se muestra la variación del índice de refracción de las películas fabricadas con el substrato a 12 cm y a 55 cm de la fuente evaporadora, con respecto a la relación en que se encuentran las respectivas concentraciones de silicio a oxígeno ($\gamma'=[Si]/[Si]+[O]$), obtenidas por RBS. Se observa que el índice de refracción, n , crece a medida que se incrementa γ' . Así cuando $\gamma'= 0.33$ se obtiene $n=1.46$, cuando $\gamma'= 0.53$ el índice de refracción es $n= 2.19$ y para $\gamma'= 0.68$ se obtiene $n=2.9$.

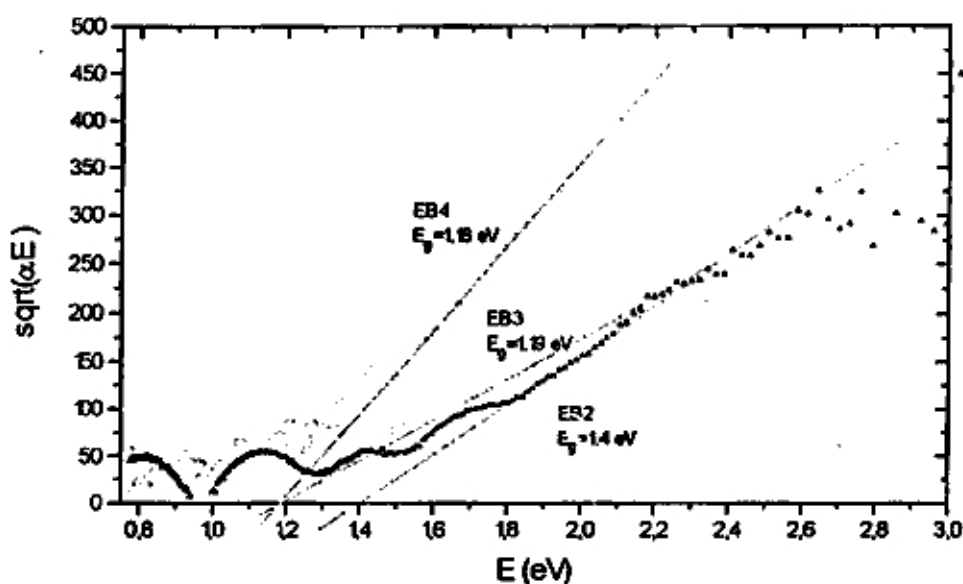


Fig. 3.12 Ancho de banda de la Energía de las películas de oxinitruros de silicio, obtenidas por e-Beam.

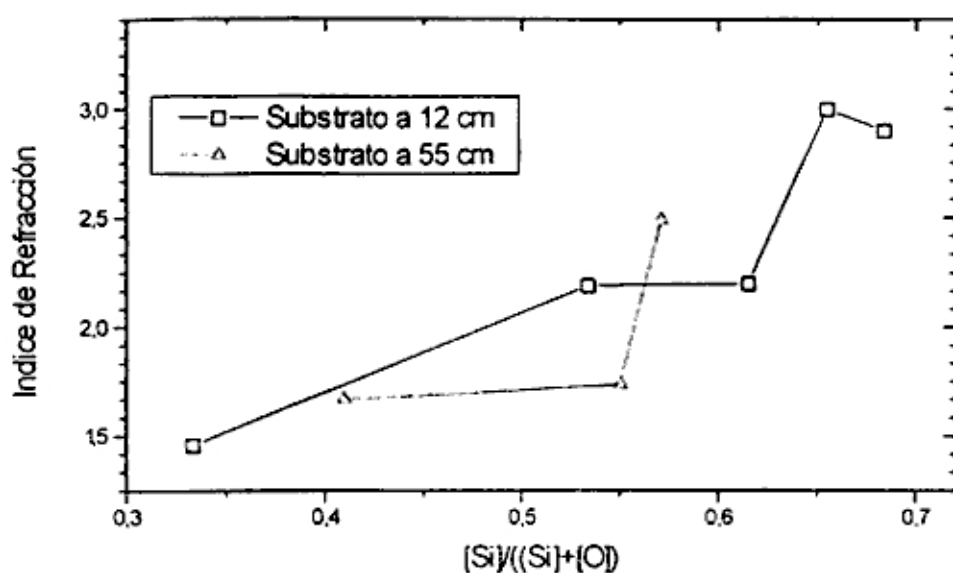


Fig. 3.13 Índice de refracción de las películas de oxinitruros de silicio como una función de la razón de las concentraciones $[Si]/([Si]+[O])$ obtenidas por RBS.

3.4 CARACTERIZACION ESTRUCTURAL Y MORFOLOGICA

Con el fin de determinar la estructura del material depositado, se utilizaron las técnicas de Difracción de rayos X, (XRD) y Microscopía Electrónica de transmisión (TEM).

3.4.1 ESPECTROMETRIA DE RAYOS X

La fig. 3.14 muestra los espectros de difracción de rayos X de las películas fabricadas por evaporación con haz de electrones. Estas no presentan picos de difracción para la longitud de onda incidente ($\lambda = 1.5404 \text{ \AA}$), a excepción de un pico poco intenso en $2\theta = 44.4^\circ$, que puede ser asociado a SiO_2 (ASTM 14-260).

La fig. 3.15 presenta los espectros de difracción de rayos X de las películas fabricadas por coevaporación con haz de electrones. En este caso el pico a $2\theta = 69.2^\circ$ se asocia (ASTM 5-0565) al sustrato de silicio (100) sobre el cual estaba depositada la película.

La fig. 3.15 presenta también los espectros de difracción de rayos X de las películas fabricadas por PECVD. En este caso como el sustrato fue una capa de aluminio sobre silicio (100). El pico a $2\theta = 69.2^\circ$ se asocia al sustrato de silicio (100) y el situado a $2\theta = 38.5^\circ$ se asocia el pico de difracción correspondiente al aluminio (100). Entonces estos resultados indican que todas las películas obtenidas tienen una estructura amorfa o tamaños de grano muy pequeños (nanoestructuras).

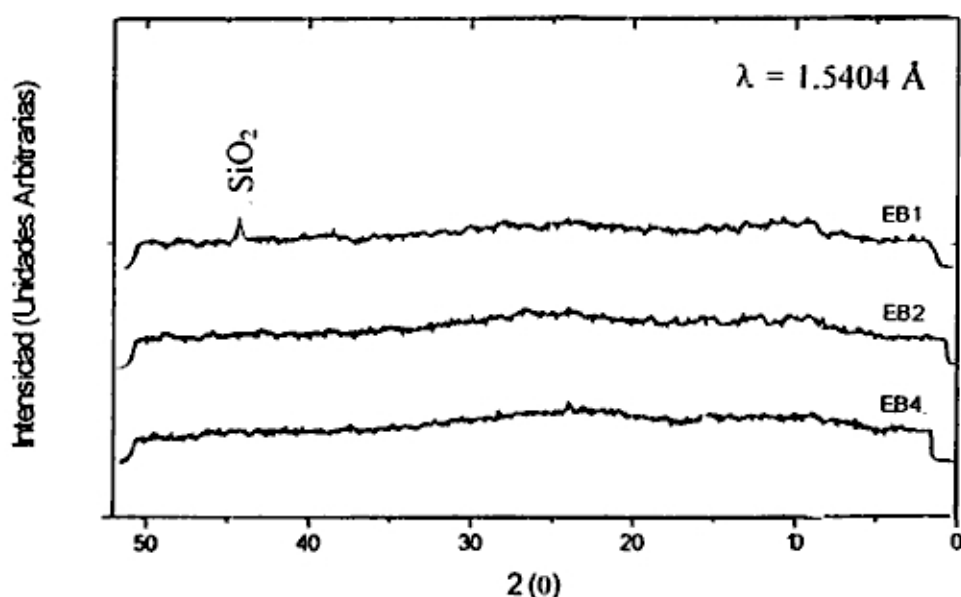


Fig. 3.14 Espectros de difracción de rayos X de las películas fabricadas por evaporación con haz de electrones. Las películas fueron depositadas sobre sustratos de Vidrio.

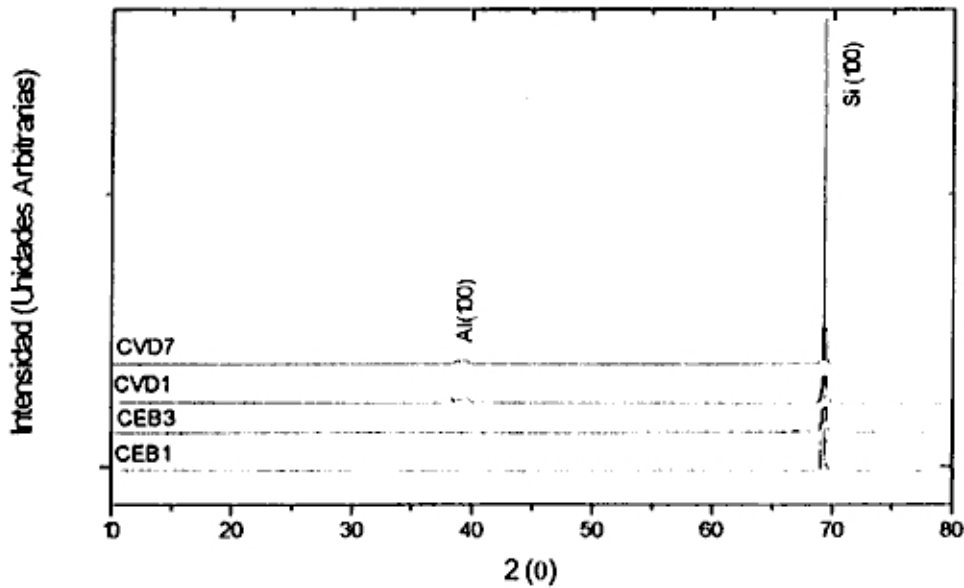


Fig. 3.15 Espectros de difracción de rayos X de películas fabricadas por PECVD (CVD1 y CVD7) y por coevaporación con haz de electrones (CEB1 y CEB3).

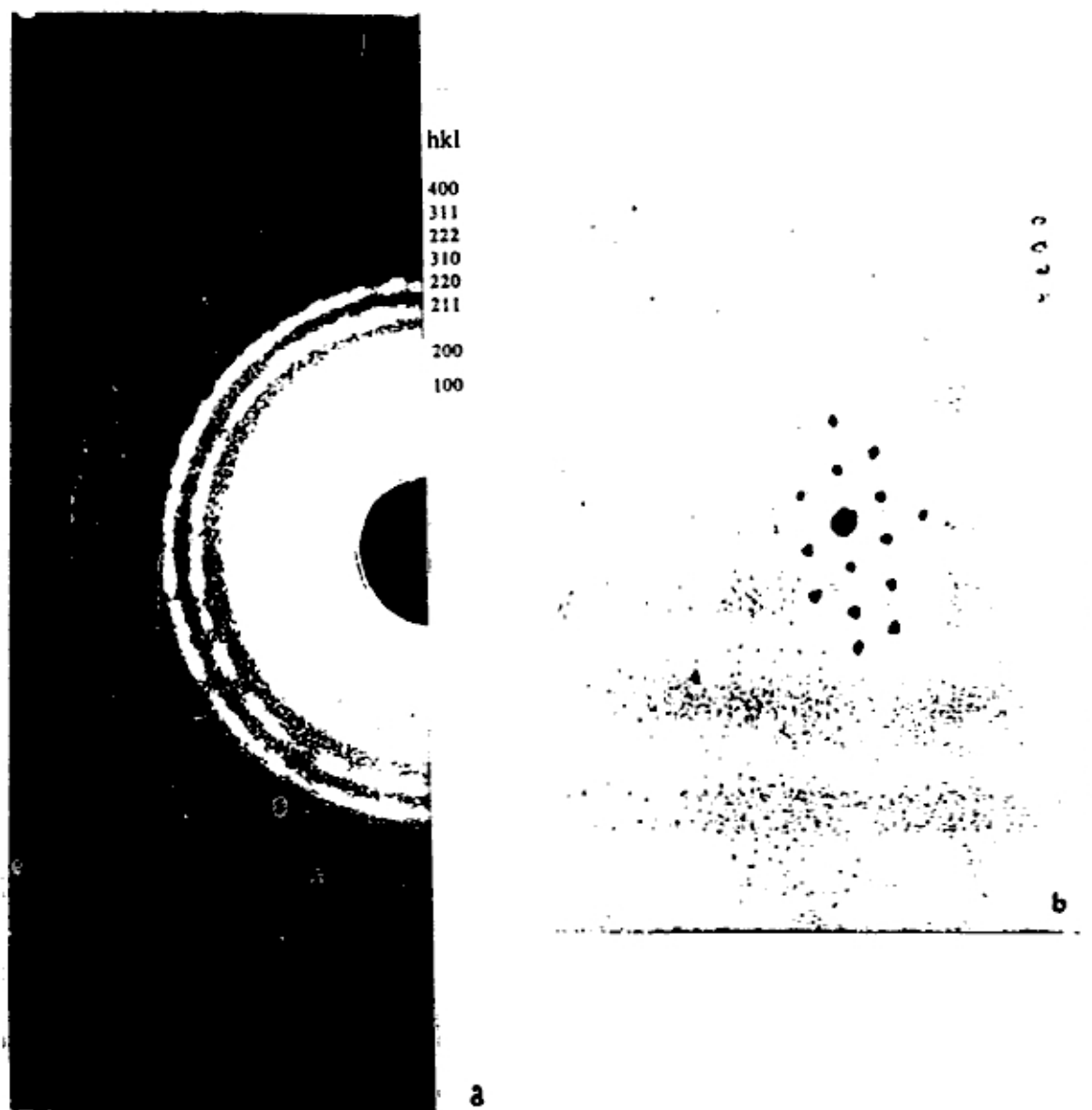
3.4.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión fue utilizada para investigar la microestructura de las películas de los $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$. Las Fig. 3.16 y 3.17 presenta microfotografías de las muestras fabricada por e-Beam. Las muestras tienen una estructura granular las cuales aparecen como puntos brillantes en las imágenes de campo oscuro. Las muestras presentan dos fases y tienen asociados un tamaño de grano entre 10 a 20 nm y de 1 a 2 nm, respectivamente.

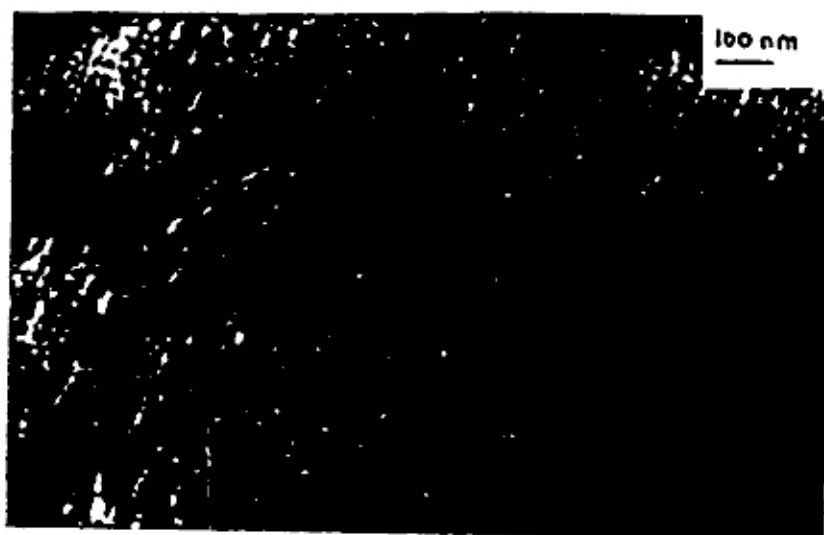
Utilizando el TEM en el modo difracción nos permitió estudiar la estructura cristalina de las películas depositadas por evaporación con haz de electrones. Se obtuvo diferentes patrones de difracción y despejando la longitud de cámara, se obtienen los siguientes parámetros de red:

Para la muestra EBI, se obtuvo una estructura tipo BCC con parámetro de red $a=7.03 \text{ \AA}$, correspondiente a SiO_2 tipo beta cristobalita. (norma ASTM 4-0359 y b675-Ref. [50]). Se obtuvo también una estructura tipo BCC con parámetro de red igual a 4.98 \AA . El patrón de difracción se asocia a SiO. (b667-Ref. [50]), fig. 3.16.

Para la muestra EB2, se obtuvo una estructura tipo BCC con parámetro de red $a=6.2 \text{ \AA}$. El patrón de difracción se asocia a Si_2O_3 (b667-Ref. [50]). Se obtuvo también una estructura tipo BCC $a=5.43 \text{ \AA}$, asociado al silicio (norma ASTM 5-0565), presumiblemente del substrato sobre el que estaba depositada la película, fig. 3.17.



3.16 Espectros de difracción por TEM de la película (EB1) fabricada por evaporación con haz de electrones. Se observa: a) Patrón de anillos de difracción y los índices de Miller asociados. Corresponde a una estructura BCC, con parámetro de red igual a 4.98 \AA , asociada a SiO ; b) estructura tipo BCC con parámetro de red 7.06 \AA asociada a SiO_2



a

.....

....

b

c

Fig. 3.17 Espectros de difracción por TEM de la película (E32) de fabricación por evaporación con haz de electrones de Si_3N_4 . Se observa:
 a) Microfotografía de campo oscuro; b) estructura BCC, con parámetro de red 6.19 Å, asociada a Si_3O_2 ; c) BCC, con parámetro de red igual a 7.06 Å, correspondiente a SiO_2 .

4. OPTIMIZACION ESPECTRAL DE LAS PELICULAS EMISORAS.

Si bien es cierto que se ha obtenido las condiciones optimas de fabricación para las películas en cuanto a su comportamiento emisivo en la ventana atmosférica, sin embargo, por ejemplo, las películas fabricadas por evaporación con un haz de electrones presentan el inconveniente de que en el rango visible poseen una absorción importante de la radiación solar incidente. Esto se explica por el bajo ancho de banda óptico que presentan (Fig. 3.11) según se discutió en la sección 3.3.2. En efecto, la película optimizada presenta un ancho de banda óptico de 1.19 eV. En las películas con un ancho de banda óptico mayor, como por ejemplo las fabricadas por PECVD y el dióxido de silicio fabricado por evaporación con haz de electrones, no se tiene este problema pues su absorción esta en el ultravioleta [51]. En ese sentido se ensayo dos alternativas para resolver el problema: una hacer un depósito de una capa fina de Al sobre la película, y la otra haciendo multicapas de $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$.

4.1 CUBIERTA DE ALUMINIO

Con el fin de mejorar la reflectancia (diminuir la absorción) en el rango visible de las películas depositadas por haz de electrones, se ensayó depósitos de películas de aluminio sobre substratos de vidrio y de silicio, y se evaluó la reflectancia visible sobre estas (a 45°) de un haz monocromático de 550 nm. de longitud de onda; asimismo se evaluó su transmitancia (T) en la ventana atmosférica. Los resultados se muestran en la fig. (4.1). En donde se observa que en el rango visible la reflectancia del sistema va aumentando a medida que

aumenta el espesor de la película de Al, mientras que la transmitancia del sistema en la ventana atmosférica va decreciendo. Entonces se está frente a una competencia de propiedades.

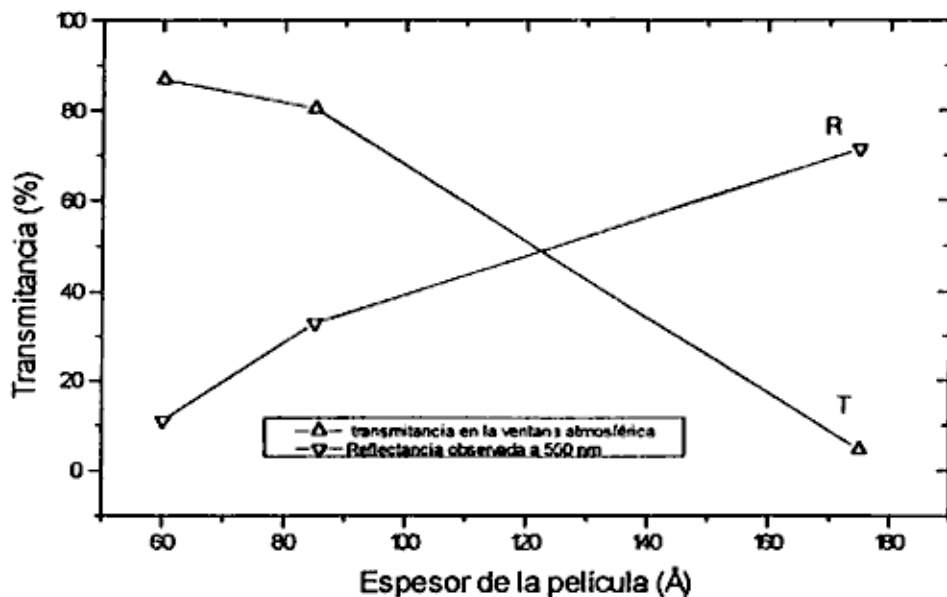


Fig. 4.1 Reflectancia de las películas de aluminio a 550 nm, de longitud de onda en referencia a su transmitancia promedio en el rango de 8 a 13 μm (ventana atmosférica)

Se puede predecir que a $\sim 120 \text{ \AA}$ la reflectancia en el espectro visible y la transmitancia en el infrarrojo estarán alrededor del 50 %. Un valor razonable de $R \sim 60 \%$ implicaría, según la fig. 4.1, un valor de $T \sim 20 \%$ el cual sería demasiado bajo para aplicaciones prácticas. Estos resultados estarían indicando que la alternativa de usar una capa de Al no tendría una factibilidad útil.

4.2 FABRICACION DE MULTICAPAS DE $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$

Es conocido, [25], que una manera de modular la reflectancia en un determinado rango espectral, se consigue con el uso de arreglos en forma de multicapas entre las películas con un bajo índice de refracción (en nuestro caso, SiO_2 , $n_1=1.46$) y con un alto índice de refracción (en nuestro caso, $\text{SiO}_{0.6}\text{N}_{0.2}$, $n_2=3.2$). De las leyes

de Fresnel se deduce que para obtener una máxima reflectancia, a una longitud de onda (λ) en un sistema de multicapas se debe cumplir lo siguiente, [25]:

$$n_1 d_1 = n_2 d_2 = \dots = n_k d_k = \frac{\lambda}{4} \quad 4.1$$

Para nuestro caso hemos seleccionado $\lambda=550$ nm. como la longitud de onda en la que se desea exista la selectividad por reflexión, ya que alrededor de esta longitud de onda se encuentra el máximo de la intensidad radiada por el sol (Fig. 1.1). Se realizaron depósitos de multicapas de la películas de $\text{SiO}_{0.6}\text{N}_{0.2}$ y de SiO_2 para de esta forma aumentar la reflectancia en el rango visible, observando su influencia en la característica de emisora altamente selectiva en la ventana atmosférica. Los parámetros de fabricación de acuerdo al arreglo dado en la fig. 4.2, se muestran en la tabla 4.1.

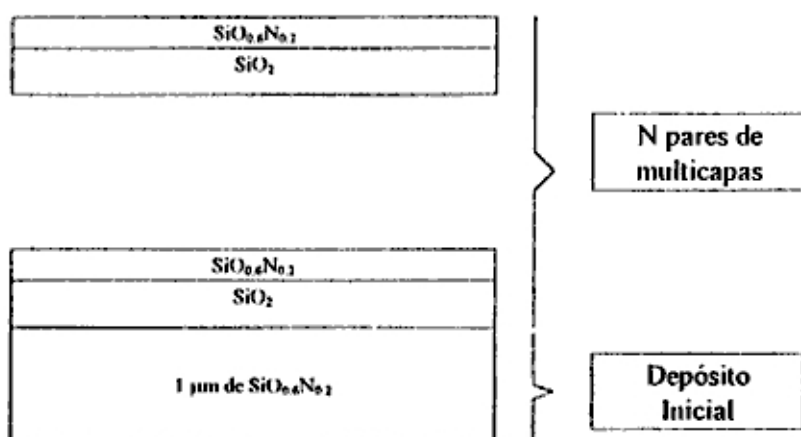


Fig 4.2 Sistema de multicapas de $\text{SiO}_{0.6}\text{N}_{0.2}$ y SiO_2 obtenidas por e-Beam.

Muestra	Depósito inicial (1 μm)	# de pares de: $\text{SiO}_{0.6}\text{N}_{0.2}$ - SiO_2	Espesor de cada capa (nm)	
			$\text{SiO}_{0.6}\text{N}_{0.2}$	SiO_2
MULTI 1	-	6	242	941
MULTI 2	$\text{SiN}_{0.6}\text{O}_{0.2}$	7	242	941
MULTI 3	$\text{SiN}_{0.6}\text{O}_{0.2}$	-	-	-

Tabla 4.1 Identificación de las películas delgadas del tipo multicapas de $\text{SiO}_{0.6}\text{N}_{0.2}$ y SiO_2 obtenidas por e-Beam.

Con el fin de comparar la selectividad en la reflexión espectral en el rango visible, En la Fig. 4.3 se muestra las reflectancias a 45° de las arreglos de multicapas de SiO_2 y $\text{SiO}_{0.6}\text{N}_{0.2}$ comparadas con la película de $\text{SiO}_{0.6}\text{N}_{0.2}$. En primera instancia se presenta un arreglo de 6 capas alternadas de SiO_2 y $\text{SiO}_{0.6}\text{N}_{0.2}$ (MULTI 1), se observa que su reflectancia 520 nm. es de ~40 %, la cual al compararse con la reflectancia máxima de ~16 % de la película de 1 μm de $\text{SiO}_{0.6}\text{N}_{0.2}$ (MULTI 3) nos da una mejora de alrededor 150 %. MULTI 1 también presenta una color azulado, que se observa en el pico de reflexión a 390 nm. Asimismo en la fig. 4.3 se muestra un recubrimiento de 1 μm de $\text{SiO}_{0.6}\text{N}_{0.2}$, con 7 pares de $\text{SiO}_2 - \text{SiO}_{0.6}\text{N}_{0.2}$ (MULTI 2), en primer lugar se observa una pico de reflexión a 526 nm. y este presenta una mejora en la reflexión con respecto de MULTI 1, del 12.5 % y respecto de MULTI 3, del 181 %.

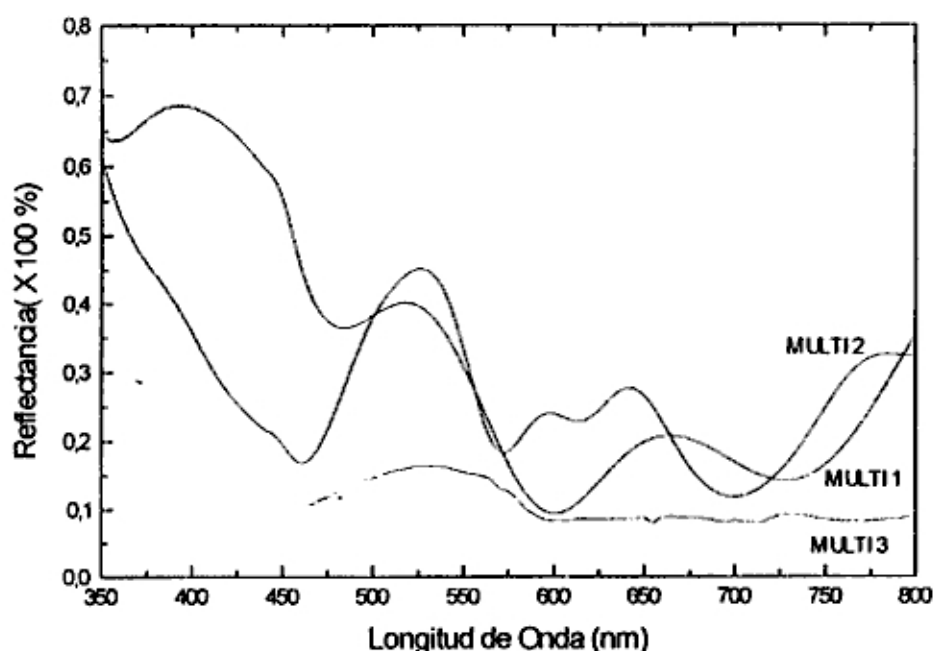


Fig. 4.3 Reflectancia a 45° de película multicapa y película optimizada

En la Fig. 4.4 se muestran los espectros de transmitancia infrarroja para observar la influencia de las multicapas en la absorción selectiva de los recubrimientos en la ventana atmosférica. Se tiene que para MULTI 1 el pico de absorción asociado a Si-O-Si es el más importante y se le observa tanto en la ventana atmosférica como a 450 cm^{-1} . En el caso de MULTI 2, este recubrimiento presenta un pico de absorción muy importante en la ventana atmosférica. Los picos de absorción observados son los asociados a Si-O-Si y a Si_2O_3 , y por la presencia de nitrógeno en la composición de la muestra optimizada para enfriamiento por radiación, es posible que haya también enlaces Si-N formando parte del pico de absorción en esta región. Se observa también la influencia del SiO_2 en la composición de las multicapas por que la absorción asociada a Si-O-Si (en 1050 cm^{-1} y en 450 cm^{-1}) se hace más intensa que en la típica $\text{SiO}_{0.6}\text{N}_{0.2}$ (MULTI 3).

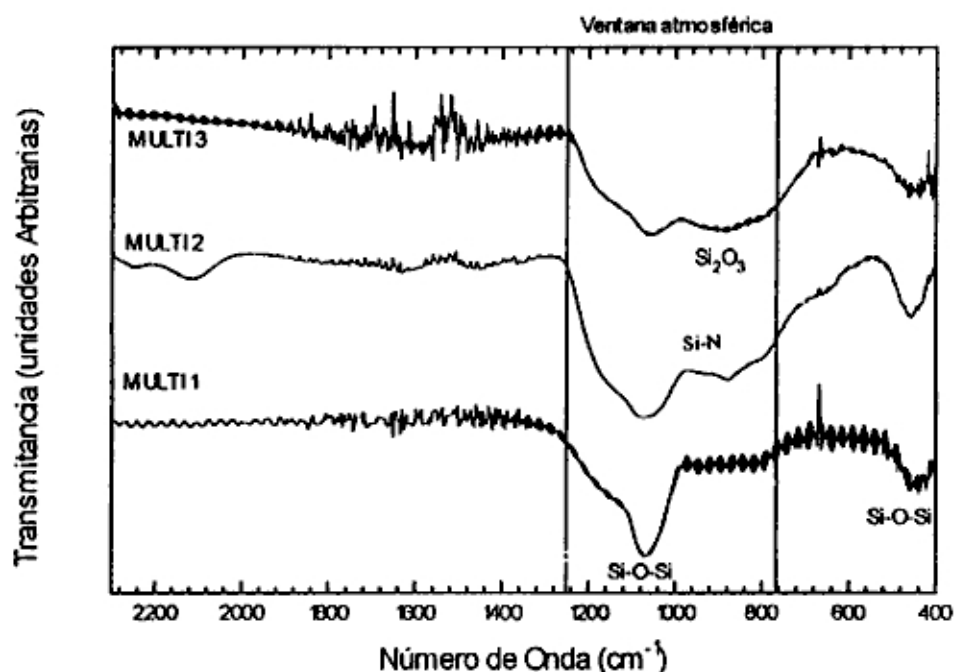


Fig. 4.4 Absorción infrarroja de películas de oxinitruro de silicio ($\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$) fabricadas por evaporación con haz de electrones (tabla 4.3). Se muestra también la "ventana atmosférica" situada en el rango de 769 cm^{-1} y 1250 cm^{-1}

5. DISCUSION.

Las películas fabricadas por PECVD, muestran en la ventana atmosférica picos de absorción (Fig. 3.4 y Fig. 3.5), que tienen una posición que depende de la concentración de los componentes [N], [O], [Si] (fig. 3.1). En la fig. 5.1 se muestra la posición (en número de onda) de la máxima intensidad del pico de absorción en la ventana atmosférica, en función de la razón de concentraciones $\gamma = [N]/([O]+[N])$, observándose que para un aumento en el cociente γ de 0 a 1 se obtiene un corrimiento en las posiciones de los picos de absorción de 1051 cm^{-1} a 846.8 cm^{-1} . En la Fig. 3.11 se observa un aumento en el índice de refracción n de 1.48 a 1.99 cuando γ se incrementa., implicando que hay una correlación directa entre la propiedades ópticas y la composición del oxinitruro. De las Fig. 3.5 y 5.1 se puede deducir que la proporción de $\gamma = [N]/([O]+[N])$ óptima para aplicaciones en enfriamiento pasivo es aquella correspondiente a la de la muestra CVD3 (Tabla 3.4), es decir $\gamma = 0.55$, la cual cubre en mayor proporción a la ventana atmosférica.

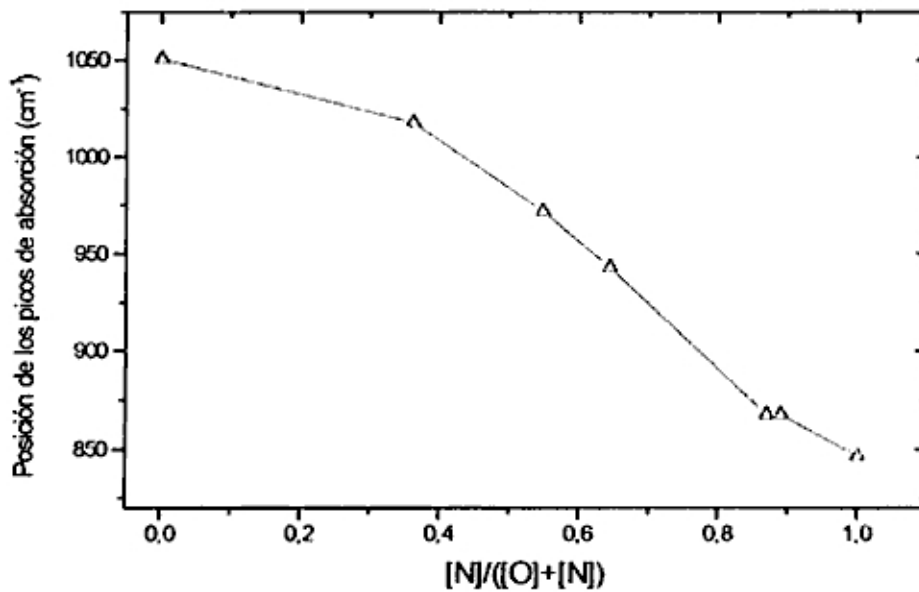


Fig. 5.1 Posición de los picos de absorción en la ventana atmosférica para las películas fabricadas por PECVD, como función de la razón $\gamma = [N]/([O]+[N])$.

Las películas obtenidas por e-Beam no muestran picos de absorción suaves como las fabricadas por PECVD, principalmente en la ventana atmosférica, mas bien presentan picos de absorción en donde se diferencia con mas claridad cada modo vibracional; estas intensidades van cambiando a medida que aumenta la concentración de un determinado componente. Se puede deducir que la relación $\gamma' = [Si]/([Si]+[O])$ es determinante en la relación entre los picos Si_2O_3 y Si-O; en efecto, en la Fig. 5.2 se muestra la proporción entre las intensidades de los picos de absorción para las películas fabricadas por e-Beam según la tabla 3.3, $\gamma'' = (I_p(Si_2O_3)/I_p(Si-O))$, en función la presión de vacío en la cámara de depósito para dos distancias entre la fuente y el substrato: 55 y 12 cm. En las películas fabricadas a una distancia fuente-substrato igual a 12 cm, γ'' aumenta a medida que disminuye presión de la cámara de vacío. Esto se debe a que a menor presión existe menos probabilidad de que la nube que lleva el material evaporado incorpore en su composición al oxígeno; este hecho se observa en la fig. 5.3, en la que se presenta la relación $\gamma' = [Si]/([Si]+[O])$ de las películas en función de la

presión de vacío en la cámara. El mismo comportamiento se observa en la películas fabricadas a una distancia fuente-substrato igual a 55 cm. Para esta última considerando la misma presión en la cámara de depósito, los valores de γ'' están por debajo de los valores obtenidos con una distancia fuente-substrato de 12 cm; esto se debe a la diferencia en la longitud del camino seguido por la nube del material evaporado; así, cuando el camino por recorrer es mayor, para la misma presión hay menos probabilidad de que el material evaporado llegue al sustrato, por consiguiente la razón de crecimiento de la película es menor (tabla 3.3), además existe mas probabilidad de incorporar en su composición al oxígeno. En conclusión estamos frente a películas de oxinitruros de silicio , inicialmente ricas en silicio, incrementándose en su composición el oxígeno debido a dos factores principales, un aumento en la presión de la cámara de depósito o un aumento en el camino recorrido por la nube antes de llegar al sustrato.

Por difracción de rayos X no se observa cristalinidad en la estructura del material, pero por Microscopía Electrónica de Transmisión, en el caso de las películas fabricadas por e-Beam, se obtienen microcristales con una estructura asociada al SiO_2 , SiO y microcristales correspondientes a Si_2O_3 . No se observa al nitrógeno, formando parte de alguna microestructura.

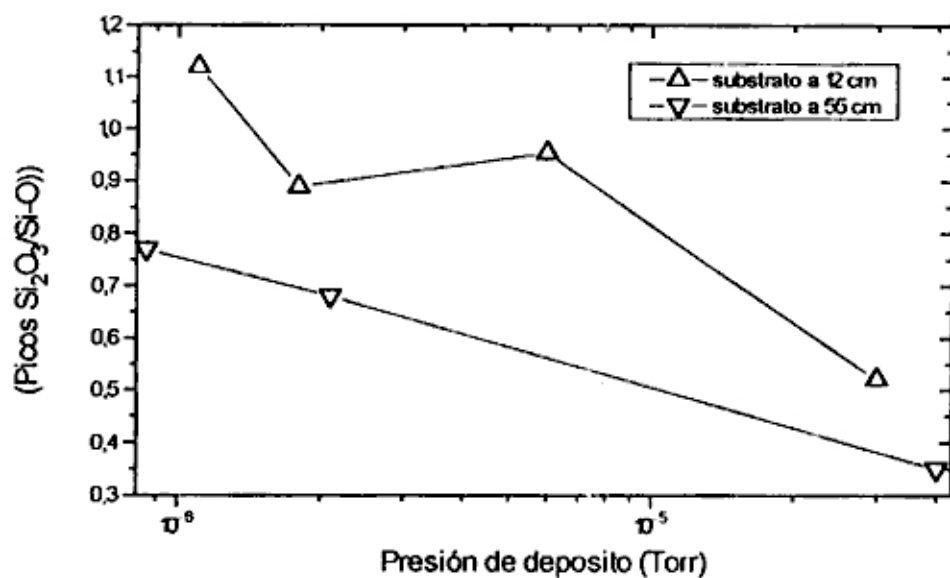


Fig. 5.2 Posición de los picos de absorción en la ventana atmosférica como función de la presión de depósito para películas fabricadas por haz de electrones (tabla 3.3).

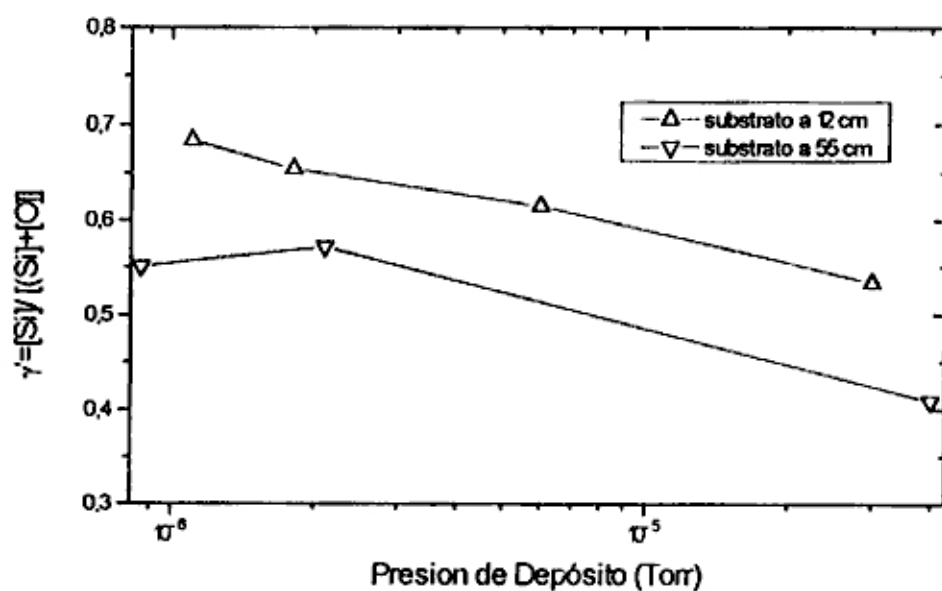


Fig. 5.3 Relación $\gamma = [Si]/([Si]+[O])$, en función de la presión de vacío en la cámara de depósito para las películas fabricadas por haz de electrones (tabla 3.3).

De la fig 5.2, se observa que la relación de los picos de absorción asociados a $\gamma'' = \text{Si}_2\text{O}_3 / \text{Si-O}$, depende fuertemente de la presión en la cámara de depósito, así, para depósitos realizados con el substrato a 12 cm, cuando $P = 1.1 \times 10^{-6}$ Torr, $\gamma'' = 1.1$; mientras que para $P = 3 \times 10^{-5}$ Torr, $\gamma'' = 0.5$. Por lo tanto para las películas obtenidas por e-Beam, la condición óptima para aplicaciones de enfriamiento por radiación es aquella para la cual la relación entre los picos de absorción, $\gamma'' = (\text{Si}_2\text{O}_3)/(\text{Si-O})$, situados en la ventana atmosférica, están alrededor de la unidad, pues así tendremos una mayor área de los picos de absorción cubriendo la ventana atmosférica; esta condición óptima corresponde a aquellas obtenidas para presiones de la cámara de vacío de entre $1,8 \times 10^{-6}$ y 6×10^{-6} Torr. Bajo estas condiciones depósito la relación $\gamma = [\text{N}]/([\text{O}]+[\text{N}])$ obtenida de la tabla 3.5, varía de 0.23 a 0.26. Los resultados obtenidos están de acuerdo con [35], donde se reporta los resultados de enfriamiento por radiación para películas de oxinitruros de silicio con $\gamma = 0.25$.

En cuanto a la alta absorción observada en las películas optimizadas en el rango visible se puede efectuar una alternativa viable desde el punto de vista aplicativo para obtener mejoras importantes.

En efecto, utilizando la característica de los sistemas multicapas en la modulación de la reflectancia, en la fig 4.3 se puede observar una mejora substancial al usar sistemas de $\text{SiN}_{0.6}\text{O}_{0.2}$, sobre el cual depositamos arreglos de $\text{SiO}_2\text{-SiN}_{0.6}\text{O}_{0.2}$ (hasta por un número de 7), MULTI2, respecto de la reflectancia de la película optimizada en el rango infrarrojo, $\text{SiN}_{0.6}\text{O}_{0.2}$ (MULTI3), sin observarse una pérdida de la característica altamente absorbente en la ventana atmosférica (fig 4.4).

Una forma adicional de optimizar la absorción en las películas es hacerlas que posean absorción a $21 \mu\text{m}$ en donde se observa una segunda ventana atmosférica (fig. 1.1), la cual ciertamente no es tan importante como la situada entre 8 y $13 \mu\text{m}$. Una alternativa es probar nuevos materiales o mover el pico de absorción del

SiO₂ (Si-O en 450 cm⁻¹ (22 μm)) hacia menores valores de longitud de onda, [52-53] o alear el oxinitruro con carburo de silicio (Si-C) [54]. Acerca de la posibilidad del mover la absorción debida al enlace Si-O

6. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

6.1 CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos se concluye que:

Los "Oxinitruros de Silicio" comprenden un rango de materiales cuyas propiedades varían ampliamente, dependiendo de las condiciones de preparación y la estequiometría.

La composición de las películas influye fuertemente en las propiedades ópticas del material; se puede deducir la dependencia del índice de refracción de los recubrimientos con la composición.

Se ha encontrado que la muestra óptima preparada por PECVD, caracterizada como aquella que cubre con sus picos de absorción en mayor proporción a la ventana atmosférica, corresponde a una relación $[N]/([O]+[N])$ de 0.55.

La Espectrofotometría infrarroja, puede ser utilizada para hallar la concentración de algunos elementos livianos, como por ejemplo hidrogeno, los cuales son muy difíciles de detectar por otras técnicas de análisis.

La muestra óptima preparada por evaporación con haz de electrones de Si_3N_4 , presenta una relación $[N]/([O]+[N])$ de 0.25.

Los oxinitruros de silicio fabricados por PECVD contienen hidrógeno, incorporado durante la fabricación de la película formando enlaces Si-H o N-H pero no como O-H; mientras que los fabricados por evaporación con haz de electrones presentan su incorporación solo en enlaces O-H.

Hacer multicapas con películas hechas por e-Beam es un buen camino para lograr cambio de color y mejorar la reflectancia en el rango visible sin alterar de manera apreciable la capacidad de absorción en el rango de 8-13 μm . Esto posibilitaría obtener enfriamiento pasivo por radiación incluso durante el día

6.2 SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

Los trabajos sugeridos para ser realizados en esta área son:

- Fabricar los oxinitruros de silicio con técnicas que permitan realizar el depósito en grandes áreas. Spray Pyrolysis y Sol-Gel son aconsejables para alcanzar este objetivo, pues por no precisar alto vacío permiten mayor versatilidad en el cambio de la geometría de la cámara de depósito.
- Una manera adicional sugerida para lograr recubrimientos en grandes áreas, es la de obtener los polvos del material optimizado con Spray Pyrolysis para luego sinterizarlos o convertirlos en pigmentos.
- Continuar con la fabricación del “dispositivo radiador”.
- Medir y analizar la estabilidad del “dispositivo radiador” sometido a la radiación solar por largos periodos de tiempo, realizando estudios de degradación ultravioleta así como de su capacidad de enfriamiento.
- Evaluar la posibilidad de enfriamiento por radiación, incluso bajo radiación solar directa.
- Hacer simulaciones teóricas acerca de la influencia del espesor, de las superficies rugosas así como de las multicapas en el material radiador.

- Buscar otros materiales ópticamente promisorios para esta aplicación. En la literatura se puede encontrar algunos. Dichos materiales pueden estar junto con los oxinitruros, por ejemplo en multicapas, o formar por si solos un dispositivo radiador.

7. REFERENCIAS

- 1 M.N. Bahadori, Sci. Am. 238, 144, 1978; In Solar Energy Conversion: An introductory course, edited by A.E Dixon and J.D Leslie , Pergamon, New York, p 461, 1979.
- 2 F. Arago, anuarie du Bureu des Longitudes pour l'An 1828, p 149.
- 3 A.K Head, Australian Patent No 239364 (1959); U.S Patent No 3043112, 1962
- 4 F. Trombe, "Exploitation du rayonnement des corps terrestres pour produire de froid dans les pays a ciel clair", Bull. de Inst. Int. du Froid, pp 301-308, 1964
- 5 K.Y Kondratyev, Radiation in the atmosphere , Academic Press, New York, 1969.
- 6 C.G Granqvist, Spectrally Selective Surfaces for heating and Cooling applications, Volume TT1, Spie Optical Engineering press, 1989.
- 7 P. Berdahl and R. Fromberg, " The thermal radiance of clear sky", Solar Energy 29, pp 299-314 , 1982.
- 8 M. Martin and P. Berdhal, " Summary of results from the spectral and angular sky radiation measurement program", Solar energy 33, pp 321, 1984
- 9 S. Catalanotti, V. Cuomo, G. Piro, D. Ruggi, V. Silvestrini and G. Troise, " The radiative cooling of selective surfaces", Solar Energy 17, pp 83-89, 1975
- 10 LOWTRAN 5, a computer code for atmospheric transmittance/radiance calculations, Air Force Geophysics Laboratory, Hanscom, Massachusetts, Technical Report AFGL-TR-80-0067, 1980.
- 11 T.S. Eriksson and C.G. Granqvist, " Radiative cooling computed for model atmospheres", Appl. Opt. 21, pp 4381, 1982

- 12 L. Cardon, L. Saravia, G. Lesino " Generación de bajas temperaturas mediante radiación nocturna en la zona andina", Proceedings of VII meeting of the Argentine Solar Energy Association, ASADES, pp 79-86, Santa Rosa, Argentina, 1983.
- 13 I. De Paul, G. Lesino, "Determination of sky temperature at Abra pampa", VI Latinamerican Solar Energy Congress, Cartagena, Colombia, pp A-33-41, 1989
- 14 E.M. Lushiku, T.S. Eriksson, A. Hjortsberg and C.G. Granqvist, "Radiative cooling to low temperatures with selectively infrared-emitting gases", in Non-Conventional Energy Sources, pp 495-509, World Scientific, Singapore, 1985.
- 15 T.S. Eriksson and C.G. Granqvist, "Infrared optical properties of silicon oxynitride films: experimental data and theoretical interpretation", J. Appl. Phys., 60, pp 2081-2091, 1986.
- 16 T. Nilsson, G. Niklasson and C.G. Granqvist, "A solar reflecting material for radiative cooling applications: ZnS pigmented polyethylene", Solar Energy Materials and Solar Cells, 28, pp 175-193, 1992
- 17 C.G. Granqvist and T.S. Eriksson, "Materials for radiative cooling to low temperatures", pp 168-203, Chap.6 in "Materials Science for Solar Energy Conversion Systems", ed. by C.G. Granqvist, Pergamon Press, 1991.
- 18 C. E. Morosanu, Thin solid films, 65, pp 171, 1980
- 19 P. Pan and W. J. Berry , J. Electrochemical Soc. 132, pp 3001, 1985
- 20 B.Gorovitz B., T. B. Gorczyca, and. R. J. Saia, Solid State technology, 28(6), pp 197 ,1985
- 21 A. C. Adams, Solid State Technology 26(4), 135, 1983.
- 22 Vossen John L. and Werner Kern, Thin Film Processes II , Academic Press, INC, 1991.
- 23 "e-Gun", Operation Manual, Oriel, 1994.
- 24 E. Freeman and W. Paul, Physics. Rev. B, 20, pp 716, 1979.

- 25 O.S Heavens, "Optical Properties of thin solid Films", Dover Publications, INC. New York, 1991.
- 26 J. Rodríguez, "Construcción de un Elipsómetro de Analizador Rotante", Tesis de Licenciatura, U.N.I, 1994.
- 27 Manual de usuario de espectrometros Nicolet, julio de 1986.
- 28 Theory of FTIR, Durig, Elsevier, Amsterdam, 1983
- 29 Wei-Kan Chu, James W. Mayer and Marc A. Nicolet, Backscattering Spectrometry, Academic Press, New York, San Francisco, London, 1978.
- 30 E. W. Nuffield, "X-ray Diffraction Methods", John Wiley & Sons, INC, 1966
- 31 B.D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction", Addison -Wesley Company Inc, 1978.
- 32 H. Norden and A. ThÖlén, "Electron Microscopy and Microanalysis", Chalmers University of Tecnology, GÖteborg, 1990
- 33 A López., "Principios Físicos y aplicación de la microscopia electrónica de Transmisión", Tesis de Licenciatura, U.N.I, 1995.
- 34 S. Amelincx, R. Gevers, J. Van Landuyt, Diffraction and Imaging Techniques in Material Science, Vol. 1, North Holland Publishing Company, 1978.
- 35 T.S. Eriksson and C.G. Granqvist, Infrared optical properties of electron-beam evaporated silicon oxynitride films, Applied Optics, vol. 22, No. 20 ,15 October 1983.
- 36 RUMP, fitting program of Rutherford Backscattering Spectrometry.
- 37 D. Schalch, A. Scharmann and R. Wolfrat, The rol of Hidrogen in Silicon Nitride and Silicon Oxynitride Films. Thin Solid Films, 124, pp 301-308, 1985.

- 38 Q. A. Shams, W. D. Brown, Physical and Electrical Properties of Memory Quality PECVD Silicon Oxynitride, *J. Electrochem. Soc.* Vol 137, No. 4, pp 1244 , 1990.
- 39 T. Inukai and K. Ono, Optical characteristics of Amorphous Silicon nitride Thin Films Prepared by Electron Cyclotron Resonance Plasma Chemical Vapor Deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 33, pp 2593-2598, May 1994
- 40 S.W Hsieh, C. Y. Chang, Y. S. Lee, C.W. Lin and S.C. Hsu. Properties of plasma -enhanced chemical-vapor- deposited a-SiN_x: H by various dilution gases, *J. Appl. Phys.* 76 (6), 15 September 1994.
- 41 Q.A. Shams, W. D. Brown, Physical and Electrical Properties of Memory Quality PECVD Silicon Oxynitride, *J. Electrochem. Soc.* Vol 137, No. 4, pp 1244, 1990.
- 42 R. K Bhan and R. Ashokan, Fourier transform infrared study of thermally grown SiO₂, *J. Appl. Phys.* 71 (5), pp 2337-2381, 1 March 1992.
- 43 J. E Schoenholtz and D.W Hess, Plasma Enhanced Deposition of Silicon Oxynitride Films, *thin Solid Films*, 148, pp 285-291, 1987.
- 44 K. Nomura and H. Ogawa, SiO₂ thin films deposited by reactive ion-beam sputtering under ultraviolet light irradiation, *J. Appl. Phys.* 71, (3), 1 february 1992.
- 45 A. Huedono, L. Wei, and S. Tanigawa, SiO₂ films deposited on Si substrates studied by monoenergetic positron beams, *J. Appl. Phys.* 75, (1), pp 216-222. 1 January 1994
- 46 C. W Pearce, R.F Fetcho, M.D Gross, R.F Koefer, and R.A Pudliner, Characteristics of silicon nitride deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition using a dual frequency radio frequency source, *J. Appl. Phys.* 71, (4), pp 1838-1841, 15 february 1992
- 47 Toshiro Maruyama and Toshimasa Shirai., Silicon dioxide thin films prepared by chemical vapor deposition from tetrakis (dimethylamino)silane and ozone, *Applied Physics Letter* 63 (5), pp 611-613, 2 August 1993
- 48 R.G Andosca, W. J Varhue and E Adams, Silicon dioxide films deposited by electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.* 72, (3),pp 1126-1132, 1 August 1992

- 49 J. Tauc, R. Grigorivici, and A vanu, *Phys. Status Solidi* 15, 627, 1966.
- 50 Landolt-Bornstein, *Handbook of Materials*, Neue Serie III/7b, Germany, 1990
- 51 C. Ance, F. De Chelle, J.P Ferraton, and G Leveque, *Optical Absorption in plasma-deposited silicon oxynitride films*, *Applied Physics Letter* 60 (11), , pp 1399-1401, 16 March 1992
- 52 *Properties of silicon dioxide films prepared by laser pulsed ablation*. A Shoui, E. Fogassy, C. Fuchs, and P Shiffert. *J. Applied Phys.* 71 (2), 590, 15 January 1992.
- 53 J. Rodriguez, J.P. Conde, V. Chu, M Collares-Pereira y W. Estrada. *Propiedades Opticas y Estructurales de Películas de Oxinitruro de Silicio preparadas por haz de electrones, referidas al tratamiento térmico (A ser publicado en las memorias del Simposio Peruano de Fisica de 1995)*
- 54 V. Chu, J.P. Conde, J. Jarego, P Brojeira, J Rodriguez, N Barradas and J. C. Soares, *Transport and photoluminescence of hydrogenated amorphous silicon-carbon alloys*, *J. Appl. phys.* 78, (5), pp 3164-3173, 1 september 1995