



**TECNOLOGICO
DE MONTERREY®**

Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey

Campus Ciudad de México

División de Ingeniería y Arquitectura

Ingeniería en Mecatrónica

Departamento de Mecatrónica

Proyectos de Ingeniería Mecatrónica II

Construcción y Uso de un Sistema PECVD para el Crecimiento y Posterior Caracterización de Películas de Si nanoestructurado

Autores:

**Yah-in Pliego Osorio
Ulises Valdez Medina
A. Benjamín Cruz Galeana
Abraham Oyoqui Arellano**



Asesor:

Dr. Arturo Ponce Pedraza

Coasesor:

Dr. Guillermo Santana

PROFESOR:

Dr. Raúl Crespo Saucedo



**TECNOLOGICO
DE MONTERREY**

México D.F. Noviembre de 2007

Biblioteca
Campus Ciudad de México

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	5
1.1 ANTECEDENTES.....	7
1.2 PROBLEMÁTICA.....	8
1.3 OBJETIVOS.....	9
1.3.1 OBJETIVO GENERAL.....	9
1.3.2 OBJETIVOS PROYECTO GENERAL (UNAM-CONACYT).....	9
1.3.3 OBJETIVOS PROYECTOS DE INGENIERÍA.....	9
1.5 ALCANCES Y LIMITACIONES.....	10
1.6 METODOLOGÍA.....	12
1.6.1 RECURSOS DISPONIBLES.....	13
1.6.2 MATERIAL DE CONSUMO.....	14
2. MARCO TEÓRICO	15
2.1 CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE CAPAS DELGADAS.....	17
2.2 APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS Y CAPAS DELGADAS.....	17
2.3 PRINCIPIOS DE SEMICONDUCTORES.....	19
2.4 SILICIO NANOESTRUCTURADO.....	23
2.5 APLICACIONES OPTOELECTRÓNICAS.....	25
2.5.1 Diodo emisor de luz (LED).....	26
2.5.2 Diodos láser.....	26
2.5.3 Paneles electroluminiscentes.....	27
2.5.4 Fotodetectores.....	27
2.5.5 Celdas solares.....	28
2.6 ESTADO DEL ARTE.....	28
2.7 TÉCNICAS DE CRECIMIENTO DE PELÍCULAS.....	31
2.7.1 Técnica de deposición química en fase vapor (CVD).....	32
2.7.2 Principio de trabajo de los procesos de CVD.....	33
2.7.3 Clasificación de las técnicas de CVD.....	35
2.7.4 Técnicas de CVD asistidas por plasma (PECVD).....	37
2.8 SISTEMAS DE VACÍO.....	39
2.8.1 Tipos de bombas de vacío.....	42
2.8.2 Medida del desempeño.....	42
2.8.3 Bombas.....	43

2.9 SISTEMA DE CONTROL DE FLUJO.....	45
2.10 MATERIALES EMPLEADOS EN EL SISTEMA DE VACÍO	46
2.10.1 ALUMINIO	46
2.10.2 Aceros Inoxidables.....	47
2.10.3 Aceros inoxidables disponibles	48
2.10.4 Corrosión.....	49
2.11 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS.....	51
2.11.1 Medida del espesor y análisis de la rugosidad	51
2.11.2 Métodos ópticos.....	52
2.11.2.1 Elipsometría	53
2.11.2.2 Espectroscopia vibracional: infrarrojo y Raman.....	53
2.11.2.3 Espectroscopias electrónicas	56
2.11.2.4 Técnicas de difracción de rayos X.....	57
2.11.2.5 La microscopia para el estudio de materiales y láminas delgadas	58
2.11.2.6 El microscopio electrónico de barrido (SEM).....	59
2.11.2.7 El microscopio electrónico de transmisión (TEM).....	60
3. DESARROLLO	63
3.1 DISEÑO.....	65
3.1.1 Diseño de la base para calentador de sustrato	65
3.1.2 Condiciones de crecimiento de las películas delgadas.....	69
3.2 CONSTRUCCIÓN	69
3.2.1 Proceso de construcción.....	69
3.2.2 Control del sistema	72
3.2.3 Descripción del sistema	73
3.2 PRUEBAS.....	75
3.3.1 Pruebas de fuga a la base de calentador para sustrato.....	75
3.3.2 Pruebas eléctricas	75
3.3.3 Pruebas de vacío	76
3.4 CRECIMIENTO DE PELÍCULAS	76
3.4.1 Preparación del sustrato.....	76
3.4.2 Metodología de crecimiento	77
3.5 CARACTERIZACIÓN	81
3.5.1 Uso de perfilometro	81
3.5.2 Uso de FTIR	82
3.5.3 Uso del UV-visible	82
3.5.4 Uso del Fluorómetro	83
4. RESULTADOS.....	85
4.1 CONSTRUCCIÓN DE LA CÁMARA DE CRECIMIENTO DE PECVD PARA SU USO CON GASES DOPANTES.....	87
4.2 PERFILOMETRÍA.....	88
4.3 FTIR	89

4.4 FLUORÓMETRO	90
4.5 UV-VISIBLE.....	90
5. CONCLUSIONES	95
5.1 OBSERVACIONES Y COMENTARIOS	96
5.2 TRABAJO A FUTURO.....	97
6. BIBLIOGRAFÍA.....	99

1. INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES

Este proyecto fue motivado por el interés en el área de los materiales. Una oportunidad de realizar este proyecto en dicha área se dio a través del Dr. Arturo Ponce quien nos puso en contacto con el Dr. Guillermo Santana, el cual nos propuso la colaboración en la investigación de Silicio Nanoestructurado en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Como bien es sabido, los semiconductores se encuentran presentes en todos los aspectos de la vida moderna. El avance en su estudio ha sido extraordinariamente rápido y los dispositivos que de ellos han resultado se mejoran constantemente en cuanto a eficiencia, precio y tamaño. Sin embargo, la mayoría de las tecnologías relacionadas con los semiconductores son aun investigadas, a excepción de ciertos materiales como el Si, GaAs, InP, InGaAsP, AlGaAs y Ge, los cuales por su amplio uso en dispositivos comerciales han sido estudiados extensivamente en cuanto a sus propiedades electrónicas [1].

Sin embargo, a pesar de que en el área de la electrónica ya existen estas tecnologías bien desarrolladas, en los últimos años se ha prestado más y más atención a otra clase de propiedades: las optoelectrónicas. En busca de una mayor miniaturización y una mayor eficiencia en los dispositivos, la investigación científica a nivel mundial se ha enfocado en los procesos ópticos que se realizan en los semiconductores. Esto debido a las ventajas que ofrecen los sistemas optoelectrónicos (alta capacidad de almacenamiento de información gracias a las frecuencias ópticas que pueden estar en el rango de 10^{13} - 10^{15} Hz, microminiaturización debido a que la longitud de onda óptica es pequeña, etc.)[2]. Los dispositivos que se han logrado hasta el momento han demostrado que pueden acarrear con gran eficiencia todas las funciones lógicas necesarias para la computación, aunque no se ha logrado la computadora "óptica" del futuro, ni se tienen las herramientas teóricas y físicas para hacerlo. Se han logrado, sin embargo, moduladores de alta velocidad y switches con dispositivos optoelectrónicos empleados en tecnologías de láser para comunicaciones ópticas [3].

Estas tecnologías, como es de esperarse, resultan muy caras por el momento por los materiales involucrados. La aparición de nuevas propiedades cuánticas en sistemas de baja dimensionalidad se ha observado en materiales tan comunes como el Si, lo cual hace pensar en que se puede obtener dispositivos más eficientes al lograr otro tipo de fenómenos en dimensiones nanométricas [4]. La explicación de estas propiedades aún no se concreta aunque ya se aplica exitosamente en la fabricación de diodos láseres. Otras nanoestructuras semiconductoras (GaN, InN, entre otras) están todavía en fase de investigación, y su aplicación interesa por el mayor grado de confinamiento aunque los materiales empleados son costosos [5].

En el presente proyecto, se enfocó al estudio y caracterización de muestras de Si crecidas con diferentes gases precursores en búsqueda de las nanoestructuras que

permitan dispositivos optoelectrónicos más eficientes, y el establecimiento de las condiciones que aseguren la obtención de esas propiedades con excelente repetibilidad.

1.2 PROBLEMÁTICA

Aprovechando la amplia experiencia del Dr. Santana en el crecimiento de películas delgadas se buscaron las condiciones para poder crecer películas de Si nanoestructurado a partir de tres diferentes gases precursores: Dicloro-Silano(SiH_2Cl_2), Silano (SiH_4) y Tetrafluoruro de Silicio (SiF_4).

La fabricación de películas delgadas con propiedades nanométricas requiere el crecimiento en condiciones muy estrictas en cuanto a pureza del material, homogeneidad del depósito, composición, espesor de la capa depositada, etc.^[6] La técnica PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) como se verá más adelante permite un gran control sobre el espesor y la velocidad de deposición, dos parámetros que nos interesa conocer para la obtención de las nanoestructuras. En la siguiente imagen se muestra la cámara PECVD con la que se cuenta en el IIM.

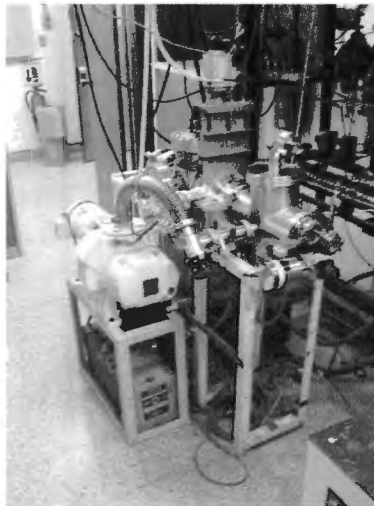


Imagen 1.1 Cámara de crecimiento PECVD.

Sin embargo el equipo que se tiene se emplea para el crecimiento de películas puras y el crecer usando elementos dopantes contamina la cámara y en general el sistema de crecimiento. Es decir, cada vez que se quisiera crecer una película a partir de elementos puros se requeriría limpiar por completo el sistema de vacío, lo cual se traduce en tiempo, esfuerzo y dinero. Es por eso que se requería la construcción de un segundo sistema de crecimiento de películas para su uso exclusivo con elementos dopantes.

La construcción de este segundo sistema no se había realizado por falta de material y de personal. Una pieza clave para la construcción es la base para el calentador del sustrato, la pieza donde se colocan los sustratos dentro de la cámara. Dicha pieza, al no presentar forma complicada o requerimientos más allá de los

impuestos por la resistencia a la corrosión resultó ser más conveniente mandarse hacer que pedirla al extranjero.

El problema general del proyecto se presenta como un reto para mejorar el aprovechamiento de energía fotoeléctrica. Es imprescindible poder contar con un sistema de menor tamaño el cual pueda ser excitado con luz para producir electricidad o su caso inverso. El tamaño permite poder generar matrices de varios elementos con altas capacidades. Es por esto que el desarrollo de un nuevo material tan pequeño como el silicio nanoestructurado nos brinda la posibilidad de poder incrementar dicho rendimiento.

Con el fin de obtener las películas de dichas capacidades debemos experimentar con el equipo PECVD, para poder definir las diversas variables del crecimiento de los cristales en relación con sus propiedades deseadas. Una vez caracterizado dicho material se podrá en un futuro manufacturar dicho dispositivo fotoluminiscente, con características superiores a los existentes.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 OBJETIVO GENERAL

Construcción de una Cámara PECVD para el crecimiento y posterior caracterización de películas delgadas polimorfas nanoestructuradas de silicio con diferente resistividad y tipo de conductividad así como el estudio básico de sus propiedades electrónicas, electroquímicas y ópticas.

1.3.2 OBJETIVOS PROYECTO GENERAL (UNAM-CONACYT)

- Fabricación de diferentes estructuras para ser utilizadas como celdas solares o diodos emisores de luz.
- Reportes técnicos y artículos científicos como resultado de estas investigaciones.

1.3.3 OBJETIVOS PROYECTOS DE INGENIERIA

- Construcción de una segunda cámara de crecimiento para su uso con gases dopantes.
- Pruebas mecánicas, eléctricas y de crecimiento a la segunda cámara.
- Crecimiento de películas delgadas usando diferentes precursores en búsqueda de estructuras nanocristalinas.
- Una vez establecidos los regímenes de crecimiento de las películas con buena repetibilidad se crecerán películas de silicio polimorfo nanoestructuradas dopadas tipo n y tipo p.

- Estudiar por diferentes técnicas (fotoluminiscencia), las características de las películas crecidas.
- Estudiar los cambios de resistividad de las películas crecidas en función de la relación Diclorosilano/fosfina.

Es importante mencionar que los objetivos que nos planteamos se comparten a corto plazo en relación a la extensión total del proyecto. El proyecto de la UNAM-CONACYT, *“Estudio de las propiedades electrónicas y electro-ópticas de películas y estructuras de silicio polimorfo nanoestructurado, obtenidas por depósito químico en fase vapor asistido por plasma”*, plantea también retos a nivel de doctorado como el modelado de los mecanismos de crecimiento e interacciones químicas, a los cuales estaremos asistiendo al realizar los crecimientos y caracterizarlos. Una extensión más del trabajo sería la fabricación de dispositivos comerciales producto de la investigación y resultados obtenidos.

1.4 JUSTIFICACIÓN

Este proyecto se encuentra en la frontera del conocimiento en una temática de mucha actualidad como son las Nanociencias y las Nanotecnologías. Se logrará mediante este estudio la posibilidad de lograr repetibilidad y fiabilidad en los procesos de crecimiento de materiales nanoestructurados polimorfos y así, poder pasar a una nueva etapa de fabricación de dispositivos basados en ellas.

El entendimiento y descripción de las propiedades de interés estudiadas, con base a los resultados experimentales obtenidos y a la aplicación de modelos teóricos, contribuyen también a la originalidad del proyecto.

Mediante la ejecución de este proyecto se podrán publicar importantes artículos internacionales en revistas de muy alto impacto, también se podrán escribir patentes relacionadas con las técnicas de crecimiento, así como se podrá contribuir a nuestra formación.

1.5 ALCANCES Y LIMITACIONES

Como ya se mencionó, la explicación de los fenómenos que provocan la formación de las nanoestructuras y los procesos que ayudan a que dichas nanoestructuras se conviertan en materiales luminiscentes más eficientes aún es tema de controversia y de investigación a nivel mundial. Abordar dichas temáticas no corresponde a nuestros objetivos, pero aportamos las herramientas para que a nivel doctorado se cumplan y se propongan modelos para estos fenómenos y se aporte el conocimiento de los mecanismos físicos y químicos de formación y crecimiento de las nanoestructuras de silicio polimorfo.

Las herramientas que aportamos son la caracterización óptica de los materiales crecidos puramente con tres diferentes gases para averiguar las mejores condiciones de crecimiento en cuanto a calidad (homogeneidad de la película), repetibilidad y control del espesor. Una vez logrado esto, al haber armado la segunda cámara de crecimiento PECVD la resistividad de la películas con mejores características podrá ser modificado mediante la inclusión de agentes dopantes, ya sea Boro o Fósforo.

Las limitaciones en este proyecto en su parte teórica se deben sobre todo a la falta de material bibliográfico al respecto pues como se mencionó este proyecto aborda tecnología de punta sobre la cual a nivel mundial varios países se encuentran investigando. Por la parte física del proyecto, nuestras limitaciones son la falta de material y la disponibilidad de equipo, que si bien aquellos que pertenecen al IIM están siempre accesibles, otros necesarios como el Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) y el UV-visible para la transmisión óptica son dependientes de otros departamentos de la UNAM.

1.6 METODOLOGÍA

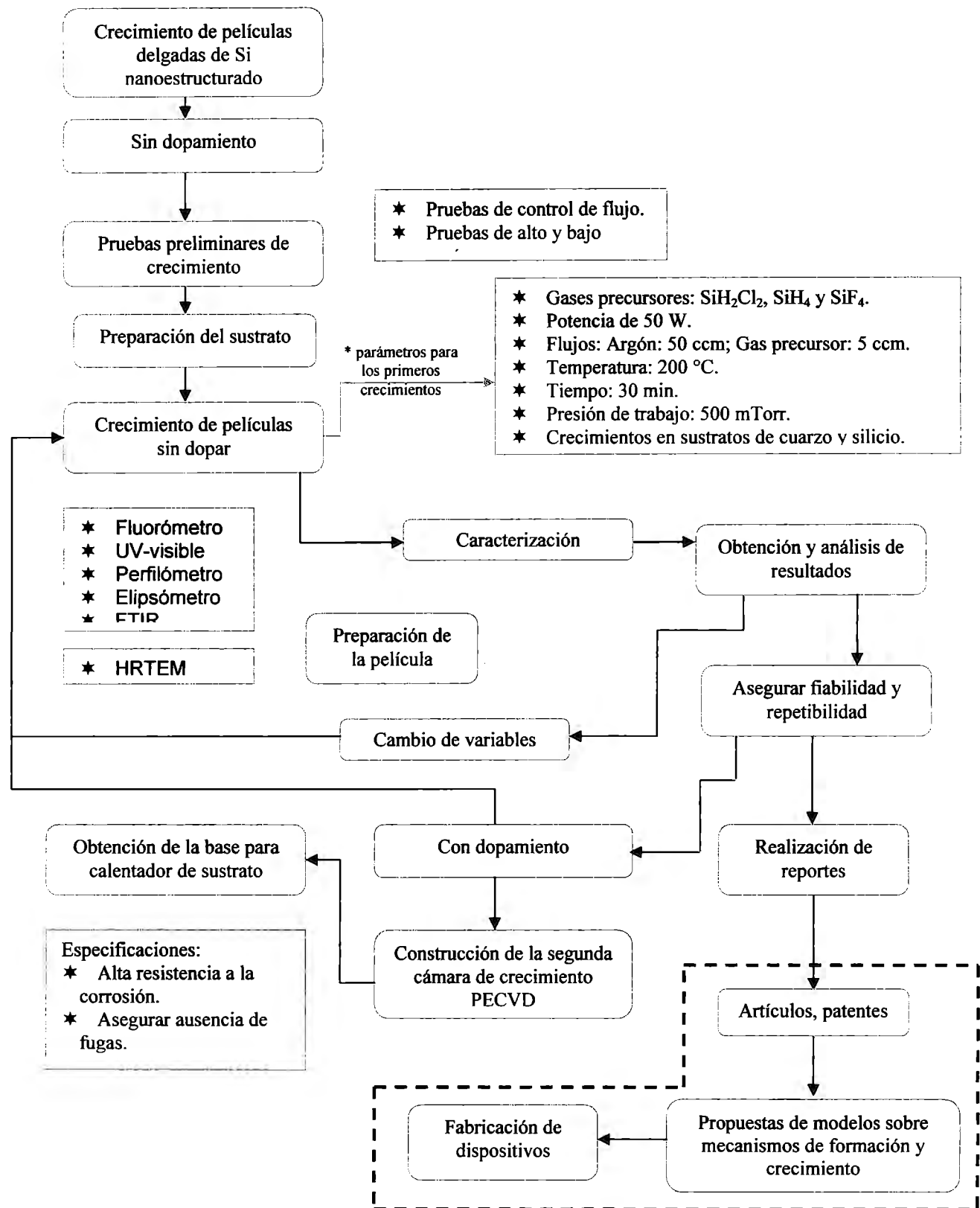


Imagen 1.2 Diagrama a bloques de la metodología empleada en el presente proyecto. En líneas punteadas se observa aquellas etapas del proyecto en las que no se tiene participación directa

1.6.1 RECURSOS DISPONIBLES

Infraestructura de acceso directo para la síntesis y caracterización de las muestras.

- 2 Sistemas de depósito de películas delgadas por PECVD Directo.
- 2 sistemas de depósito de películas delgadas por PECVD remoto.
- Evaporadora térmica al vacío para metalización.
- Sistemas de limpieza de sustratos por ultrasonido y mediante luz ultravioleta.
- Sistema de purificación de agua para obtener agua destilada y agua des-ionizada (18 Mohm-cm).
- Horno con control de temperatura, desde ambiente hasta 1200 °C, con atmósfera controlada.
- Mufla para tratamientos térmicos al ambiente.
- Sistema de sputtering para el depósito de películas ultradelgadas de oro y platino para análisis por SEM y para contactos.
- Perfilómetro (sistema para medir espesores de películas delgadas mediante un perfil).
- Elipsómetro de Nulidad (sistema para medir espesores e índice de refracción de películas delgadas).
- Espectrofotómetro de infrarrojo FTIR (para el análisis de los tipos de enlaces de las películas crecidas).
- Sistema automatizado para medición de características corriente - voltaje (consta de fuente de voltaje programable, picoamperímetro programable, puntas de prueba, jaula de Faraday, computadora e interfase GP-IB).
- Sistema automatizado para medición de características capacitancia-voltaje (consta de fuente de voltaje programable, medidores de capacitancia, a alta y baja frecuencia, programables, punta de prueba, pedestal, jaula de Faraday, computadora e interfase GP-IB).
- Sistema para medir impedancias de materiales en bulto en el rango de frecuencias de 5 a 13 MHz.
- Dedo frío con ventanas de cuarzo, con refrigerador de helio y control de temperatura automatizado.
- Sistema de cuatro puntas para mediciones de resistividad y tipo de conductividad.

Infraestructura de uso común dentro del Instituto

- Difractómetro de rayos-X.
- Sistema de análisis de composición de superficies por espectroscopia de electrones AUGER y de fotoelectrones producidos por rayos X (XPS).
- Microscopio electrónico de barrido (SEM).
- Microscopio electrónico de transmisión con sistema de análisis de composición relativa por espectroscopia dispersiva de energía (EDS).
- Microscopio de fuerza atómica (AFM).

1.6.2 MATERIAL DE CONSUMO

Gases: a) SiF_4 , SiH_2Cl_2 , SiCl_4 , SiH_4 , como precursores de silicio.
b) O_2 , N_2 , NH_3 , NO_2 , H_2 , como gases mezclas.
c) BH_3 , PH_3 , como gases dopantes.
d) He, Ar, como gases diluyentes.

Substratos: a) Obleas de silicio tipo p y tipo n de alta resistividad.
b) Obleas de silicio tipo p y tipo n de baja resistividad.
c) Substratos de cuarzo.
d) Substratos de vidrio corning.
e) Substratos de vidrio conductor (TCO)

Materiales para limpiezas y preparación de substratos.

- ácidos: ácido nítrico, sulfúrico, fluorhídrico, acético, clorhídrico.
- Solventes: Acetona, Tricloroetileno, Alcohol Isopropílico, Etanol absoluto.
- Nitrógeno Líquido.
- Aceites para bombas de vacío.
- Gasas, guantes cubre bocas.
- Pilas para multímetros.
- Substratos de Silicio, Vidrio, Vidrio conductor, cuarzo, oro.
- Matraces, vasos de precipitado para preparar soluciones.
- Pinzas para el manejo de muestras.

Otros accesorios:

- Tubines de acero para el transporte de los gases a la cámara de crecimiento.
- Controladores de flujo másico.
- Válvulas de fuelle para gases.
- Válvulas de agujas para gases.
- Sello de cobre para vacío.
- Sellos de vitón para vacío.
- Varatrón para medición de la presión en la cámara.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE CAPAS DELGADAS [5]

Por lo general, los materiales que se estudian en la naturaleza son analizados independientemente de su volumen pues se considera que las propiedades permanecen constantes a lo largo y ancho del volumen considerado. Sin embargo, al reducir el volumen lo suficiente, el comportamiento de los materiales cambia.

Las partículas de dimensiones muy reducidas (nanopartículas) inmersas en una matriz de otro material, o las películas extremadamente delgadas que son discontinuas muestran desviaciones importantes en su comportamiento cuando se les compara con el del material masivo. El origen de estos cambios está tanto en la naturaleza del enlace de las capas delgadas como en la microestructura y morfología de las capas, derivadas de la técnica de producción.

Las fuerzas atómicas de enlace empiezan a jugar un rol muy importante y las direcciones de éstas determinan el comportamiento. Por eso se dice entonces que las propiedades de las capas delgadas dependen de la propia morfología y microestructura del material que compone la película.

2.2 APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS Y CAPAS DELGADAS [5]

Las capas delgadas buscan modificar las propiedades de superficie de un material, obteniendo un compuesto en el que el material de la base o substrato aporta unas características básicas mientras que la capa delgada ofrece propiedades distintas y normalmente muy superiores a las del propio substrato sobre el que está depositada.

Una de las mayores aplicaciones de la tecnología de capas delgadas es en el desarrollo de dispositivos y circuitos integrados de microelectrónica y óptica. Las exigencias en los dispositivos electrónicos han ido incrementando a velocidad exponencial en los últimos años requiriendo una mejor velocidad de respuesta, sensibilidad, menor tamaño y mayor estabilidad.

El conocimiento y la comprensión de los problemas asociados a la tecnología de capas delgadas para microelectrónica se han ido trasladando posteriormente a otros sectores importantes de la producción.

A continuación se muestra una tabla de los principales sectores tecnológicos en donde es común el uso de capas delgadas.

Tabla 2.1 Sectores Tecnológicos Usuarios de Capas Delgadas

Automoción	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Recubrimientos embellecedores en componentes del automóvil ➤ Recubrimientos duros de piezas móviles del motor.
Mecánico	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Recubrimientos duros para herramientas de corte ➤ Útiles de moldeado y conformación de piezas, acuñación de moneda, etc.
Saneamiento y útiles domésticos	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Metalización de grifos, tuberías, pomos y tiradores de puertas.
Construcción	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Recubrimientos térmicos y ópticos para grandes paneles de vidrio utilizados en la construcción de edificios.
Microelectrónica y óptica	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Capas activas, pasivas y de protección en componentes. ➤ Recubrimientos antireflejantes, anti-humedad, para lentes, visores, espejos, ventanas.
Dispositivos magnéticos	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Capas magnéticas para discos duros, etiquetas magnéticas
Juguetería y bisutería	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Recubrimientos protectores y decorativos
Alimentación	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Recubrimiento para empaquetado de alimentos y botellas de líquidos.
Otros	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Sector de biomateriales e implantes. ➤ Componentes Cerámicos ➤ Sensores

Los materiales para cubrir todo ese mercado es muy variado, y va desde elementos simples, como silicio, carbono, aluminio, etc., hasta compuestos binarios y ternarios de diferente naturaleza, ya sea como los óxidos nítricos, carburos, siliciuros, nitruros, titanatos y muchos más, cada uno de ellos con su particular estructura y propiedades.

Es necesario contar con ciertos requerimientos exigidos a los recubrimientos para poder alcanzar las especificaciones de funcionalidad en las aplicaciones a las cuales van destinados. Depende mucho tanto de la selección del material como sus propiedades físico-químicas, es por ello que en el diseño de los recubrimientos es muy conveniente considerar el sistema recubrimiento/substrato y analizar separadamente cada una de las regiones del conjunto.

Tabla 2.2 Requerimientos exigidos en algunas aplicaciones de capas delgadas.

APLICACIÓN	REQUERIMIENTO
Superficies reflectantes para espejos de láseres	Baja rugosidad
Barreras térmicas para las hélices de turbinas	Estabilidad química a T altas, baja conductividad térmica
Recubrimientos de válvulas y otros componentes en plantas de gasificación	Resistencia a la corrosión, Estabilidad química a T altas, Resistencia mecánica
Capas duras para herramientas de corte	Resistencia mecánica, Dureza, Resistencia al desgaste
'Pared primera' en vasijas de reactores nucleares	Estabilidad química a T altas
Materiales superconductores en capa delgada	Estructura cristalográfica, composición química
Modificación de membranas para separación	Tamaño poro nanométrico, Estabilidad

de gases	química a T altas, Resistencia mecánica
Reactores catalíticos	Tamaño poro nanométrico, Superficie específica alta, Actividad química
Dispositivos fotovoltaicos en capas delgadas	Crecimiento Epitaxial, propiedades semiconductoras
Recubrimientos transparentes y foto-térmicos para paneles de vidrio arquitectónicos	Espesor nanométrico, absorción y reflexión óptica
Implantes biomédicos, órganos artificiales, válvulas cardiacas	Bio-compatibilidad, Resistencia corrosión y desgaste
Dispositivos electrónicos submicronicos	Espesor nanométrico

En específico las aplicaciones que nos interesan son las ópticas y las optoelectrónicas. En la siguiente tabla se resumen las aplicaciones de las capas delgadas en este ramo y los principales materiales que se usan.

Tabla 2.3 Aplicaciones optoelectrónicas y materiales mas comunes para ellas.

PROPIEDADES	APLICACIONES	MATERIALES
Ópticas y Opto-electrónicas	<ul style="list-style-type: none"> . Capas selectivas . Guías de ondas de luz . Detectores y emisores . Dispositivos electro-ópticos 	<ul style="list-style-type: none"> o CdS, BaF₂/ZnS o SiO₂, Si₃N₄, TiO₂ o GaAs, InGaAs, InSb, HgCdTe o LiNbO₃, BaTiO₃, KTiO-PO₄

2.3 PRINCIPIOS DE SEMICONDUCTORES

El propósito de esta sección es dar una explicación de los fenómenos optoelectrónicos que ocurren en los semiconductores de forma que cuando los abordemos en la caracterización y en los resultados el lector pueda comprender mejor lo que en ellos se analiza. Una vez comprendido estos fundamentos se pueden entonces explicar las aplicaciones optoelectrónicas específicas a las que los resultados de este proyecto puedan ser de utilidad.

Como bien es sabido, los semiconductores constituyen la revolución tecnológica más importante del último siglo. Estos materiales tienen una conductividad eléctrica intermedia entre los aislantes y los metales gracias a su enlace tipo covalente. La conductividad de los semiconductores aumenta con la temperatura, la iluminación o el dopado con impurezas. Con respecto a esto último, se introducen en la red cristalina de los semiconductores cantidades controladas de impurezas con valencia diferente de la del semiconductor. Dependiendo del tipo de portadores mayoritarios, electrones o

huecos, un semiconductor se dice que es de tipo n o p, respectivamente. Las concentraciones típicas en el caso del Si están en el rango de 10^{12} y 10^{18} cm^{-3} [4].

El modelo de bandas de energía es útil para explicar los fenómenos electrónicos y ópticos en los semiconductores. En un cristal perfecto, los valores de energía cinética de los electrones de enlace a lo largo de una dirección de movimiento están distribuidos en bandas de energía bien definidas, independientes de la posición del electrón. La banda de energía más baja corresponde a los electrones del enlace y se denomina banda de valencia. Por encima de ella se encuentra la banda de conducción que corresponde a la de los electrones libres, separadas por una banda de energía prohibida E_g o “*gap*” [4].

Esta brecha de energía es relativamente pequeña en los semiconductores. Como resultado, algunos electrones poseen suficiente energía térmica para saltar el “*gap*” y entrar en la banda de conducción. Los electrones excitados dejan atrás niveles de energía no ocupados, es decir, huecos, en la banda de valencia. Ese hueco es llenado por un electrón el cual deja a su vez otro hueco. De esta forma, los huecos parecen actuar como cargas positivas que conducen una carga eléctrica. La conductividad está determinada por el número de pares electrón-hueco.

En este modelo de bandas, la energía de los electrones de enlace de las impurezas se sitúa en el *gap*, cerca de la banda de valencia o de conducción dependiendo de si es tipo p o n, respectivamente, ya que la energía necesaria para la ionización de la impureza es muy pequeña [6]. Es decir, la energía requerida para provocar la conducción ya sea gracias a los electrones o a los huecos es mucho menor que la necesaria para en un material sin dopar pasar de la banda de valencia a la de conducción.

La luz es energía, en forma de ondas o partículas llamados fotones que pueden ser emitidos de un material. La energía puede ser descrita por la siguiente ecuación:

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda}$$

En donde c es la velocidad de la luz (aprox. 3×10^{10} cm/s), h es la constante de Planck (6.62×10^{-34} Js) y v es la frecuencia (o inverso de la longitud de onda). Las longitudes de onda cortas, es decir frecuencias elevadas, poseen energías muy elevadas. En la imagen 2.1 se muestra el espectro de radiación eléctrica, y la respuesta del ojo humano a diferentes colores. También se observan los *gaps* de algunos semiconductores [6].

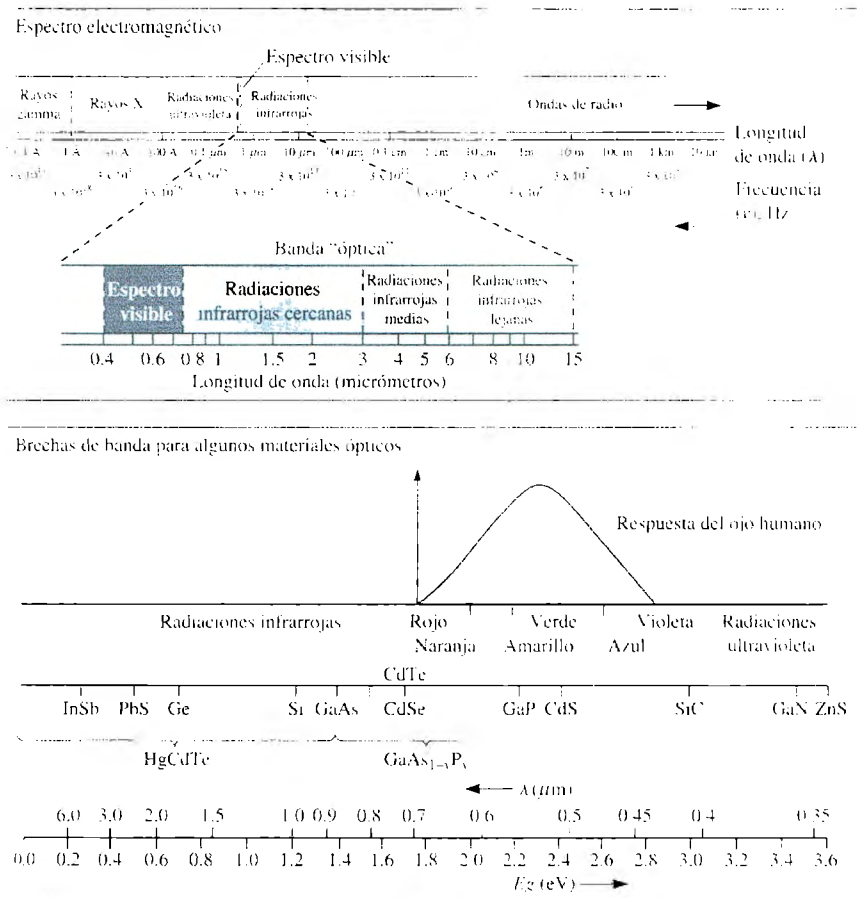


Imagen 2.1. Espectro electromagnético de las radiaciones. Se muestran los gaps y las frecuencias de corte correspondientes a algunos materiales ópticos. (J. Singh, *Optoelectronics, An Introduction to Materials and Devices*, McGraw-Hill)

El modelo de bandas entonces también lo podemos emplear para entender las propiedades ópticas, añadiendo las características de la interacción de los fotones con el material semiconductor.

Cuando un fotón de energía $h\nu$ incide en el material los electrones de enlace pueden absorber esa energía. Si la energía con que incide es mayor a la banda prohibida, el fotón se absorbe para generar un par electrón-hueco, es decir, un electrón pasa de la banda de valencia a la de conducción. Así pues, el material es absorbente de la radiación. Si por el contrario la energía del fotón no es suficiente para excitar al electrón no ocurre el paso a la banda de conducción y el material resulta transparente a la radiación. De esta manera, el borde de absorción óptica es igual a la anchura de la banda prohibida, y coincide con el umbral mínimo de energía de la luz absorbida por el material.

De igual forma, cuando un electrón de la banda de conducción encuentra un hueco en la banda de valencia al cual puede pasar, ambos se dice que se recombinan [4].

Semiconductores de brecha de energía directa e indirecta

En un semiconductor de gap directo toda la energía liberada se emite en un proceso de luminiscencia. Esto se conoce como recombinación radiante. La longitud de onda de los fotones emitidos puede variar si se varía el gap [6]. Para pequeñas variaciones o ajustes de la anchura se pueden usar métodos como aprovechar la dependencia con la temperatura, la tensión mecánica residual en capas delgadas, el confinamiento cuántico en nanoestructuras o la composición química en aleaciones.

Cuando existen muchos electrones en la banda de conducción, la emisión de un fotón puede estimular que se produzca otro par electrón-hueco el cual al recombinarse también emita otro fotón. En este proceso, llamado emisión estimulada, los dos fotones tienen la misma longitud de onda [4].

En un semiconductor de gap indirecto (Si, Ge y GaP, por ejemplo) la recombinación de electrones-huecos es tan eficiente que no es posible obtener emisión de luz. En vez de ello, la única energía producida de la recombinación es irradiación de calor que se disipa dentro del mismo material. Este proceso se llama recombinación no radiante [6].

Nanoestructuras

Las nanoestructuras, composiciones en los materiales de dimensiones cercanas al nanómetro, se han ido desarrollando gracias a los procesos de fabricación de capas epitaxiales. En estas estructuras se presentan fenómenos cuánticos que globalmente producen una modulación pareja de las propiedades del material.[4]

Las estructuras más comunes son los pozos cuánticos. Cuando los pares electrón-hueco se generan debido a los fotones y éstos se encuentran encerrados dentro de un espacio menor al radio de excitación de Bohr (la distancia en el par electrón-hueco [7]), el gap del material aumenta y su fluorescencia se mueve hacia el azul [8].

El tamaño de los pozos cuánticos determina la longitud de onda del fotón emitido. A mayor diámetro, se emite más en el rojo, es decir a mayor frecuencia mientras que en diámetros pequeños se emite en el azul a menor frecuencia. Los pozos cuánticos pueden fluorescer desde 365 nm (azul oscuro) hasta 2300 nm (cercano al infrarrojo) [9].

Estas estructuras han mostrado su utilidad en la fabricación de diodos láseres y otros dispositivos. Otras estructuras como los hilos cuánticos y los puntos cuánticos se encuentran en fase de investigación. En el primero, el movimiento de los electrones se restringe a dos direcciones del espacio perpendiculares a su eje mientras que en el segundo se tiene movimiento cuantizado en las tres direcciones del espacio [4].

2.4 SILICIO NANOESTRUCTURADO

La tecnología del silicio ha sido la más estudiada en el campo de los materiales semiconductores, hasta el año 2000 se pueden encontrar en la literatura más de 250.000 artículos relacionados con este material [10]. En la década de los 60, se demostró que el silicio en masa era un material ineficiente como emisor de luz, debido a que éste es un material que tiene un ancho de banda indirecto. Los intentos de fabricar dispositivos optoelectrónicos con silicio se dejaron atrás hasta que a principios de la década pasada se consiguió luminiscencia en nanocristales de silicio [11]. Los estudios sobre la luminiscencia en silicio continúan llevándose a cabo. Entre las modificaciones a las que ha sido sometido el silicio, para intentar mejorar sus propiedades luminiscentes, cabe destacar a tres:

1. La reducción de tamaño de pequeños aglomerados de silicio, la cual es proporcional al aumento en el ancho de banda prohibida, obteniéndose así emisión de luz en el rango visible [12].
2. La formación de inclusiones cristalinas de aleaciones formadas con el silicio, las cuales se encuentran dentro de una matriz de silicio en masa [13].
3. La modificación del ancho de banda prohibida indirecta a directa, introduciendo un campo de tensiones en el material [14].

El silicio nanoestructurado o silicio poroso es un semiconductor nanoestructurado usualmente obtenido por anodizado electroquímico de obleas de silicio de diferentes tipos. Cuando este anodizado se realiza en condiciones de alta densidad de corriente se produce el electropulido del silicio, mientras que si se trabaja por debajo de ciertos valores de densidad de corriente se genera el silicio poroso, que puede ser considerado como un material constituido por un conjunto muy complejo de cavidades e hilos que se entrelazan. La característica principal de este material es que puede luminescer a temperatura ambiente en el rango del espectro visible, contrariamente a lo que ocurre con el silicio cristalino, que luminesce a bajas temperaturas y en el rango de IR (Infrarrojo). Es ampliamente aceptado que el origen de esta luminiscencia está dado en los alambres formados, que poseen dimensiones tales que generan un confinamiento cuántico de portadores.

Durante el proceso de formación del silicio poroso se generan defectos en la superficie de la estructura, que se tornan relevantes debido a la elevada superficie específica de este material. Si estos defectos permaneciesen como tales muy posiblemente el silicio poroso no sería luminiscente, debido a que los mismos (mayoritariamente dangling bonds) funcionan como centros de recombinación no radiativa, disminuyendo la probabilidad de recombinación radiativa. La solución con la que se prepara el Silicio poroso contiene hidrógeno, que puede actuar como saturante de los dangling bonds, tal como lo hace normalmente en el silicio amorfo (a-Si:H). Dado que las energías de los estados ligante y antiligante del enlace Si-H se encuentran en las bandas, muy lejos del centro del gap, la saturación con hidrógeno contribuye a eliminar

estados de defectos asociados a enlaces no satisfechos, cuyas energías están cerca del centro del gap, aumentando así la eficiencia de luminiscencia.

Sin embargo, uno de los problemas más serios en los silicones amorfos hidrogenados(a-Si-H) es su metaestabilidad, la cual es introducida después de prolongadas exposiciones a la luz blanca (normalmente llamada el efecto Staebler-Wronski), un efecto que limita significativamente la aplicación de dispositivos basados en a-Si-H. Aunque el mecanismo fundamental del efecto Staebler-Wronski no es claro, existen grandes esfuerzos para aumentar la estabilidad de los materiales [15].

La percepción de las posibilidades que ofrece el silicio ha cambiado en los últimos años debido a que sus propiedades son sensibles al tamaño de su estructura, en particular a la escala nanométrica. Los nanocristales de silicio y el silicio altamente poroso pueden emitir luz roja, verde y algunas veces luz azul débil, cuando es estimulado por luz a cortas longitudes de onda [10]. La eficiencia del silicio nanocristalino (medida en fotones emitidos por fotones incidentes) puede aproximarse al 1%. Dicha eficiencia es 10.000 veces mejor que la eficiencia obtenida en silicio masivo.

El origen de la luz visible a partir del silicio poroso es un tema de debate actual. En el caso de los LEDs basados en silicio poroso, las eficiencias de los dispositivos (es la razón del número de fotones emitidos por electrones inyectados) son del orden del 1% [16].

El silicio nanocristalino y poroso presenta propiedades luminiscentes. No obstante, se utilizan algunas otras aproximaciones que modifican la estructura de bandas del silicio. Las modificaciones del silicio se pueden resumir en la siguiente lista:

1. Obtención de nanocristales de silicio y silicio poroso. Las energías del ancho de banda prohibida en ambos casos son relativamente grandes, produciéndose así luz visible (2-3 eV comparado con 1,12 eV del Si en masa). No obstante, la obtención de inclusiones cristalinas o silicio poroso tienen cierto carácter del ancho de banda indirecto, proveniente de la naturaleza del silicio masivo. Como resultado, la producción de luz de esos nanocristales es menor (microsegundos) comparada con materiales de ancho de banda directo, tales como el GaAs (nanosegundos) [16, 17].
2. Nuevas fases insertadas en silicio [18, 19].
3. Superredes formadas de aislantes/silicio, como son las formadas por: SiO₂/Si [13, 20, 21] y Si₃N₄/Si [22, 23, 24, 25].
4. Las impurezas activas dentro del silicio, hacen que éste tenga propiedades luminiscentes. Las impurezas son introducidas generalmente por implantación iónica de diferentes elementos, las cuales a su vez hacen que la estructura de bandas del silicio se vea modificada favorablemente para la emisión de luz [26, 27].

5. Introducción de lazos de dislocaciones usando implantación iónica de B y realizando tratamientos térmicos posteriores [14].

La modificación que importa a este proyecto desde luego es la primera. La ciencia y tecnología de los materiales nanoestructurados y de las nanoestructuras en general es una amplia e interdisciplinaria área de investigación y desarrollo. Su actividad, interés y aplicaciones potenciales han ido incrementándose en gran medida en los últimos años. La utilización de nanopartículas, nanocristales y/o puntos cuánticos en la fabricación de dispositivos electrónicos, optoelectrónicos y fotónicos con propiedades nuevas debido a los efectos de confinamiento cuántico está cobrando gran importancia, y existen numerosos ejemplos recientes.

2.5 APLICACIONES OPTOELECTRÓNICAS

El hecho de que el silicio nanoestructurado sea un buen material optoelectrónico lo hace ser un candidato ideal para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, ya sea integrados, o bien en sistemas híbridos con funcionalidades fotónicas y de circuitería electrónica que les permitan formar parte de los sistemas ópticos de telecomunicación actuales. Esto debido al gran avance que existe en la tecnología actual del silicio, lo cual abarataría los costos. La mejor opción que se plantea en estos momentos es la fabricación de emisores de luz basados en silicio en los que la información pueda ser procesada electrónicamente pero transmitida, dentro de un mismo dispositivo semiconductor, de forma óptica [28].

Algunas aplicaciones que se han ido logrando gracias a los efectos de las nanoestructuras son almacenamiento de carga en nanocristales, transistores y memorias de un solo electrón, dispositivos basados en el bloqueo coulombiano y dispositivos de efecto túnel resonante. Y dentro del campo de la optoelectrónica y fotónica, materiales de respuesta óptica no lineal, dispositivos electroluminiscentes, láseres basados en pozos y puntos cuánticos de materiales III-V y II-VI, amplificadores ópticos y hasta la posibilidad de realizar dispositivos electroluminiscentes y láseres con materiales del grupo IV, especialmente un láser de Silicio [29].

Por otra parte, el control del índice de refracción del silicio poroso, y la posibilidad de fabricar estructuras multicapa en las que se controlan las propiedades ópticas de cada una de las capas, hacen que el silicio poroso sea un material prometedor en el campo de los dispositivos ópticos interferenciales.

La implementación de estos filtros de silicio poroso sobre dispositivos emisores de luz o fotosensibles, abre las puertas al desarrollo de dispositivos optoelectrónicos filtrados para su uso en el espectro visible, enteramente basados en silicio y mediante un proceso de bajo costo compatible con la tecnología microelectrónica actual.

5.1 Diodo emisor de luz (LED)

La emisión de luz en un diodo p-n está asociada como se vio a la caída de un electrón de un estado de energía más alto a uno más bajo. La energía necesaria para que se exciten los electrones y suban de nivel para después bajar a uno inferior viene de un circuito eléctrico externo, que a través de los contactos provee de electrones en la banda de conducción al lado n y de huecos en la banda de valencia en el lado p [4].

Las capas de silicio rico en óxido de silicio han dado lugar a la integración de LEDs y transistores bipolares en microcircuitos, tal y como se muestra en la Imagen. 2.2.

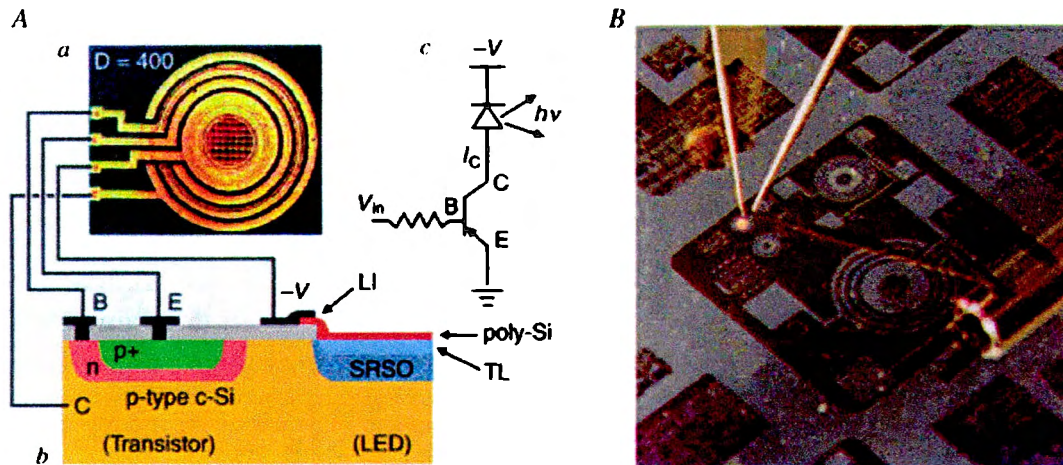


Imagen 2.2(A,a) micrografía de una estructura LED/Transistor bipolar, (A.b) vista en sección transversal, (A,c) circuito equivalente. (B) Circuito integrado del LED/Transistor bipolar.

2.5.2 Diodos láser

Un diodo láser es un LED diseñado para emitir luz extremadamente monocromática, direccional y coherente. En los láseres de pozo cuántico la zona activa es precisamente un pozo cuántico lo cual implica que son de espesores más delgados [4].

Lo que se persigue actualmente es la obtención de un láser basado en nanoestructuras de silicio, las cuales actúen como cavidades ópticas [10] (Fig. 2.3). La cavidad activa puede estar formada de silicio poroso o nanocristalino e incluso de nanohilos de silicio [16].

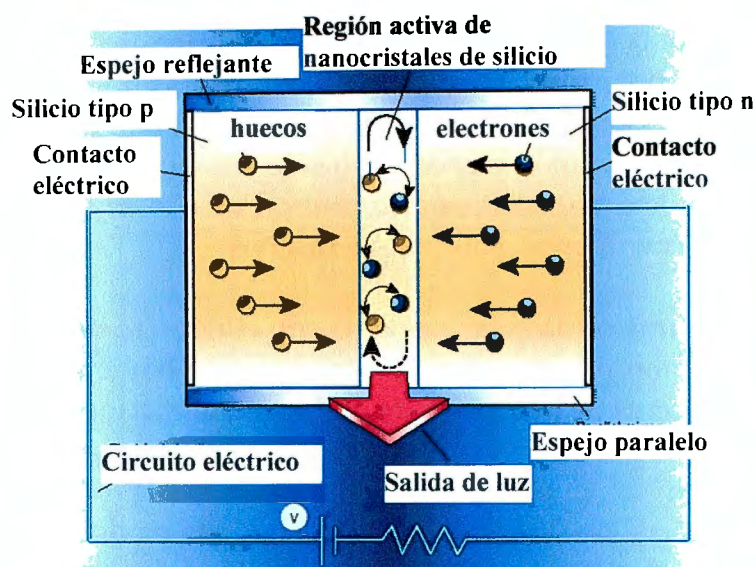


Imagen. 2.3. Estructura proyectada de un LED o un láser a partir de una cavidad activa de nanocristales de silicio.

Los láseres de diodo se emplean en memorias ópticas, impresoras láser, lectores de código de barras, comunicaciones por fibra óptica, telémetros ópticos, etc., y en algunas industrias en procesos de corte.

2.5.3 Paneles electroluminiscentes

Los LEDs tienen un proceso de fabricación muy caro, y cuando la emisión se requiere que sea en grandes áreas luminosas, se prefieren los llamados paneles lumiscentes que consisten en un material semiconductor, por lo general fósforo, que es policristalino de banda ancha formado por elementos de las columnas II y VI de la tabla periódica dopado con algún ión que actúa como centro luminescente [4].

2.5.4 Fotodetectores

Se basan en la colección en un circuito eléctrico de los portadores de carga generados por los fotones absorbidos dentro del material. El silicio es un buen material para detectores en el espectro ultravioleta, visible e infrarrojo para longitudes de onda desde 300 nm. Para longitudes menores, se deteriora, por lo que se recurre a materiales con gap más ancho.

La integración de muchos elementos fotodetectores (píxeles) en una sola pasatilla permite fabricar detectores de imagen basados en fotodiodos. Los fotodetectores de capas semiconductoras se usan en sistemas automáticos de apertura de puertas, televisión y video, fotografía digital, lectores de código de barras, sistemas de visión nocturna, etc [4].

2.5.5 Celdas solares

Como es bien conocido, las celdas solares convierten la energía luminosa del sol en energía eléctrica por medio del efecto fotovoltaico. Por ello no produce contaminación prácticamente, pero el costo de producción aún es tan alto que restringe su uso a complementar otro tipo de energías o sólo en aquellos sistemas que requieren total automatización como en satélites artificiales. Por ello se intenta bajar el costo y aumentar la eficiencia con nuevos materiales y diseños.

La eficiencia de una celda solar aumenta con el número de pares electrón-hueco fotogenerados en la unión p-n. Para mejorar la eficiencia hay que aumentar el número de fotones absorbidos cerca de la unión y evitar la recombinación de los pares.

La optimización de la conversión solar requiere la búsqueda de materiales fotovoltaicos con un borde de absorción entre 1 y 2 eV, de modo que se absorba la parte más energética del espectro solar. De este modo, ha sido posible conseguir que la eficiencia máxima teórica sea superior del 20% [4].

Una importante aplicación para los materiales basados en Si-H en dispositivos fotovoltaicos es la celda solar, la cual consiste en un material tipo P, una capa de absorción intrínseca tipo n. Desafortunadamente el "bandgap" del Si-H absorbe alrededor de 1.7 eV lo que significa que funciona bien en el límite del azul del espectro solar, pero pierde gran parte de la energía en la longitud de onda amarillo roja. Esto genera un gran interés en elementos que puedan capturar un rango mayor de la luz solar [30].

La mayoría de los materiales empleados actualmente son costosos y la eficiencia en el caso de los dispositivos electro-ópticos es baja. Aunque gracias al mejoramiento de las técnicas de fabricación y la abundancia tanto del material como de investigación algunos de ellos han disminuido de precio, es necesario seguir en la búsqueda del mejoramiento del rendimiento de los dispositivos.

2.6 ESTADO DEL ARTE [31]

Desde hace más de 10 años se trabaja en la obtención y estudio de diversos materiales obtenidos por la técnica de depósito en fase vapor asistido por plasma ó PECVD como es conocida por sus siglas en inglés. Esta técnica por su versatilidad y sencillez, permite la obtención de una gran variedad de materiales a partir de la descomposición en un plasma de distintos compuestos (SiH_4 , SiF_4 , SiH_2Cl_2 , SiCl_4), y compuestos conteniendo oxígeno o nitrógeno en sus diferentes fases. Más recientemente y con el gran auge en la Nanociencia y la Nanotecnología se ha comenzado a investigar la obtención de nanopartículas de silicio embebidas en diferentes matrices de compuestos de silicio y en la obtención de silicio polimorfo nanoestructurado. Aprovechando la técnica de PECVD en la obtención de películas delgadas nanométricas de óxido de silicio y nitruros de silicio, aprovechando el trabajo

en la obtención del nanocluster de silicio sobre y embebidos en matrices de estos dos materiales antes mencionados. En función de la densidad de estas partículas, sus tamaños y su estado amorfo o cristalino, cambian abruptamente las propiedades ópticas de estos sistemas.

Recientemente, el silicio polimorfo hidrogenado nanoestructurado (pm-Si:H) (una película delgada nanoestructurada del silicio depositada por plasmas a partir de algún haluro de silicio y bajo condiciones cercanas a la de formación de polvos), ha atraído mucha atención, debido a su estructura única intermedia entre las películas delgadas de silicio amorfo (a-Si:H) y la del silicio microcristalino (mc-Si:H). Así, el silicio polimorfo nanoestructurado se convierte en un material prometedor para los dispositivos electrónicos (sensores de luz, emisores de luz, celdas solares, transistores a películas delgadas TFT, etc.) con algunas ventajas comparadas al a-Si:H estándar, debido a su mejor estabilidad, baja densidad de defecto y mejores características de transporte.

Se han realizado muchos esfuerzos por aumentar las tasas de depósito, mediante la optimización de los parámetros de los procesos en términos de la presión, del nivel de la potencia de RF, técnicas de acoplamiento, la temperatura y de la frecuencia de la excitación. Una alta tasa de depósito puede ser alcanzada aumentando la presión parcial de los gases en la cámara, utilizando fuentes de silicio de más fácil descomposición ó aumentando la potencia del RF, pero con esta última, las características de las películas tienden a deteriorarse debido a la formación de polvo y al bombardeo por los iones de alta energía.

Hoy en día, el material más utilizado en la industria micro y macroelectrónica es el silicio en sus diversas formas, con un 85 % del total de la producción mundial (mas de 50 mil toneladas). Estos materiales son fundamentalmente en formas de obleas de silicio monocristalino ó policristalino. El silicio en forma de obleas resulta aún muy caro producirlo para determinadas aplicaciones, por lo que se han buscado nuevas formas de obtención del silicio para poder bajar los costos de producción. Una de estas formas es la obtención del silicio en forma de películas delgadas sobre sustratos baratos. La mas tradicional es el silicio amorfo el cual es producido de forma masiva por muchos países. Los dispositivos a películas delgadas fabricadas a partir del silicio amorfo presentan problemas de degradación lo cual ha limitado mucho su utilización. Para resolver este problema los investigadores encabezados por los japoneses se ha dado a la tarea de obtener nuevas formas de silicio en forma de películas delgadas de un material nanoestructurado y polimorfo.

Este material, pm-Si, el cual en lo fundamental consiste de una matriz de silicio amorfo con nanoparticulas de silicio embebidos en su interior presenta una amplia gama de características, tanto desde el punto de vista de su absorción, como de sus mecanismos de transporte. Esta variación en sus propiedades está definida en lo fundamental, por el tamaño de las nanoparticulas de silicio embebida en la matriz de silicio amorfo, su densidad y su cristalinidad. El ancho de banda de este material puede variar desde 1.4 eV hasta 2.5 eV, lo cual permite que se pueda utilizar como un material

absorbente o como material ventana en el caso de dispositivos fotovoltaicos a películas delgadas.

El hecho de utilizar la técnica de PECVD para la producción de estas películas permite el control de sus resistividades y del tipo de conductividad al utilizar junto a los gases precursores compuestos como la Fosfina y el Diborano, que aportan fósforo (elemento del grupo V) y Boro (elemento del grupo III) permitiendo así obtener películas de conductividad tipo n y tipo p respectivamente. También mediante el control de la cantidad de dopante en la mezcla de gases precursores se puede controlar la resistividad de estas películas en un amplio rango (10^4 ohm-cm a 10^{-5} ohm-cm).

El hecho de poder controlar el tipo de conductividad y la resistividad, da la facilidad de poder diseñar y fabricar una amplia variedad de estructuras sobre diferentes tipos de sustratos ya sean junturas p-n, p-n-p, p-i-n n-i-p, MIS, etc., para ser utilizadas como detectores, convertidores fotovoltaicos, diodos emisores de luz o transistores a películas delgadas (TFT).

Para el caso de estructuras para ser utilizadas en celdas solares a películas delgadas, es necesario en la capa de la base, maximizar la absorción y que las nanopartículas sean del orden de los cientos de nanómetros y su densidad dentro de la película sea de baja a moderada, de forma tal que la mayor parte de la absorción ocurra en las zonas de silicio amorfo (material con alto coeficiente de absorción) y los portadores generados en esas zonas pasen a las nanopartículas cristalinas, donde tienen una mayor movilidad y tiempo de vida.

Para la película que forma el emisor de la celda solar por el contrario, se desea que tenga una gran densidad de nanopartículas y que estas sean de tamaños muy pequeños entre 5 y 10 nanómetros, para que por efecto de confinamiento aumente su ancho de banda prohibido y funcione como capa ventana y deje pasar la mayor parte de la radiación a la base de la celda. Por otro lado películas delgadas para ser utilizadas como zona activa en diodos electroluminiscente, se debe controlar con buena exactitud tanto la densidad como el tamaño de las nanopartículas (entre 2 y 6 nm para que puedan emitir en el visible) para lograr emisiones estrechas e intensas, para la capa emisora por el contrario se necesita que sea lo más transparente posible y que este fuertemente impurificada como es el caso del a-SiC tipo n.

La técnica de PECVD permite la obtención de todo estos tipos de materiales, en nuestro caso particular y es uno de los aspectos novedosos del proyecto, utilizaremos el Diclorosilano, tetracloruro de silicio como fuentes de silicio para poder obtener altas tasas de depósitos sin tener que utilizar altas potencia del plasma, también se compararán los resultados en sistemas de plasma remoto y directo para poder estudiar la influencia del plasma sobre el sustrato y la película que esta creciendo.

En base a toda esta experiencia acumulada se pretende incursionar en este nuevo material y para ello se han comenzado a realizar pruebas preliminares con muy buenos resultados en cuanto al control del tamaño de las nanopartículas de silicio crecidas

sobre diferentes sustratos, lo cual acaba de ser reportado en el evento internacional de materiales en Cancún y enviado a su publicación en la revista *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* y otros reportes en artículos internacionales sobre diferentes compuestos de silicio obtenidos por plasma.

2.7 TÉCNICAS DE CRECIMIENTO DE PELÍCULAS [32]

La técnica de crecimiento empleada en nuestro proyecto como ya se ha mencionado es la Deposición Química en Fase Vapor asistida por Plasma o PECVD por sus siglas en inglés. A continuación se hará una descripción de este proceso pero también una breve descripción de otras técnicas que consideramos importante mencionar para señalar las ventajas de la técnica PECVD.

Existen tres conjuntos de técnicas mediante las cuales se producen semiconductores: *grown junction* o junta crecida, *alloy junction* o junta por aleación y tecnología planar, que es la más reciente. Nuestra técnica pertenece a ésta última.

En el método de crecimiento de unión el cristal se crece a partir de un cristal que se introduce en una fundición del mismo. En cierto punto se introduce una impureza en la fundición que cambia la concentración de dopado de ella convirtiéndola de tipo p a n o viceversa. Como resultado el cristal que se encuentra sumergido cambia también y así se tiene una junta p-n que después es seccionada para obtener los dispositivos requeridos. Este método sin embargo no es muy eficiente cuando se habla de producción en masa.

Es entonces cuando surgieron los métodos de aleación de la junta. En este método se coloca material de tipo n o p encima de un cristal de tipo contrario. Los dos se calientan a una temperatura lo suficientemente alta como para permitir la fusión de los dos materiales. De esta forma se tiene una región saturada con impurezas y se logra así una junta p-n. Este método aunque resultó muy apropiado por ejemplo para diodos y transistores hechos con germanio después resultó ineficiente para mayores desempeños.

Debido a que después se descubrió que el factor más importante en los transistores de unión era la distancia entre las dos juntas se buscaron métodos más precisos para controlar esta distancia. Una alternativa que surgió fueron las uniones difundidas en las cuales de manera similar el cristal se exponía a un ambiente de alta concentración de impurezas del tipo opuesto. Sin embargo, no se producen cambios de fase sino que se produce la penetración de las impurezas mediante difusión en estado sólido lo cual puede ser controlado a un nivel muy preciso. Además se descubrió que una capa de dióxido de silicio podía cubrir el material e impedir la difusión. De esta forma se podía ahora controlar la geometría y la profundidad de la junta. En esto consiste la tecnología planar. Es importante señalar que la superficie de silicio obtenida es extremadamente importante por sus características eléctricas que permiten una

reducción de la sensibilidad al ambiente y un aumento en la estabilidad y reproducibilidad de los dispositivos.

2.7.1 Técnica de deposición química en fase vapor (CVD)

La técnica de deposición química en fase vapor fue desarrollada en los años 70 y explotada para la producción de elementos electrónicos, ya que por medio de estas se puede producir un sin número de capas delgadas de elementos primarios, secundarios y hasta ternarios como se muestra en la siguiente tabla (tabla 2.4).

Tabla 2.4. Aplicaciones de recubrimientos obtenidos por CVD

Aplicaciones	Ejemplos
Mecánicas	
Resistencia al desgaste	C (diamante y cuasi-diamante), Nitruros y carbonatos de B, Si y de metales.
Baja fricción	MoSi ₂ , BN, Si ₃ N ₄ , SiO ₂ , C cuasi-diamante
Protección anticorrosión	Óxidos metálicos
Protección térmica	ZrO ₂
Eléctricas y magnéticas	
Ferros y piezoeléctricas	BaTiO ₃ , PbTiO ₃ , LiNbO ₃
Ferromagnéticos	Óxidos de Fe y Cr
Ópticas	
Absorción selectiva	BaF ₃ /ZnS, CeO ₂ , CdS, SnO ₂
Antirreflexión	Nitruro de Si y Óxidos de Si, Al y Ta.
Guías de onda y fibras ópticas	SiO ₂
Electrónicas	
Semiconductores	Grupo IV (Si, Ge), Compuesto Grupo III-V (GaAs, GaP)
Aislantes	Óxido y nitruro de silicio
Conductores	Metales (Al, Cu, Au, W)
Sensores	SiO ₂ , SnO ₂ , ZrO ₂

Los sistemas CVD tienen una gran ventaja frente a otros sistemas de deposición debido a que se puede controlar con relativa facilidad la composición del material depositado. Es simple el poder crear un elemento con propiedades prefijadas, sin embargo la estequiometría del compuesto es difícil de fijar debido a la interacción de los subproductos reactivos en la capa del producto final.

Una de las ventajas presentes en la técnica CVD frente a PVD (“physical vapour deposition”) es la capacidad de formar recubrimientos conformados, lo cual se refiere a capas de espesor homogéneo, incluso en lugares donde es difícil el acceso para los gases.

2.7.2 Principio de trabajo de los procesos de CVD

El proceso de trabajo de sistema CVD se basa en la reacción química de uno o varios compuestos en estado gaseoso para generar un producto sólido. Los reactivos son arrastrados dentro de la cámara de reacción donde en la proporción adecuada para poder obtener el material deseado, una vez terminada la reacción. Una representación esquemática se puede observar en la Imagen 2.4. En esta imagen se puede observar el reactor, el flujo de gas de entrada a la reacción, la capa del recubrimiento, el sustrato y finalmente la salida de subproductos.

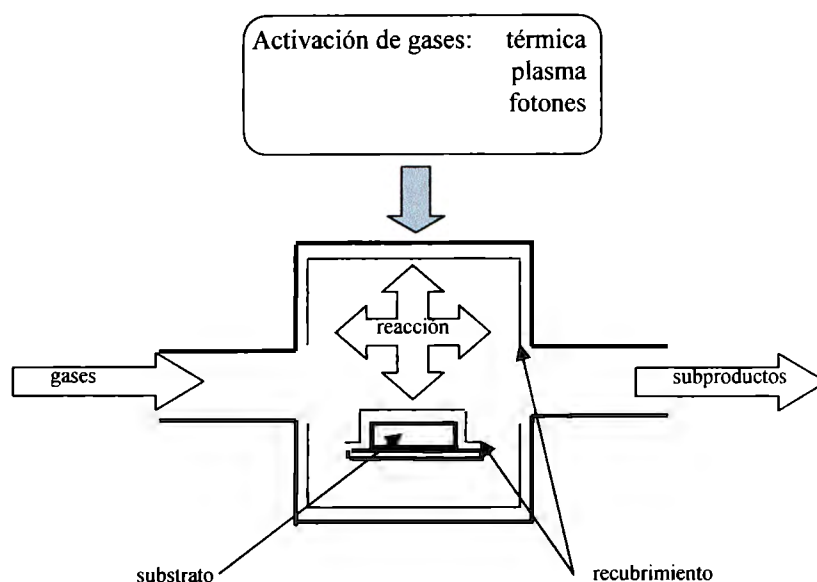


Imagen 2.4 Representación esquemática del proceso CVD

Para la técnica CVD es necesario activar los gases para poder iniciar la reacción. Siendo las condiciones normales de operación, presión y temperatura, dando lugar a una velocidad de reacción muy baja, surgen diferentes técnicas de CVD que se distinguen por el método de la activación o excitación de los gases. La activación de los gases se puede llevar a cabo por medio de temperatura, plasma o radiación electromagnética. En la mayoría de los casos la temperatura siempre debe estar presente.

Existen dos tipos de reacciones durante el proceso de CVD estas pueden ser homogéneas o heterogéneas dependiendo de la reacción que se produzca en la fase gaseosa o en contacto con la superficie del sustrato. Las reacciones homogéneas se caracterizan por dar como resultado espesores muy pequeños, del orden de nanómetros.

En el proceso CVD generalmente se presentan los dos tipos de reacciones, aunque puede predominar una de la otra. Cuando se requiere un espesor homogéneo se favorece el crecimiento heterogéneo en una cara distinta.

Existen varios tipos de reacciones químicas que se pueden llevar a cabo por medio de CVD como lo muestra la tabla (tabla 2.5).

Tabla 2.5. Diferentes tipos de reacciones de CVD

Reacción	Ejemplo
Pirólisis	$\text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$
Reducción	$\text{WF}_6(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{W}(\text{s}) + 6\text{HF}$
Oxidación	$\text{SiH}_4(\text{g}) + 4\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{s}) + 4\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Hidrólisis	$\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g}) + 3\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6\text{ClH}(\text{g}) + 3\text{CO}(\text{g})$
Formación de nitruro	$3\text{SiH}_4(\text{g}) + 4\text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4(\text{s}) + 12\text{H}_2(\text{g})$
Formación de carburo	$\text{TiCl}_4(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{TiC}(\text{s}) + 4\text{HCl}(\text{g})$
Desproporción	$2\text{GeI}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Ge}(\text{s}) + \text{GeI}_4$
Reac. Órgano metálicos	$(\text{CH}_3)_3\text{Ga}(\text{g}) + \text{AsH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{GaAs}(\text{s}) + 3\text{CH}_4(\text{g})$
Transporte	$6\text{GaAs}(\text{s}) + 6\text{ClH}(\text{g}) \rightarrow \text{As}_4(\text{g}) + \text{As}_2(\text{g}) + \text{GaCl}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$

La cinética de las reacciones de CVD se analiza suponiendo que se tiene una entrada en fase puramente vapor y esta la cual se descompone en la superficie del sustrato para formar una fase sólida en el sustrato y una gaseosa que es eliminada por el sistema de vacío. Se considera que la energía de llegada de los átomos a la superficie es pequeña por lo cual no se daña la superficie del sustrato.

Se pueden distinguir seis etapas elementales en la técnica de CVD:

1. Transporte de átomos a la superficie, provenientes del flujo de gases (A), a través de la capa límite.
2. Adsorción de A sobre la superficie.
3. Difusión superficial de A sobre la superficie.
4. Reacción sobre la superficie.
5. Desorción de productos volátiles (C) y transporte hacia el flujo de gases.
6. Nucleación y crecimiento de la capa

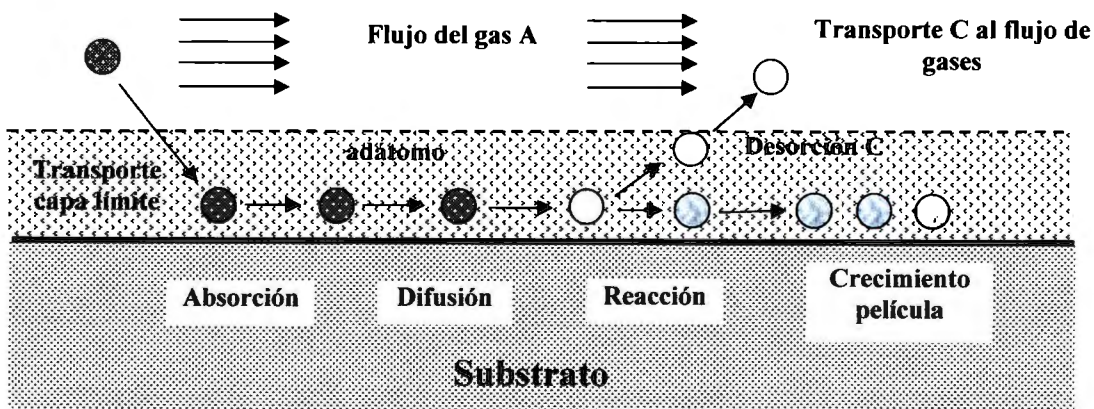


Imagen 2.5 Representación de la cinética de los gases en CVD

2.7.3 Clasificación de las técnicas de CVD

La clasificación de técnicas se da según el método de activación de las moléculas para la reacción de CVD.

- i. Activación térmica: Cuando se hace por calentamiento directo de los reactivos. Este calentamiento se puede llevar a cabo mediante una resistencia externa, por inducción de radiofrecuencia o por radiación de infrarrojo mediante iluminación de lámparas de cuarzo.
- ii. Activación por plasma: En este caso la activación se produce mediante una descarga eléctrica o plasma producida por dos electrodos o una bobina de inducción situados en la zona de reacción.
- iii. Activación por fotones: La activación se produce por medio de excitación de las moléculas reactivas por iluminación con fotones de energía elevada.

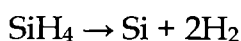
Generalmente los últimos dos tipos de métodos se emplean para suministrar una cierta cantidad de energía adicional a la energía térmica producida por el calentamiento directo. Esto con el fin de disminuir el nivel de temperatura a las que la reacción se llevaría a cabo.

Los procesos de microfabricación usan mucho CVD para depositar materiales en varias formas: monocristalino, policristalino, amorfo y epitaxial. Estos materiales pueden ser: silicio, fibra de carbono, filamentos, nanotubos de carbono, SiO₂, silicio-germanio, tungsteno, carburo de silicio, nitruro de silicio, oxinitruro de silicio y varios elementos dieléctricos.

Los materiales más comúnmente empleados son los siguientes:

Polisilicio

El silicio policristalino se deposita a través del silano (SiH₄), mediante la siguiente reacción:

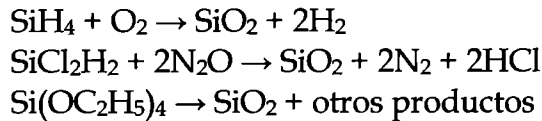


Esta reacción se realiza generalmente en sistemas LPCVD. También se pueden emplear soluciones con hidrógeno para lograrlo. Es importante señalar que estas reacciones que se describen son a menudo reversibles por lo que el introducir un gas producto de esta reacción puede producir el efecto contrario y “rascar” la superficie.

El polisilicio puede ser crecido directamente con gases dopantes, tales como la fosfina, arseniuro o diborano. Este último incrementa la tasa de crecimiento, mientras que los demás lo reducen.

Dióxido de Silicio

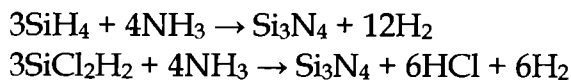
Los gases empleados pueden ser silano y oxígeno, diclorosilano (SiCl_2H_2) y óxido nitroso (N_2O), mediante las siguientes reacciones:



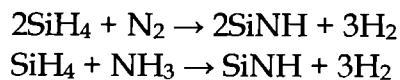
El gas se elige de acuerdo a la estabilidad térmica del sustrato. El silano se deposita entre 300 y 500 °C, mientras que el diclorosilano lo hace a alrededor de 900. Sin embargo, el silano produce un óxido de menor calidad que los otros gases.

Nitruro de Silicio

El nitruro de silicio generalmente se emplea como aislante y como barrera química en la manufactura de circuitos integrados. Las siguientes son las reacciones que depositan el nitruro:



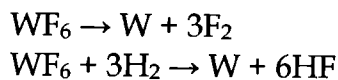
Las siguientes reacciones pueden ser usadas con plasma para depositar SiNH:



Metales

Algunos metales (sobre todo aluminio y cobre) nunca o pocas veces son depositados mediante CVD. Sin embargo, sí se puede y se emplean extensivamente para metales como el molibdeno, tantalio, titanio y tungsteno.

La fuente más común para el tungsteno es el hexafluoruro de tungsteno, mediante la siguiente reacción:



Existen varias formas de CVD y se distinguen unas de otras por la forma en que se inician las reacciones químicas y por las condiciones del proceso.

- Clasificados por la presión de activación
 - *Presión atmosférica (APCVD).*

- *Baja presión* (LPCVD). Procesos a presiones subatmosféricas. Las presiones reducidas tienden a disminuir las reacciones de gas y mejorar la uniformidad de la película.
 - *Ultra alto vacío* (UHVCVD). A presiones muy bajas, típicamente de 10^{-6} Pa ($\sim 10^{-8}$ torr).
- Clasificados por las características físicas del vapor
- *Asistido por aerosol* (AACVD). Esto se emplea cuando los elementos que deben formar la reacción no son volátiles.
 - *Direct liquid injection* (DLICVD) Mediante inyectores se logra la introducción de los materiales reactantes a la cámara. Este método se emplea para cuando los precursores son líquidos o sólidos.
- Métodos por plasma
- *Asistido por plasma con Microondas* (MPCVD)
 - *CVD Asistido por Plasma* (PECVD)
 - *CVD Asistido remotamente por plasma* (RPECVD). La región de descarga del plasma no se encuentra directamente sobre el sustrato lo que permite que existan temperaturas de procesamiento tan bajas como a temperatura ambiente.
- *CVD de capa atómica* (ALCVD). Para producir capas sucesivas de diferentes sustancias.
- *CVD de filamento incandescente* (HWCVD)
- *Deposición Química de Vapor Metalorgánico* (MOCVD).
- *CVD Térmica rápida* (RTCVD). En estos procesos se calienta sólo el sustrato lo cual elimina las reacciones de gases no deseadas que pueden llevar a formación de partículas.
- *Epitaxia de fase de vapor* (VPE).

2.7.4 Técnicas de CVD asistidas por plasma (PECVD)

Es una técnica en la cual uno a más reactivos de gas son usados para formar un sólido o capa conductora en la superficie del sustrato por medio del uso de vapor con partículas eléctricamente cargado o plasma, a bajas temperaturas [33].

La técnica de deposición química en fase vapor (CVD) consiste en la obtención de una capa delgada de un material a partir de la activación de puramente térmica de un conjunto de reacciones químicas que pueden tener lugar tanto en la fase gas como en la superficie tratada. El proceso de depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD), el paso fundamental consiste en el modo no térmico de acoplar la energía al gas del cual se sintetiza el material.

En los procesos de plasma-CVD la transferencia de energía tiene lugar a través de una descarga eléctrica inducida en el interior del reactor donde se activan los gases precursores para generar un plasma. El paso clave del PECVD consiste en la excitación, ionización y/o disociación por impacto electrónico de las moléculas y átomos del plasma. Es importante destacar que, previamente, el campo eléctrico de la descarga ha transferido parte de su energía a los electrones del plasma. En este sentido, la energía media de los electrones del plasma producido en una descarga eléctrica a baja presión suele estar comprendida entre 1 y 4 eV, existiendo también un pequeño número de electrones muy energéticos capaces de excitar, ionizar o disociar las moléculas y/o átomos del plasma. Ello pretende efectuar el depósito a temperaturas mucho menores que las utilizadas en los reactores de CVD térmicos, generalmente entre la temperatura ambiente y unos 300-400°C.

La técnica del PECVD tiene dos importantes ventajas: temperatura de procesamiento baja y propiedades flexibles de la película. La primera satisface los bajos presupuestos requeridos para la producción en masa. La segunda propiedad hace posible realizar propiedades específicas para distintos dispositivos. Sin embargo, la naturaleza del plasma puede dañar algunas películas y deteriorar al dispositivo.

Procesos de colisiones en plasmas: colisiones elásticas e inelásticas

Los electrones disipan la energía ganada del campo eléctrico por colisiones elásticas e inelásticas con los átomos y moléculas del plasma. En ambos tipos de colisiones se produce una transferencia de energía pero sólo en las colisiones inelásticas se produce un cambio de la energía media de los electrones en los plasmas usados para el procesamiento de materiales es relativamente bajo (entre 2 y 5 eV) cuando se le compara con las energías necesarias (0.5 - 18 eV) para excitar y/o ionizar átomos o moléculas, sólo los electrones más energéticos (una minoría) pueden participar en los procesos de colisión inelásticos (excitación, ionización, disociación). En consecuencia, las colisiones elásticas son más abundantes y constituyen el mecanismo común de intercambio de energía entre los electrones y las especies neutras del plasma. Además, cuando en el plasma hay especies moleculares, los electrones también disipan parte de su energía de las moléculas.

Las colisiones elásticas se caracterizan porque no hay cambio de energía interna, simplemente cambios en la dirección de movimiento y velocidad, creado así un movimiento aleatorio de los electrones en un proceso denominado *termalización*. En colisiones elásticas la energía cinética total de las dos partículas que colisionan se mantiene constante después de la colisión. Sin embargo, en las colisiones inelásticas la energía cinética total de las dos partículas es mayor que antes de la colisión que después de ella ya que se produce un cambio en los estados internos de energía.

Entre las limitaciones de las descargas en corriente continua cabe destacar el hecho de que la mayor parte de la energía del campo aplicado se invierte en acelerar los iones en la zona de la funda del plasma dando lugar a un intenso bombardeo iónico del cátodo. Sin embargo sólo un porcentaje muy reducido de la energía del campo revierte en activar o calentar el plasma. El resto de la energía se pierde en forma de calor en los electrodos metálicos debido a la energía cedida por los iones. Al utilizar descargas de corriente alterna sobre todo de alta frecuencia se aumenta la eficiencia en la ionización de los átomos y moléculas neutras en comparación con las descargas de corriente continua. La causa de esto se atribuye a que la oscilación de los electrones, que al tener menor masa que los iones siguen con mayor facilidad las oscilaciones de colisión. Por otro lado, esta misma oscilación de los electrones reduce la probabilidad de escape hacia las paredes que conforman el plasma. Por este motivo, el uso de descargas de corriente alterna permite trabajar a presiones más bajas que en corriente continua (entre 5 y 15 mTorr).

La corriente de iones que fluye hacia el electrodo negativo está limitada por su propio movimiento de difusión dentro del plasma (los iones son pesados y tienen mucha inercia) y por tanto esta corriente está limitada por el área de ese electrodo. Por el contrario, la corriente de electrones fluye directamente y sin dificultad hacia el electrodo positivo sin que la superficie del electrodo sea un obstáculo. Este hecho tiene importantes consecuencias en el valor de la corriente en el circuito externo cuando cambia la polaridad del voltaje aplicado, ya que las corrientes de los electrones y de los iones que alcanzan los electrodos han de ser iguales.

Así cuando los electrodos de la descarga en el interior del reactor son de la misma superficie las corrientes en polarización positiva y negativa son iguales. Sin embargo, si el área de los electrodos es diferente, con el electrodo de menor tamaño conectado al terminal activo del generador la corriente en polarización positiva es mayor que en la negativa, ya que en este último caso la corriente iónica está limitada por el tamaño del electrodo. En consecuencia, la diferencia de tamaño de los electrodos produce un efecto de rectificación en la corriente en el circuito externo.

2.8 SISTEMAS DE VACÍO

Un sistema de vacío sirve para proveer el medio necesario para una gran cantidad de procesos físicos y químicos se remueven las moléculas de gas de un volumen sellado para dejar un vacío parcial.

La tecnología de vacío estudia los procesos físicos que tienen lugar en atmósferas a presiones inferiores a la atmosférica y las aplicaciones industriales de dichos procesos, así como el equipamiento necesario para trabajar en dichas condiciones.

El rango de trabajo es amplio, yendo desde algo menos de 1bar hasta presiones del orden de $10^{(-18)}$ bar. Existe una enorme cantidad de procesos industriales que se realizan en condiciones de vacío, ya sea desde la industria alimentaria hasta la industria electrónica, pasando por aplicaciones en el ámbito de la mecánica y de las metalurgias. El vacío es fundamental en los estudios de tecnología espacial y en campos como la investigación en física subatómica. [34]

Las unidades de presión más frecuentemente utilizadas en la tecnología del vacío y sus equivalencias son [35]:

Tabla 2.6 unidades de presión más comúnmente utilizadas

	Pa	mbar	Torr	Atm
Pa	1	1×10^{-2}	7.5×10^{-3}	9.87×10^{-6}
Mbar	100	1	0.75	9.87×10^{-4}
Torr	1.33×10^2	1.33	1	1.32×10^{-3}
Atm	1.01×10^5	1.01×10^3	760	1

Dependiendo de la presión última que pueden alcanzar los sistemas de vacío se clasifican de acuerdo con la denominación que se muestra delante, en la que se incluyen también otros parámetros relevantes del gas. En general, los sistemas para producir láminas delgadas se encuentran en la región de ultra alto vacío para sistemas experimentales y en la de alto vacío para la mayoría de los sistemas industriales [35].

Tabla 2.7 Características de los diferentes niveles de vacío

	Vacío bajo	Vacío medio	Alto vacío	Ultra Alto Vacío
Presión (mbar)	$10^3 - 10^0$	$10^0 - 10^{-3}$	$10^{-3} - 10^{-7}$	$< 10^{-7}$
Recorrido Libre medio a T_{amb} , (m)	$6.6 \times 10^{-8} - 6.6 \times 10^{-5}$	$6.6 \times 10^{-5} - 6.6 \times 10^{-2}$	$6.6 \times 10^{-2} - 6.6 \times 10^2$	$> 6.6 \times 10^2$
Concentración molecular (m^{-3})	$2.9 \times 10^{25} - 2.9 \times 10^{22}$	$2.9 \times 10^{22} - 2.9 \times 10^{19}$	$2.9 \times 10^{19} - 2.9 \times 10^{15}$	$< 2.9 \times 10^{15}$

La tecnología actual del vacío permite obtener vacíos que van desde casi la presión atmosférica hasta 10^{-13} torr mediante una gran variedad de sistemas de bombeo. El dispositivo conveniente para hacer vacío depende de cuál sea la aplicación que se le quiera dar [36].

En un sistema de vacío para la obtención de láminas delgadas se pueden distinguir todas las partes bien diferenciadas cuya función consiste en proveer el medio exento de aire, hasta lograr la concentración lo más baja posible de acuerdo con los requerimientos del proceso de deposición y, cuando sea necesario, suministrar el as apropiado para el proceso [35].

Las cámaras o contenedores en los sistemas de vacío se construyen por lo general de vidrio o acero inoxidable. La característica principal que debe tener el material de la cámara es su resistencia a la fuerza ejercida sobre ella por la presión atmosférica. Esto es claro si se considera que la presión atmosférica ejerce una fuerza de un 1 kg/cm² en el área superficial de la cámara. Por ejemplo, una cámara con una superficie de 1 m² debe resistir 10 toneladas de peso.

Las cámaras de metal son hechas, por lo general, en secciones de forma cilíndrica, porque así la cámara puede resistir con mayor facilidad la presión externa. La capacidad de un cilindro para no colapsarse por la presión externa depende de su diámetro, espesor de las paredes, y la firmeza del material. Después de construida la cámara, es necesario hacerle un electropulido a la superficie que será expuesta al vacío, para minimizar la cantidad de gas absorbido en las paredes del contenedor.

Un contenedor puede tener diferentes conexiones, en éstas se pueden colocar medidores de presión, calefactores, conexiones eléctricas o electrónicas, fuentes de voltaje, rayos X, ventanas, las diferentes bombas para hacer vacío, espectrómetros de masas, manipuladores de muestras, etc. Todo cuanto sea necesario para trabajar con comodidad, y lo más importante, las herramientas útiles para resolver los problemas que se presentan durante el desarrollo de cierto proceso industrial o algún experimento de interés científico o tecnológico [37].

En la siguiente imagen se muestra un esquema de un sistema de vacío y se indica los elementos que la componen [35].

Imagen 2.6 Elementos que componen un sistema de vacío

1. Manómetro de Ionización
2. Transmisión de movimiento, pasamuros eléctricos
3. Cámara de vacío
4. Trampa de condensación de gases
5. Válvula de aireación o de entrada del gas específico para el proceso
6. Válvula de aislamiento de la campana de vacío
7. Bomba de alto vacío
8. Manómetro de vacío medio
9. Válvula de aireación
10. Válvulas de aislamiento del sistema de vacío y de la bomba de vacío previo
11. Trampa de condensación para vapor de aceite

12. Bomba de vacío previo.

El sistema de vacío debe ser capaz de bombear los gases que se producen en la cámara así como el gas requerido para el proceso, manteniendo, en todo caso, la presión de trabajo requerida.

2.8.1 Tipos de bombas de vacío [35]

Las bombas pueden ser clasificadas de acuerdo a las siguientes tres técnicas:

- *Desplazamiento positivo*: estas bombas usan un mecanismo para expandir repetidamente una cavidad, permitir el flujo de gases fuera de la cámara, sellarla y liberar esos gases.
- *Transferencia de momento*: o bombas moleculares, emplean turbinas de alta velocidad para extraer los gases de la cámara.
- *Atrapamiento*: Estas bombas capturan los gases en un estado sólido o absorbido. Esto incluye criobombas y bombas iónicas.

La configuración más común es una bomba de transferencia de momento en serie con una de desplazamiento positivo. Las más comunes para ultra altos vacíos son las de atrapamiento aunque tienen un periodo de servicio pues periódicamente se saturan y necesitan regeneración. Estos periodos son inaceptables para bajos y altos vacíos por lo que sólo se limitan entonces a ultra altos vacíos.

2.8.2 Medida del desempeño [35]

- *Velocidad de bombeo*: Se refiere a la tasa de flujo de volumen a la entrada.
- *Tasa de transferencia*: Se refiere a la velocidad de bombeo multiplicada por la presión del gas en la entrada, y se mide en torr-litros/segundo. A temperatura constante, la tasa de transferencia es proporcional al número de moléculas que se bombean por unidad de tiempo.

En una bomba de transferencia de momento las moléculas de gas se aceleran desde el vacío hacia la región de salida. Las bombas de transferencia de momento solo son posibles a presiones por debajo de 1 kPa. Estas bombas se dividen en dos tipos principales: bombas de difusión y turbo moleculares. Los dos tipos de bombas extraen moléculas de gases que se difunden dentro de la bomba.

Las bombas de vacío se combinan con cámaras y otros procedimientos en una amplia gama de sistemas de vacío. En ocasiones más de una bomba se emplea en paralelo o en serie. Un vacío parcial se puede lograr mediante una bomba de desplazamiento y otro tipo de sistema en serie.

Lograr un vacío alto presenta una gran dificultad debido a la presencia de los materiales que se encuentran expuestos pues estos deben ser evaluados en base a sus propiedades como presión de vapor o las propiedades cuando evaporan o subliman.

Se tiene que considerar también el tamaño molecular. Cuando se tienen tamaños pequeños es más probable que exista una fuga además de que son más fácilmente absorbidos por ciertos materiales. Las bombas moleculares también son menos efectivas cuando se tienen pesos moleculares más bajos.

2.8.3 Bombas

Las bombas mecánicas usadas para la creación de vacío, en distintos sectores de la industria, son las llamadas bombas de desplazamiento positivo, que toman un gran volumen de gas a baja presión y lo comprimen a un volumen más pequeño con una presión más alta. Algunas bombas mecánicas pueden ser utilizadas como compresores de aire. Las primeras bombas de vacío eran las bombas mecánicas. Muchas bombas mecánicas tienen etapas múltiples que funcionan con un motor y eje común. Las bombas mecánicas pueden recibir energía del motor eléctrico por medio de una correa o directamente.

Las bombas mecánicas se usan en sistemas de vacío, con un rango desde la presión atmosférica, hasta una presión baja (~ 100 mTorr), en este valor en los sistemas complejos, se produce un cambio a otro de alto vacío [38].

Bomba rotatoria a paletas: Es sin duda la más popular y ampliamente utilizada, ya que bombea desde la presión atmosférica hasta 10^{-3} mbar y sirve de apoyo a todas las bombas de alto y ultra alto vacío. El rotor es un cuerpo cilíndrico que gira excéntricamente en el interior de un estator y está provisto de dos paletas que se mantienen constantemente en contacto con las paredes del estator. Durante la rotación. El gas encerrado por las dos paletas se va comprimiendo hasta que, finalmente se alcanza la válvula de salida o descarga, donde es expulsado al exterior. La velocidad de giro es de unas 400 rpm. La presión más baja se obtiene utilizando dos etapas en serie. La etapa de salida de la bomba está inmersa en aceite de baja presión de vapor ($<10^{-4}$ mbar), asilando su interior de la atmósfera de modo que nunca puede haber entrada de aire hacia el interior de la bomba y por lo tanto del sistema [35].

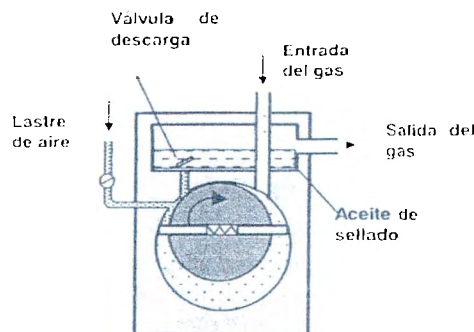


Imagen 2.7. Esquema de bomba rotatoria a paletas

Bomba rotatoria seca: Reciben el nombre de bombas secas aquellas que no utilizan aceite como elemento sellador del vacío y de lubricación y que pueden trabajar desde la presión atmosférica. Actualmente se está extendiendo ampliamente su uso por no contaminar el sistema de vacío. Una de las más populares y más usadas en los sistemas de alto y ultra-alto vacío para estudios de láminas delgadas y superficies es la bomba de diafragma [35].

Bomba Roots: La bomba 'Roots' deriva del compresor desarrollado en 1848 para motores de combustión. Su desarrollo y fabricación como bomba de vacío no se produjo hasta 1954. Puede utilizarse desde la presión atmosférica sin embargo no es aconsejable por el calentamiento que puede experimentar. Funciona de manera excelente en combinación con las bombas rotatorias a paletas. Su funcionamiento consta de 2 rotores en forma de ocho que giran en sentido contrario sin que se toquen entre ellos no con las paredes manteniendo tolerancias muy pequeñas. En la entrada, el aire limitado por los dos rotores, es comprimido y expulsado a la salida. El equilibrio entre el aire bombeado y el reflujo desde la salida a la entrada imita el vacío máximo que pueden alcanzar. Las velocidades de giro van desde las 500 rpm a las 3000 rpm, dependiendo del tamaño de la bomba. Su mayor eficiencia se encuentra como bomba de apoyo [35].

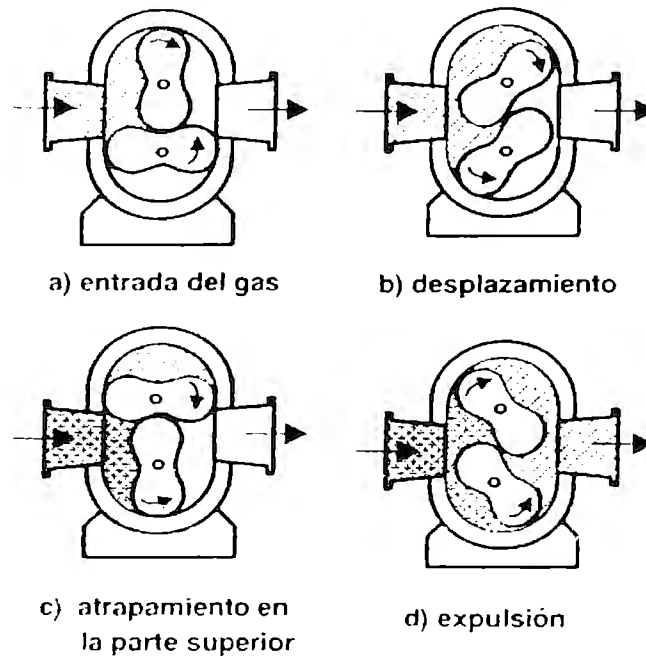


Imagen 2.8. Esquema de funcionamiento de la bomba Roots

Bomba Turbomolecular: El principio de funcionamiento fue establecido por Gaede en 1912 con el nombre de bomba de arrastre molecular. Su funcionamiento se debe al giro del disco interno a gran velocidad en dirección de la flecha. Las moléculas procedentes de la entrada chocan contra el disco en movimiento, incrementando su cantidad de movimiento en la dirección tangencial al disco y en dirección a la salida creando una diferencia de presiones entre la salida y la entrada.

Inicialmente, esta bomba no gozó de gran popularidad por las dificultades mecánicas de construcción, ya que requieren tolerancias muy pequeñas y velocidades de rotación muy altas [35].

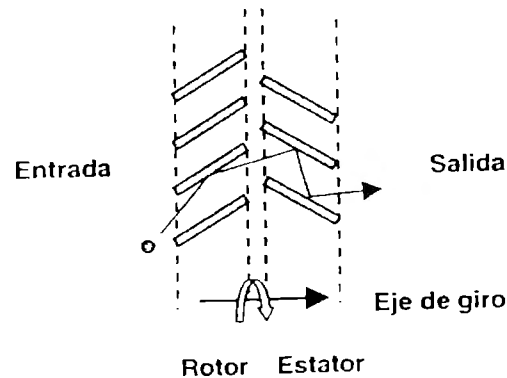


Imagen 2.9. Principio de funcionamiento de una bomba turbomolecular

2.9 SISTEMA DE CONTROL DE FLUJO

El sistema de control de flujo es manufacturado por la empresa MKS Instruments. Se trata de un controlador de 2 canales que provee del poder necesario para el control además de ser un lector de flujo y presión. El modelo es PR 4000F.

Este modelo puede controlar dos transductores de presión o dos controladores de masa, o uno de cada uno. Cuenta con las siguientes características:

- Display de LCD.
- Interfaz RS232.
- Unidades seleccionables tanto para transductores de presión como para dispositivos de flujo.
- Set-up y operación mediante el menú.
- Dos relevadores ajustables para el monitoreo.
- Entrada/salida análoga con resolución de 16 bits.

2.10 MATERIALES EMPLEADOS EN EL SISTEMA DE VACÍO [39]

2.10.1 Aluminio

El aluminio es el metal más abundante en la corteza terrestre en una proporción aproximada del +8%. En un principio, el aluminio se consideró como un metal precioso y la primera presentación pública de este metal fue en 1855 en la Exposición Universal de París. En aquel entonces se le conocía como “plata de arcilla”. A principios de siglo, el aluminio era poco empleado, ya que era ligero, muy blando, dúctil y sobre todo mecánicamente poco resistente. No obstante, en 1915 la industria intentó abrir mercados con el aluminio comercialmente puro y varias aleaciones más de colada y forja. No obstante, no fue hasta con la aparición de la aleación conocida como “duraluminio” cuando la industria del aluminio empezó a expandirse. El duraluminio experimentaba un envejecimiento natural a temperatura ambiente que producía un aumento considerable de la resistencia mecánica. Esta aleación era la base para la construcción de aviones y dirigibles. A partir de ese momento el empleo del aluminio y sus aleaciones ha ido en auge y se utiliza para diversos campos como la aeronáutica, el automóvil, industrias químicas, etc.

Tanto el aluminio puro como las aleaciones de éste presentan una gran resistencia a la corrosión debido a la formación de una capa fina y adherente de óxido de aluminio sobre la superficie del metal. Esta capa de óxido constituye una película impermeable que impide la difusión del oxígeno hacia el metal base, haciendo al aluminio y sus aleaciones muy resistentes a la corrosión. Si en determinadas aplicaciones industriales se necesita una mayor resistencia a la corrosión, ésta se puede conseguir aumentando el espesor artificialmente de la capa por un procedimiento de oxidación profunda y, con posterioridad, colmatado por inmersión en agua caliente.

El ácido clorhídrico, fluorhídrico y sulfúrico concentrado pueden atacar fácilmente al aluminio y a sus aleaciones, mientras que en soluciones de ácido nítrico, amoníaco y en la mayoría de ácidos orgánicos reaccionan ligeramente. La resistencia química del aluminio depende de la composición química y concentración de la solución así como de la pureza del metal. Por ejemplo, en ácido nítrico el aluminio de pureza 99,99% es mucho más resistente al ataque que el aluminio de pureza 99,5%. Aleantes como el silicio o el zinc hasta un 1 % tienen un efecto muy débil sobre la resistencia a la corrosión, mientras que aleantes de elevado número atómico, como el cobre o el níquel, variaciones del 0,1%, afectan fuertemente a la resistencia.

Tabla 2.7 Propiedades del aluminio

Propiedades	Valor
Color	Blanco-plata
Estructura cristalográfica	Cúbica centrada en las caras
Parámetro reticular a (25 °C)	0.40414 nm
Densidad a 20 °C	2.699 g/cc
Cambio volumétrico durante la solidificación	6.7%
Calor de combustión	200 Kcal/at-gr
Punto de fusión	660.2 °C
Punto de ebullición	2057 °C / 2480 °C
Calor específico (20 °C)	930 J
Coefficiente lineal de expansión térmica · 10 ⁶	23.0 (20-100 °C)
Conductividad térmica a 0 °C	0.50 cal/cm ² /cm/ °C
Conductividad térmica a 100 °C	0.51 cal/cm ² /cm/ °C
Resistividad eléctrica a 20 °C	2.69 μΩcm
Susceptibilidad magnética 18 °C · 10 ⁶	0.63

2.10.2 Aceros Inoxidables

Todos los aceros inoxidables contienen el cromo suficiente para darles sus características de inoxidables. Muchas aleaciones inoxidables contienen además níquel para reforzar aun más su resistencia a la corrosión. Estas aleaciones son añadidas al acero en estado de fusión para hacerlo "inoxidable en toda su masa". Por este motivo, los aceros inoxidables no necesitan ser ni chapeados, ni pintados, ni de ningún otro tratamiento superficial para mejorar su resistencia a la corrosión. En el acero inoxidable no hay nada que se pueda pelar, ni desgastar, ni saltar y desprenderse.

El empleo de acero inoxidable estará bajo la dependencia de las características oxidantes del ambiente. Si imperan condiciones fuertemente oxidantes, los aceros inoxidables resultan superiores a los metales y aleaciones más nobles. Sin embargo, en la misma familia de los aceros inoxidables la resistencia a la corrosión varía considerablemente de un tipo al otro. En el grupo al cromo níquel, los tipos 301 y 302 son menos resistentes a la corrosión que los tipos 310 y 316. En el grupo más sencillo al cromo, los tipos 405 y 410 son menos resistentes a la corrosión que los tipos 430 y 442.

En general los acero inoxidables se dividen en 4 tipos o clases de acero inoxidable: Aceros inoxidables martensíticos, aceros inoxidable Ferríticos, Aceros inoxidables Austeníticos y los aceros inoxidables austenoferríticos (dúplex)

Aceros inoxidables martensíticos:

Son aleaciones de hierro, cromo y carbono, con contenidos típicos de Carbono mayor igual al 0.10%, Cromo del 12 al 14 % Estos aceros sufren modificaciones estructurales con la temperatura, por lo que suelen someterse a tratamientos térmicos de temple y revenido. Tras estos procesos alcanzan buenas propiedades mecánicas, y tienen suficiente resistencia a la corrosión. Su uso más conocido es en la industria de la cuchillería.

Aceros Inoxidables Ferríticos:

Son aleaciones de hierro, cromo y carbono, con contenidos típicos de carbono menor al 0.10%, Cromo entre el 16 y el 18% y muy bajo contenido de Níquel. Los aceros inoxidables ferríticos son magnéticos, tienen una buena ductilidad y son resistentes a la corrosión y oxidación a temperaturas elevadas.

Aceros inoxidables Austeníticos:

Son aleaciones de hierro, cromo, níquel y carbono. Este acero presenta mejores prestaciones desde el punto de vista de fabricación de componentes y equipos, muy buena soldabilidad y gran resistencia a los distintos tipos de corrosión.

Aceros inoxidables austenoferríticos (dúplex)

Como su nombre lo indica, los aceros inoxidables dúplex están constituidos microestructuralmente por dos fases: ferrita y austenita. Estos materiales tienen la ventaja poseer una elevada resistencia mecánica alcanzando valores de límite elástico entre 700-900 Mpa - Megapascals- (el doble de límite elástico que los aceros inoxidables austeníticos) lo que representa en muchos casos un ahorro significativo en costos de material. Por ejemplo en la fabricación de tanques de almacenamiento para los buques de carga, donde el acero inoxidable dúplex ha mostrado tener una resistencia superior al acero inoxidable austenítico y ha permitido un ahorro significativo en peso de la estructura.

2.10.3 Aceros inoxidables disponibles

316 (C:0,07 máx. Mn : 2,0 Cr : 17,0 Ni : 12,0 Mo : 2,2 Si : 1,0)

Acero inoxidable austenítico al Cr, Ni, Mo, tipo 18/10. Su contenido de molibdeno mejora todas sus características de resistencia al ataque ácido. No se garantiza la corrosión intercrystalina en soldaduras. Aplicaciones en la industria minera, petroquímica, farmacéutica y alimentaria. Usos clínicos ortopédicos. Industria textil

316L (C: 0,03 máx. Mn: 2,0máx Cr: 17,5 Ni: 12,5 Mo: 2,2 Si: 1,0)

Acero inoxidable austenítico al Cr, Ni, Mo, del tipo 18/10. Estabilizado al carbono, insensibilidad a la corrosión intercrystalina en soldaduras, no necesita tratamientos térmicos post-soldadura. Mejor aptitud a la deformación en frío y obtención de altos grados de pulimento, lo que permite una mayor resistencia a los ácidos comúnmente empleados en la industria.

304 (C: 0,07 máx. Mn: 2,0máx Cr: 18,5 Ni: 9,5 Mo: 1,0 Si :)

Acero inoxidable austenítico al Cr, Ni, 18/8. Buenas características de resistencia a la corrosión, ductibilidad y pulido. No garantido a la corrosión intercrystalina en soldaduras. Resistente a la corrosión de aguas dulces y atmósferas naturales. En construcción de muebles, utensilios de cocina, orfebrería, arquitectura, decoración de exteriores.

304L (C: 0,03 máx. Mn: 2,0máx Cr: 18,5 Ni: 10,0 Si: 1,0máx)

Acero inoxidable austenítico al Cr, Ni, tipo 18/8. Estabilizado al carbono, con garantía de insensibilidad a la corrosión intercrystalina, por tanto no necesita tratamiento térmico post-soldadura. De fácil pulido y gran ductibilidad, especial para embutido profundo. Se emplea en el forjado, estampado y mecanizado de piezas mecánicas diversas para la industria química, alimentaria, equipamiento de decoración

El molibdeno contenido en los tipos 316 y 317 aumenta la resistencia al picado. Estas aleaciones quedan sometidas a los desperfectos debidos a la corrosión por fatiga; así pues, los recipientes deberán quedar tan exentos de tensiones como sea posible. Grietas, fisuras y bolsas de estancamiento deberán ser eliminadas ya que son las superficies limpias y en buen estado las que mejor resisten al picado, cualquiera que sea la calidad del acero inoxidable.

2.10.4 Corrosión

Existen cinco los riesgos que amenazan el éxito del uso de los aceros inoxidables. Estos son: la corrosión intergranular, la corrosión por efecto galvánico, la corrosión por contacto, la corrosión en forma de picado o de pinchazos de alfiler, y la corrosión por fatiga.

Corrosión intergranular

Un tratamiento térmico inadecuado del acero inoxidable puede producir una red de carburos en los aceros con más del 0,03 por ciento de carbono, o sin adición de titanio o de columbio. El metal que contenga tal red es susceptible de corrosión intergranular que podrá ser causa de fracaso en condiciones muy corrosivas y reducir la duración útil en muchos servicios relativamente ligeros. Los procedimientos normales de soldadura introducen en el metal la susceptibilidad a la precipitación de los carburos. Que el acero sea susceptible de corrosión intergranular no significa necesariamente que será atacado por ella.

Corrosión galvánica

La corrosión galvánica ejerce una acción localizada que puede sobrevenir cuando una junta de unión entre dos metales disimilares está sumergida en una solución que puede obrar como electrolito. En un medio corrosivo, los dos metales diferentes forman unos electrodos cortocircuitados y constituyen una celda electroquímica. De ello resulta la disolución del electrodo anódico, mientras que el cátodo permanece inalterable. El potencial variará según la posición ocupada por los metales y aleaciones en el cuadro de las series galvánicas que se acompaña.

Corrosión por contacto

El tercer riesgo es la corrosión por contacto. Una diminuta partícula de acero al carbono, una escama de óxido, cobre u otra sustancia extraña cualquiera incrustada en el acero inoxidable pueden ser suficiente para destruir la pasividad en el punto de contacto. El ataque empieza al formarse una celda galvánica con la partícula de material extraño como ánodo. Mientras dura la acción electroquímica que disuelve lo contaminado, iones de hidrógeno se liberan haciendo que el acero inoxidable se vuelva activo en el punto de contacto. La acción de picado puede proseguir después de haber sido eliminada la partícula extraña por haberse constituido una celda activa-pasiva entre la diminuta superficie anódica atacada y la extensa área catódica circunvecina.

Picado o corrosión en forma de pinchazos de alfiler

Las soluciones que contengan cloruros podrían atacar por una acción de picado, y en las picaduras se podrán desarrollar celdas galvánicas. Los daños debidos a este picado son también llamados pinchazos de alfiler causados por la corrosión. Los cloruros ácidos, tales como el cloruro férrico y el cloruro sódico son particularmente peligrosos, pero cualquier cloruro en concentración apreciable puede ser la causa posible de perturbaciones. Generalmente los fracasos del acero inoxidable en un medio supuestamente a salvo de la corrosión son atribuibles a la presencia del ion cloruro en mayor concentración que la previsible.

Corrosión por fatiga

La corrosión por fatiga es otro de los riesgos que han de ser eliminados. Casi todos los metales y aleaciones, incluso el acero austenítico inoxidable, pueden fallar al agrietarse o quebrarse debido a la corrosión por fatiga en condiciones que impliquen esfuerzos aplicados o tensiones residuales combinadas con agentes ligeramente corrosivos. Las soluciones de cloruro son de lo más perjudicial al provocar el agrietamiento de los aceros inoxidables austeníticos.

2.11 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

Antes de empezar la caracterización de cualquier película es necesario conocer lo que queremos observar. En ocasiones se emplean métodos demasiado potentes o muy limitados para encontrar lo que queremos, sobre todo a nivel atómico. Es necesario responder si queremos conocer la escala a la que queremos conocer el material (macro, micro o atómica), su estructura (estructura interna, densidad), su composición (composición elemental, impurezas), propiedades ópticas (índice de refracción, absorción, propiedades dieléctricas), propiedades eléctricas, magnéticas o mecánicas [40].

Para cada una de ellas existen métodos diferentes de análisis con sus respectivas limitantes. A continuación analizaremos algunos de ellos relevantes para el presente proyecto.

2.11.1 Medida del espesor y análisis de la rugosidad

Todas las superficies, por muy suaves que parezcan, poseen un cierto nivel de rugosidad incluso si es sólo a nivel atómico. Se pueden presentar ocasiones en el que la rugosidad de la superficie sea un elemento clave para su buen funcionamiento. Los problemas que pueden surgir de fallas en la rugosidad se clasifican en 4 grupos: exceso de dispersión de luz, fallas mecánicas, inestabilidad ambiental y aceptabilidad cosmética [41].

El espesor y la rugosidad de las películas delgadas son dos parámetros muy importantes ya que determinan muchas de las propiedades del material. Estos parámetros han adquirido una mayor relevancia debido a que en los últimos años existe un continuo proceso de miniaturización de los dispositivos tecnológicos [42].

El primer problema con el que se enfrenta cualquier método de medida de espesor de una capa delgada es que éste no es constante. La película delgada no es perfectamente plana sino que tiene su propia rugosidad, puede ocurrir que la película depositada no sea homogénea en espesor y presente diferentes valores del mismo en diferentes lugares.

Existen distintos métodos, estándares, de medida de espesores. Algunos son “ex-situ”, es decir la medida se realiza una vez que la película ha sido depositada y otro son “in-situ”. Los métodos “in-situ” son muy útiles porque posibilitan el control del espesor de la película y también permiten medir la velocidad de deposición de la película delgada.

Algunos de los diferentes métodos de medida de espesores son: método de pesada, resonador de cuarzo, medida de la resistencia eléctrica, medida de la capacitancia, ionización, métodos basados en la medida del coeficiente de absorción,

métodos de interferencia y por perfilómetro. Para la medida de la rugosidad están los siguientes métodos: perfilómetro óptico, microscopios tipo sonda (STM, AFM), medidas de dispersión óptica, "moteado" por láser, método hidráulico, método eléctrico, métodos sónicos y ultrasónicos, y microscopia electrónica [42].

2.11.2 Métodos ópticos

Para la caracterización de películas delgadas de Si se utilizan diversos métodos y equipos para obtener las diferentes propiedades de la película. Entre los métodos se encuentran los ópticos los cuales han sido fundamentales en el estudio de materiales, particularmente en el estudio y caracterización de películas delgadas.

La mayor ventaja de las técnicas ópticas es que normalmente no requieren preparación especial de la muestra, son no destructivas y su resolución, limitada por la longitud de onda de la luz, es del orden micrométrico. Las propiedades ópticas son de gran importancia ya que se encuentran íntimamente ligadas a las propiedades electrónicas del material. Con esto es posible determinar parámetros macroscópicos del material en estudio como pueden ser grosor, índice de refracción, etc. También se obtienen parámetros microscópicos entre ellos la composición química, tipo de enlaces, estructuras cristalinas e impurezas que pudieran presentarse en las capas delgadas.

Los métodos ópticos de caracterización han sido desde el principio fundamentales en el estudio de la materia y en particular de las capas delgadas. Estos métodos son en general no destructivos y relativamente baratos, pues el caso más sencillo basta dirigir un haz de luz sobre la muestra y estudiar su respuesta óptica. La información obtenida es muy amplia y no sólo se limita a las propiedades ópticas, sino que además de poder obtener el espesor y rugosidad, se puede obtener composición química, defectos e incluso la estructura atómica y electrónica.

Las técnicas ópticas más empleadas para caracterizar capas delgadas están basadas en los fenómenos de interacción luz-materia. Entre estas técnicas están la espectrofotometría de absorción óptica, elipsometría, espectroscopia de fluorescencia y la espectrometría vibracional [43].

Los métodos se pueden clasificar en 4 categorías, y es necesario conocer cuándo es correcto emplear cada uno de ellos:

- Espectrofotométricos: determinan la dependencia espectral de la reflectancia y la transmitancia de películas delgadas dentro de las regiones espectrales de interés. Estas medidas se realizan con incidencia perpendicular o casi perpendicular, dependiendo del espectrofotómetro.
- Elipsométricos: se analizan los cambios en el estado de la luz polarizada que se ha transmitido a través de y reflejada de las películas.
- Interferométricos: Se usan microscopios de interferencia o interferómetros para caracterizar a las películas. Los interferogramas se analizan para obtener

cantidades geométricas de las películas incluyendo espesor y rugosidad de fronteras.

- Métodos fototermales: determinan la absorción de los materiales que componen las películas delgadas. Para calcular ello se miden los cambios en la temperatura y las propiedades ópticas y termofísicas [44].

2.11.2.1 Elipsometría

La elipsometría mide la reflexión de luz por una superficie y por una capa delgada. Cuando un haz de luz incide en la interfase entre dos medios a un determinado ángulo de incidencia θ , el haz reflejado esta en general polarizado elípticamente. La elipsometría mide este cambio de polarización de la luz, y lo interpreta en función de las propiedades físicas de los medios involucrados. En general el campo eléctrico de la luz reflejada se puede descomponer en dos componentes cuya amplitud relativa y fase determinan la elipticidad de la luz reflejada.

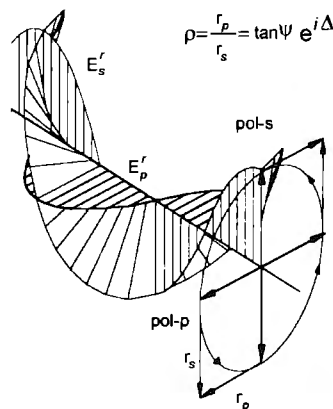


Imagen 2.10 Elipsometría *in-situ*

Los elipsómetros disponibles actualmente permiten determinar con precisión el espesor las constantes ópticas, índice de refracción y coeficiente de absorción de los materiales en capa delgada. Como se trata de una técnica no destructiva, la elipsometría es muy utilizada en el estudio de materiales, en especial de semiconductores, también se utiliza para estudios de recubrimientos ópticos y sistemas para electrónica y fotónica, para estudio de capas poliméricas y orgánicas [45].

2.11.2.2 Espectroscopía vibracional: infrarrojo y Raman

Las espectroscopias vibracionales estudian las vibraciones de las moléculas y átomos que componen un material. Una molécula con n átomos tiene $3n$ grados de libertad, de los cuales 3 corresponden a traslaciones y 3 a rotaciones de la molécula rígida. Los $3n - 6$ grados de libertad restante corresponden a grados de libertad

vibracionales en los que las distancias interatómicas de la molécula oscilan alrededor de sus valores de equilibrio. La frecuencia de vibración depende de la constante elástica del enlace, por lo tanto las frecuencias dependen del tipo de enlace, que determinan su rigidez, y de las masas de los átomos que vibran [43].

La medición de la transmisión óptica o de la absorción se emplea rutinariamente por químicos para determinar los constituyentes de los compuestos químicos. Algunas impurezas poseen líneas de absorción características debido a sus modos vibracionales. En las mediciones de transmisión la luz se hace incidir en la muestra como y la luz transmitida se mide como función de la longitud de onda. La muestra se caracteriza por los coeficientes de reflexión R_1 , R_2 , el coeficiente de absorción a , índice de refracción complejo ($n_1 - jk_1$) y espesor d .

El coeficiente de absorción se puede usar para determinar el *gap* del material midiendo el coeficiente de absorción como una función de la energía del fotón. La luz, con energía mayor al *gap* se absorbe cuando se incide sobre una muestra semiconductor. Dependiendo si el material es de banda directa o indirecta, se grafica a^2 o $a^{1/2}$ contra $h\nu$, respectivamente. La intersección extrapolada en el eje $h\nu$ arroja el *gap*. Dicha gráfica se conoce como *Tauc plot*, en honor a J. Tauc quien lo propuso [46].

Las espectroscopias más importantes son la espectroscopia de absorción infrarroja y la espectroscopia Raman. Las dos espectroscopias se basan en fenómenos diferentes de interacción de la luz con la materia y por ello presentan información complementaria [43].

FTIR

La energía infrarroja es la energía electromagnética de la vibración molecular. La banda de energía se define por conveniencia como el infrarrojo cercano (0.78 a 2.50 micrones); los 2.50 a 40.0 micrones infrarrojos; y el infrarrojo lejano (40.0 a 1000 micrones). Sin embargo, aunque estándares oficiales, libros de textos, y la literatura científica generalmente establecen que la región espectral de IR cercano va desde 780 a 2500 nanómetros (12821 - 4000 cm^{-1}). Las ventajas de las mediciones con IR sobre otras técnicas de la vibración se han demostrado verdad a través de los años hasta hoy, una de sus grandes ventajas es poder seleccionar armónicos simples o regiones de combinación para obtener mayor información [47].

La espectroscopia de absorción infrarroja se basa en la absorción de la luz incidente por el material. Los fotones cuya frecuencia coincide con una frecuencia de vibración del material pueden ser absorbidos y su energía se invierte en la activación del modo de vibración correspondiente. Por ello la zona del espectro electromagnético útil corresponde a números de onda de 0 a 4000 cm^{-1} , que son las frecuencias típicas de vibración molecular.

Los espectrómetros de infrarrojo pueden ser dispersivos o de transformada Fourier. En el primer caso funcionan con una red de difracción como los espectrómetros

de absorción en el visible, aunque con las condiciones para trabajar en el infrarrojo. El equipo consta de una fuente de luz infrarroja con un espectro de emisión suficientemente ancho. Con un monocromador se selecciona una longitud de onda determinada y se detecta la luz transmitida por la muestra en función de la longitud de onda. El espectro muestra bandas de absorción para las frecuencias de la luz que corresponden a frecuencias de vibración del material.

El espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier se basa en un interferómetro de Michelson.

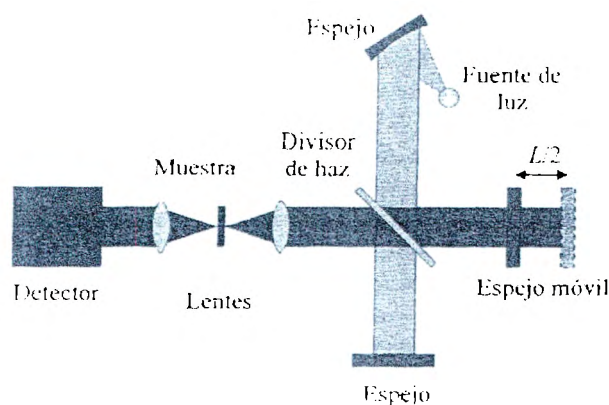


Imagen 2.11. Espectrómetro FTIR

El haz procedente de una fuente de luz infrarroja se divide en dos haces mediante un divisor de haz. Los dos haces se reflejan cada uno en un espejo, uno de los cuales es móvil, y atraviesan la muestra antes de incidir en el detector. Este mide el interferograma debido a la interferencia de los dos haces en función de la posición del espejo móvil. Cuanto mayor sea el desplazamiento del espejo móvil mayor será la resolución espectral del interferómetro. El espectro se obtiene del interferograma calculando la transformada de Fourier generalmente a través de un software. Del espectro infrarrojo se obtienen las frecuencias de vibración de la red o de las moléculas del material, que están íntimamente ligadas a la composición química y a la estructura molecular. Las vibraciones que aparecen más intensas en un espectro infrarrojo son aquellas en las que oscilan enlaces entre átomos muy diferentes, que producen una fuerte variación del momento dipolar eléctrico [43].

Espectrometría Raman [43]

La espectrometría Raman se basa en el esparcimiento inelástico de la luz, efecto Raman. El haz de un láser, que es monocromático y contiene luz de una sola frecuencia, incide sobre un material. La mayor parte de la luz esparcida por éste tiene la misma frecuencia. Pero, debido a la interacción con las vibraciones de las moléculas del material, una parte pequeña de la luz sufre desplazamientos de frecuencia iguales a las frecuencias de los modos normales de vibración en el material.

El espectro de la luz esparcida contiene por tanto una banda muy intensa (línea Rayleigh) a la misma frecuencia que la luz incidente debida al esparcimiento elástico.

Además contiene bandas muy débiles (bandas Raman) a ambos lados, con un cambio en frecuencia con respecto a la línea del láser igual a la frecuencia de algún modo normal de vibración del material.

En el espectrómetro Raman el haz del láser se enfoca sobre la muestra con una lente o un objetivo de microscopio. La luz esparcida se colecta con otra lente y pasa por un filtro holográfico que elimina la luz del láser y sólo deja pasar la luz con un cambio de frecuencia. Esta luz se analiza espectralmente con un monocromador de red de difracción. El número de picos Raman, su posición, intensidad y forma proporcionan información sobre la simetría y estructura cristalina, composición química, tipo de enlaces, presión, temperatura, etc.

2.11.2.3 Espectroscopías electrónicas [43]

La espectroscopía de electrones Auger (AES) y de fotoelectrones de rayos X (XPS), se definen como espectroscopías de superficie, debido a que la información que proporcionan afecta tan solo a unas pocas capas atómicas de la superficie del material. Sin embargo la simple incorporación de una fuente de iones para remover las capas superficiales, permite en ambos casos la obtención de perfiles de concentración que proporcionan información de zonas internas del sólido.

De un modo general se puede considerar que las diferentes espectroscopias de caracterización de materiales están basadas en el estudio de la interacción entre una radiación externa y un sólido. Dicha interacción genera alteraciones tanto en la radiación incidente como en el estado energético del sólido. El estudio de los cambios habidos en la radiación emergente o reflejada, o de la emisión del sólido inducida por dicha interacción, proporciona información característica. La técnica de XPS proporciona información química además de la información elemental característica de la AES, aunque ésta presenta una mejor resolución espacial

En sistemas de espesor reducido, dichas técnicas de análisis permiten obtener la composición de la superficie y, mediante los correspondientes perfiles de composición, la distribución de concentración en el espesor de capa y en la intercara con el sustrato. El carácter analítico cualitativo y cuantitativo, la identificación del estado químico (XPS) y la posibilidad de obtener perfiles de concentración (AES) que permitan conocer la distribución de los elementos componentes en el espesor de la capa analizada, confieren a estas técnicas espectroscópicas un gran potencial en la investigación de diferentes problemas de diversas áreas como microelectrónica, metalurgia, polímeros, etc.

La capacidad analítica, tanto en AES como en XPS, para detectar concentraciones elementales muy bajas (0.1%), permite el estudio de diferentes aspectos que afectan el crecimiento de capas delgadas. En primer lugar, la presencia de impurezas o contaminantes, que afectan profundamente a las propiedades físicas del material (resistividad, adhesión, dureza, etc.), y cuya presencia puede estar asociada tanto a tratamientos previos como a la propia etapa de crecimiento de la película.

2.11.2.4 Técnicas de difracción de rayos X

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas con energías en los fotones de entre 100 eV y 100 keV. Para aplicaciones de difracción sólo se emplean rayos x de longitud de onda corta en el rango de los pocos angstroms (1 keV- 120 keV). Como la longitud de onda es equiparable al tamaño de los átomos, son ideales para verificar el arreglo estructural de los átomos y las moléculas en un amplio rango de materiales. Los rayos x pueden penetrar en lo profundo del material y dar información sobre la estructura masiva [48].

La difracción de rayos X hace posible la caracterización estructural y microestructural de películas delgadas. Estas técnicas se pueden llevar a cabo en difractómetros instalados en equipos de laboratorio. La determinación de la estructura microscópica detallada de un material se refiere al conocimiento de las posiciones que ocupan en el espacio los átomos, iones o moléculas que lo forman. Este ordenamiento, junto con las periodicidades y simetrías que implican, son los que determinan las propiedades físicas y químicas que presentan los materiales.

Además de la estructura a nivel atómico, un aspecto determinante es la microestructura a nivel nanométrico. Las propiedades de un material pueden cambiar cuando éste se obtiene con dimensiones nanométricas. Un ejemplo son las superredes de semiconductores con las que se pueden obtener sistemas con un gap electrónico a la medida.

La difracción de rayos X representa una de las técnicas más adecuadas y empleadas para obtener información sobre la estructura cristalina. Dicha radiación es la adecuada, debido a que la longitud de onda típica de los rayos X es del orden del ángstrom que coincide en orden de magnitud con la distancia característica entre átomos en un sólido.

Los procesos que rigen la difracción electromagnética por la materia en el rango de los rayos X tiene una sólida pero compleja formulación analítica. La aproximación clásica describe la interacción de la radiación electromagnética con los electrones presentes en el material. El campo eléctrico varía de forma periódica, en particular sinusoidal, con el tiempo y con el espacio, lo que produce una fuerza eléctrica sobre los electrones existentes en el medio proporcionándoles una aceleración. Una carga acelerada emite radiación electromagnética como en el caso de las antenas. Esta radiación se esparce en todas direcciones, tiene la misma frecuencia que el campo eléctrico de la radiación incidente y su amplitud decrece con la distancia. Cuando hay varios centros que, tras interaccionar con la onda incidente, emiten cada uno una onda, la amplitud del campo eléctrico de la onda resultante en un punto es la suma de las amplitudes de los campos eléctricos debidos a cada centro, que, al estar en diferentes posiciones con respecto al frente de ondas y a distintas distancias del punto, tienen una fase distinta.

La intensidad de una onda es proporcional al cuadrado del campo eléctrico. Por lo tanto, la intensidad en el punto depende de la disposición espacial de los distintos centros y de su posición relativa a estos. Para ciertas configuraciones de los centros de dispersión, la intensidad en el punto será mayor. Esto ocurrirá cuando las fases de los campos eléctricos de las ondas provenientes de los distintos centros, en el punto, sean iguales dando lugar a un proceso de interferencia constructiva. Por lo tanto el análisis de la intensidad de la radiación en distintos puntos puede darnos información acerca de cuál es la colocación de los centros.

Donde las técnicas de difracción de rayos X se presentan como un instrumento fundamental para la caracterización de películas delgadas es en lo que se conoce como reflectividad de rayos X o "bajo ángulo". El fenómeno físico en que está basado es el mismo, sin embargo, en este caso la cristalografía del material depositado en forma de lámina delgada no es el objeto de estudio. Es preferible utilizar el término reflectividad ya que se trata de obtener información de ciertos parámetros morfológicos de las láminas delgadas estudiando las variaciones de intensidad de un haz de rayos X después de incidir sobre la superficie de la muestra, al igual que las propiedades cristalográficas se determinan gracias a la difracción de rayos X producida por la periodicidad de las diferencias de densidades electrónicas que supone tener los átomos ordenados en la red cristalina. Las propiedades morfológicas de las láminas delgadas se determinan gracias a la difracción producida entre las dos superficies que delimitan una capa delgada [43].

2.11.2.5 La microscopía para el estudio de materiales y láminas delgadas [43]

Una primera aproximación a la estructura de un material puede obtenerse por un simple análisis visual del mismo. La estructura atómica, y por tanto sus propiedades, se reflejan en la morfología del material. El objetivo final de un análisis microscópico es obtener precisión en este tipo de observaciones. Para ello es necesario estudiar imágenes de los materiales con una resolución espacial mayor que la que podemos obtener con los ojos. La información que se obtiene del análisis microscópico de una muestra de un material es muy variada. Aparentemente se trata de información muy cualitativa y por tanto pudiera parecer de 'segunda clase'. Sin embargo, las conclusiones que se pueden obtener de un estudio completo y cuantitativo sobre un material deben estar de acuerdo con su forma externa o morfología.

Un microscopio puede considerarse como un aparato que amplifica las dimensiones de un objeto. Todo microscopio se puede descomponer en tres partes principales: sonda, interacción sonda-objeto y detección del producto de la interacción. La sonda es la partícula o radiación que enviamos contra el objeto que queremos ampliar, por ejemplo electrones en el caso del microscopio electrónico; la interacción es el proceso de difusión entre la sonda incidente y la muestra que se quiere ver. Durante esta interacción, el objeto le transmite información a la sonda, que es por último detectada mediante un sistema óptico adecuado para ello. Las combinaciones de estos tres elementos dan lugar a todos los tipos de microscopios existentes. Teniendo en

cuenta la sonda utilizada, los tipos principales de microscopio son: el óptico, el microscopio electrónico y los llamados microscopios de campo cercano.

Hay que considerar que además que cuando se observa una imagen microscópica de una muestra hay que tener en cuenta como se ha generado, es decir, el tipo de microscopio del que proviene y por tanto la interacción con la que se formó. Una imagen muestra cambios locales que se ven representados mediante variaciones en una escala de colores o grises, es lo que se llama contraste. La información sobre la forma del objeto se transmite a la partícula incidente y debe ser descifrada por el detector. El contraste en una imagen, la diferencia de brillo o intensidad entre la señal que se obtiene respecto al medio que lo rodea, viene dada por el proceso de interacción.

Un factor muy importante es la escala de longitud a la que se observa la muestra. Toda imagen debe ir acompañada de información sobre su tamaño lateral. La resolución real viene determinada tanto por la sonda como por el tamaño de píxel de la imagen. Es importante tener en cuenta que de una imagen nunca se puede obtener información por debajo del tamaño del píxel.

2.11.2.6 El microscopio electrónico de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un tipo de microscopio electrónico capaz de producir imágenes de alta resolución de una superficie de la muestra. Debido a la manera de la cual se crea la imagen, imágenes de SEM tienen un aspecto tridimensional característico y es útil para juzgar la estructura superficial de la muestra.

En un SEM común, los electrones se emiten de un cátodo de tungsteno y se aceleran hacia un ánodo. Se utiliza el tungsteno porque tiene el punto de fusión más alto y la presión más baja del vapor de todos los metales, permitiendo que sea calentado para la emisión del electrón. El haz electrónico, que tiene una energía de algunos cientos eV a 100 keV, es enfocado por una o dos lentes en un haz con un punto focal muy fino de 0.4 nm a 5 nm. Los electrones pasan por unos pares de bobinas que desvían el haz horizontalmente y verticalmente de modo que hagan un barrido en un área rectangular de la superficie de la muestra. Cuando el haz electrónico interactúa con la muestra, los electrones pierden energía por la dispersión repetida y la absorción dentro de un volumen de interacción, que se extiende desde menos de 100 nm a 5 μm alrededor de la superficie. El intercambio de la energía entre el haz electrónico y la muestra da lugar a la emisión de los electrones y radiación electromagnética, que se pueden detectar para producir una imagen [49].

En el SEM un haz de electrones, la sonda del microscopio, es generado por un filamento incandescente. Los electrones emitidos son acelerados por una rejilla cercana polarizada positivamente. Este haz de electrones, en su viaje a través del vacío, tiende a separarse debido a las fuerzas de repulsión electrostáticas que actúan entre ellos. Un

campo eléctrico, generado por unas placas, se encarga de focalizar el haz y condensarlo. Por último, en su camino a la muestra, el haz es deflectado hacia un punto mediante bobinas electromagnéticas, de manera que estas permiten realizar un barrido en la zona que queremos estudiar.

Cuando el haz de electrones incide sobre un punto de la muestra, se producen una gran variedad de procesos. Los productos de esta interacción son los que se utilizan para formar la imagen y son esencialmente, electrones secundarios, electrones elásticos, rayos X y cátodo-luminiscencia [43]. Es importante tomar en cuenta que las muestras deben ser preparadas de manera que soporten el alto vacío que se genera además de que éstas deben conducir electricidad para poder transmitir los electrones. Si el material a estudiar no es conductor, se le aplica una capa de oro mediante sputtering [49].

Una parte importante del haz electrónico pierde energía mediante la excitación de procesos metálicos con los átomos del material. Los principales procesos involucrados en la pérdida de energía son: la producción de electrones secundarios, la excitación de fonones y plasmones, la emisión de electrones Auger, la producción de rayos X por radiación de frenado, y la producción de radiación electromagnética en infrarrojo.

Así pues, una parte del haz de electrones incidente es absorbido por el material y la otra es expulsada como electrones secundarios y elásticos. De este balance se genera una corriente eléctrica a tierra que repone ese defecto de electrones y que en algunos casos también puede utilizarse para crear la imagen. Por otra parte, hay electrones que debido a su alta energía producen rayos X mediante la creación de transiciones electrónicas internas que pueden utilizarse para obtener una señal espectroscópica.

Todos estos procesos tienen lugar en una pequeña zona de unos 50 angstroms. El tamaño de esta región se deriva directamente del proceso que se detecta. La resolución límite de los microscopios electrónicos viene dada esencialmente por dos factores: el tamaño del haz de electrones y la extensión de la zona donde tiene lugar la interacción sonda-objeto [43].

2.11.2.7 El microscopio electrónico de transmisión (TEM)

La microscopia electrónica de la transmisión (TEM) es una técnica de la proyección de imagen por el que un haz de electrones se transmite a través de un espécimen o muestra, después una imagen se forma, se magnifica y se ordena para aparecer en una pantalla o una capa fluorescente de la película fotográfica, o para ser detectada por un sensor.

El contraste en una imagen de TEM no es como el contraste en una imagen del microscopio óptico. Un material cristalino interactúa con el haz electrónico sobre todo por difracción más que por absorción, aunque la intensidad del haz transmitido todavía

es afectada por el volumen y la densidad del material a través de el cual pasa. La intensidad de la difracción depende de la orientación de los planos de átomos en un cristal con respecto al haz electrónico; a ciertos ángulos el haz electrónico se desvía fuertemente del eje original, mientras que a otros ángulos el haz se transmite en gran parte. Los TEMs modernos a menudo se equipan con sujetadores de muestra que permiten al usuario inclinar la muestra a una gama de ángulos para obtener condiciones específicas de la difracción, y las aberturas colocadas debajo del espécimen o muestra permiten que el usuario seleccione electrones difractados en una dirección particular [50].

La estructura cristalina se puede investigar también por la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). La resolución del HRTEM es limitada por la aberración esférica y cromática, pero una nueva generación de correctores de aberración ha podido superar la aberración esférica. La corrección de software de la aberración esférica ha permitido la producción de imágenes con suficiente resolución como para demostrar los átomos de carbón en el diamante separado por solamente 0.89 ångströms y los átomos en silicio por 0.78 ångströms, a 50 millones de aumentos. La capacidad de determinar las posiciones de átomos dentro de los materiales ha hecho el HRTEM una herramienta imprescindible para la investigación y el desarrollo de la nanotecnología en muchos campos, incluyendo catálisis heterogénea y el desarrollo de los dispositivos semiconductores para la electrónica y optoelectrónica [51].

El microscopio electrónico de transmisión funciona esencialmente como un SEM, pero la señal que se utiliza para formar la imagen es la que proviene de los electrones transmitidos a través de la muestra. Puesto que el proceso de absorción electrónica por un medio es muy eficiente, los electrones transmitidos a través de la muestra son muy pocos. Por tanto, para tener intensidad suficiente como para formar una imagen, es necesario que la energía del haz electrónico incidente sea muy alta y reducir al máximo el espesor de la muestra. En esta configuración se tiene acceso a dos tipos de imágenes: una directa de la estructura de la muestra en estudio y otra del diagrama de difracción producido por los electrones al atravesar un medio ordenado. Las imágenes de difracción que se obtienen son un conjunto de puntos con la simetría cristalina. La inversión de estas imágenes mediante métodos de transformada de Fourier da directamente una visión de la muestra en la que se pueden llegar a observar planos atómicos internos de un material o capa delgada.

Uno de los aspectos más importantes para lograr imágenes TEM de buena calidad es la preparación de las muestras. Para ello existen varios métodos aunque la mayor parte se basan en un adelgazamiento homogéneo de la lámina. Las imágenes TEM pueden llegar a mostrar planos atómicos con una alta resolución, y son por tanto una herramienta única para estudiar defectos en el interior de materiales a escala atómica [43].

3. DESARROLLO

3.1 DISEÑO

3.1.1 Diseño de la base para calentador de sustrato

Para la creación de un sistema de alto vacío en ambiente corrosivo, es necesario que el material no se vea agredido por las condiciones de uso, o bien que los ataques corrosivos se atenúen de la mayor manera. Es de vital importancia que el material soporte temperaturas de aproximadamente 350 °C y sea un excelente conductor térmico.

Para la construcción de la pieza a fabricar del sistema de vacío, lo primero que se realizó fue una medición con ayuda de un vernier digital. Las mediciones se pudieron realizar con otros instrumentos; la decisión por usar el vernier digital fue principalmente por la alta precisión requerida.

Una vez obtenido el dibujo a mano se procedió a realizar un dibujo de la pieza con ayuda del software disponible, en este caso ProE. El uso de un software CAD nos permite modelar la pieza tanto en 2D como en 3D lo cual permite ordenar y procesar la información relativa a las características de la pieza, también posibilita modificar en cualquier momento las características del mismo.

Siendo que se trata de una forma cilíndrica la primera opción propuesta para fabricar esta pieza fue el maquinado por torno. La fabricación surge de la necesidad de crear una pieza nueva a partir de una ya existente que presenta el problema de fugas. Por medio de una inspección visual se pudo determinar que la anterior pieza constaba principalmente de una lámina doblada en forma de tubo y unida por medio de soldadura. Nuestra hipótesis es que la soldadura no fue realizada correctamente y es la zona que presenta fugas.

Idealmente para que la pieza no presente fugas, toda la geometría debe ser del mismo material sin presentar uniones de ensamble. Si es posible fabricar esto como una pieza única pero se presentaron diversos factores que hicieron que esta opción fuera descartada.

Precio - El costo total sería mucho mayor ya que se necesitaría una barra sólida de aproximadamente 180 mm. de diámetro.

Disponibilidad del material - Se pensó en conseguir un barra hueca o tubo, pero dada la geometría del material la diferencia máxima de radios es de 21.5 mm. y no hay comercialmente un tubo que presente un espesor parecido.

Mucho desperdicio de material - Si se fabrica a partir de una barra sólida, el volumen que se debe quitar o maquinar es mucho mayor al que se utiliza finalmente, lo cual representa mayor tiempo además de que el desperdicio es sinónimo de mayores costos.

Debido a la complicación del maquinado de la pieza y tomando en cuenta que en la institución no contamos con el equipo para lograr las dimensiones requeridas, principalmente por el chuck, ni con las herramientas adecuadas para poder asegurar la inexistencia de fugas en la misma por el proceso de soldadura, y tampoco podríamos garantizar la precisión requerida por la pieza; debido a estas 3 principales razones nos vimos en la necesidad de buscar un proveedor capacitado para maquinar la pieza.

Se mostraron a los proveedores los esquemáticos y la simulación realizada en ProE para que se dieran una idea de cómo debería de ser la pieza y pudieran otorgarnos un precio aproximado y un estimado de tiempos en su maquinado.

El primer paso antes de mandar a hacer la pieza fue el diseño de ésta en ProE para poder generar fácilmente sus planos y así entregárselos al proveedor, con las modificaciones especificadas para impedir fugas.

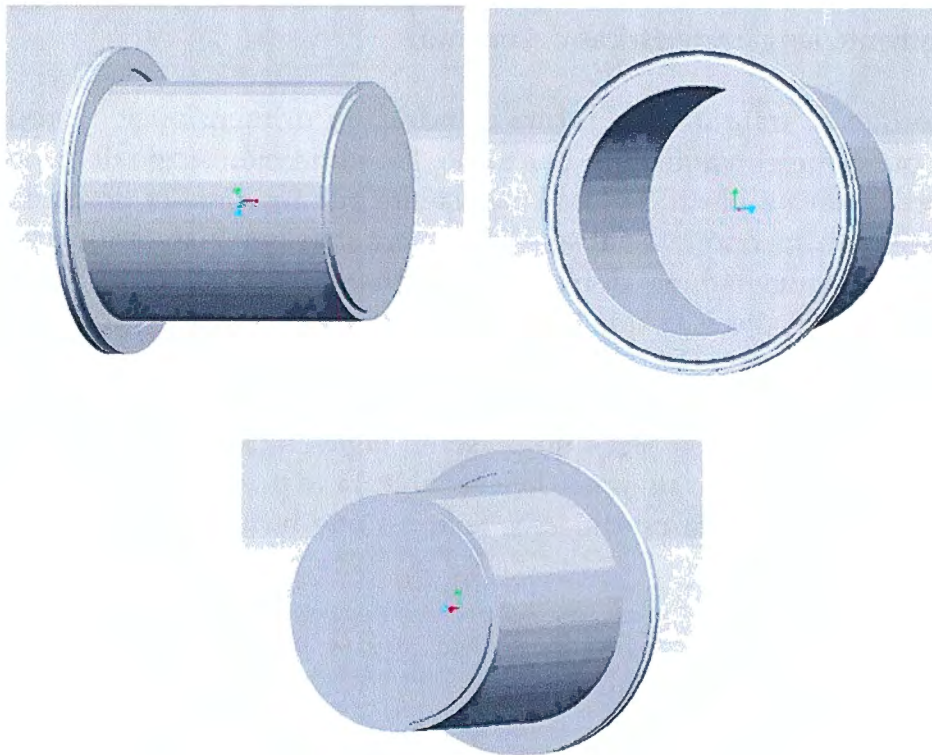


Imagen 3.1 Vistas de la base para calentador de sustrato, generadas en ProE

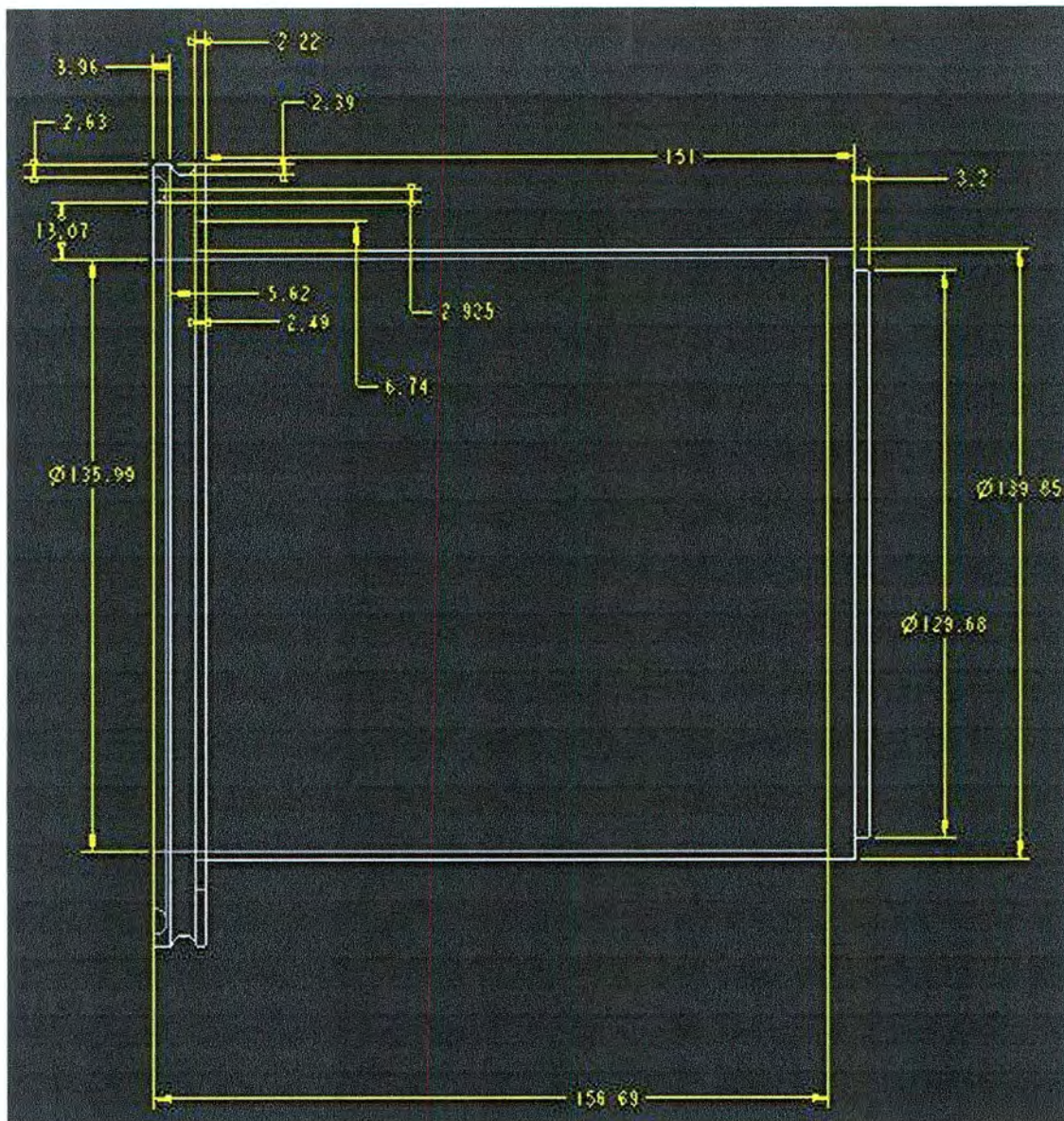


Imagen 3.2 – Esquemático con medidas de la cámara usada para el calentamiento de la base en ProE.

Para la selección de nuestro material es indispensable el poder garantizar en la medida de lo posible su funcionamiento principalmente en ambientes corrosivos. Es aquí donde al aluminio es descartado rápidamente y la mejor opción es el acero inoxidable 316L. Este acero nos garantiza la resistencia a la corrosión en ambientes altos en iones de cloro, para una pieza soldada.

Debido a los problemas presentados con la fabricación del dispositivo a partir de una sola pieza homogénea, se planteó una nueva solución: maquinarse el cuerpo principal a partir de un tubo con espesor mayor o igual al necesitado (2mm.), maquinarse tanto la base como la tapa del cuerpo principal y unir por medio de soldadura.

El hecho de fabricar el dispositivo por medio de diferentes piezas más pequeñas es una solución más viable. Para realizar el maquinado contamos con el equipo necesario, tanto el torno como la herramienta de corte, en este caso la pastilla de carburo. Se pensó inicialmente hacer el maquinado en la máquina CNC para obtener

mejor precisión, pero desafortunadamente el chuck disponible no es capaz de sujetar una pieza con las dimensiones que tenemos.

La unión propuesta es por soldadura, esto debido a que es el método de unión que más nos garantiza que el producto quede homogéneo y menores posibilidades de fuga. Es muy importante que la soldadura se haga correctamente sino se puede presentar el mismo problema de la anterior pieza.

La soldadura ha realizarse es de acero inoxidable austenítico por lo que existen varios métodos para realizarlo pero el más común y el que ocuparemos es el de arco eléctrico. El electrodo a utilizarse debe ser un ER316 para que el material de aporte sea el mismo y le de una buena resistencia a la corrosión. También debe utilizarse argón para proteger el material ya que se trata de que no ocurran reacciones indeseadas durante este proceso.

Una vez realizado el maquinado y la soldadura es importante darle un acabado lo más finamente posible, mejor conocido como acabado a espejo. El material a utilizar aquí es la alúmina (óxido de aluminio) junto con un paño fino. El propósito de darle este acabado es el de reducir la rugosidad de la superficie lo cuál a su vez reduce el número de impurezas que se puedan presentar en la cámara durante los procesos de deposición química.

Contamos con el equipo necesario para la realización de este dispositivo, pero una de las decisiones que tomamos fue la de no hacerlo nosotros debido a que no quisimos arriesgarnos a que tuviéramos algún error en la pieza final. En lugar de eso decidimos consultar con gente más experimentada dentro de la industria de los materiales para que realizaran esta tarea.

Después de visitar a diversos proveedores, nos decidimos por MAFRINSA, debido al poco tiempo de entrega y también a que nos asegura un soldado de la pieza con Argón para garantizar su correcta funcionalidad (asegurar el vacío) y con las condiciones requeridas por nosotros. La pieza sería como lo mencionamos anteriormente, maquinada en Acero Inoxidable 316L para asegurar la resistencia a la corrosión, lo cual nos otorgaría un tiempo de vida mayor para la base. Desde luego, el acabado espejo en las paredes exteriores es un requerimiento nuestro para este proveedor, ya que es necesario para que sea menos probable la contaminación o la existencia de impurezas dentro de la cámara.

La pieza nos fue entregada el viernes 20 de Abril con un costo de \$10,830.00 MN.

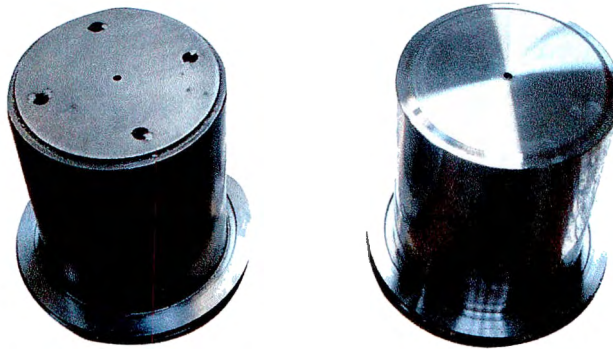


Imagen 3.3 La nueva base para calentador (derecha) se realizó empleando los planos obtenidos en ProE a partir de las mediciones realizadas en la original (izquierda) que presentaba fugas. Se removieron los tornillos y se le dio un acabado espejo para reducir la superficie por unidad de área.

3.1.2 Condiciones de crecimiento de las películas delgadas

Aprovechando la experiencia del Dr. Guillermo Santana, se establecieron las siguientes condiciones para los primeros crecimientos de películas sin gases dopantes aún:

- Gases precursores: SiH_2Cl_2 , SiH_4 y SiF_4 .
- Potencia de 50 W.
- Flujos: Argón: 50 ccm; Gas precursor: 5 ccm.
- Temperatura: 200 °C.
- Tiempo: 30 min.
- Presión de trabajo: 500 mTorr.
- Crecimientos en sustratos de cuarzo y silicio.

En el caso del Tetrafluoruro de Silicio (SiF_4) estas condiciones fueron replanteadas debido a que el fuerte enlace Fluor-Silicio no permite una deposición significativa. La acción a tomar es el aumento de la potencia a 100 W, para buscar una mayor deposición.

De igual forma se realizó un proceso de recocido a un par de películas crecidas con dicloro-silano para también comenzar a investigar el efecto de los tratamientos térmicos en las películas.

3.2 CONSTRUCCIÓN

3.2.1 Proceso de construcción

El primer paso de la construcción de la segunda cámara de crecimiento fue determinar la existencia y el estado de las piezas que componen el sistema. Sabiendo que la base para el calentador funcionaba correctamente se procedió a revisar los demás elementos del sistema como se describe en la siguiente sección. De igual forma se revisaron empaques y los distintos sellos que se requerían.

Se encontraron los cerámicos aislantes del calentador superior muy dañados por el uso, con una gran porosidad en ellos los cuales los hace inservibles, por lo que se fabricaron unos manualmente empleando teflón. El empleo de este material fue solamente justificado por la falta de tiempo y la disponibilidad de él.

También se encontró dañado el cable conductor de la parte superior al igual que los cerámicos que lo aíslan. Sin embargo, sí se cuentan con reemplazos de estos cerámicos y del cable por lo que se volvió a construir el cable y como ya se señaló se realizaron pruebas sobre éste de continuidad eléctrica tanto del cable como de toda la sección superior ya armada. De esta forma esperaríamos que no se presenten problemas de interferencia con la señal de excitación debido al nuevo cable.

Por último los tornillos empleados para asegurar la válvula tanto a la bomba de vacío turbo molecular como a la cámara de crecimiento son diferentes a los empleados normalmente, pero de igual forma por tiempo y disponibilidad del material se usaron para armar la cámara.

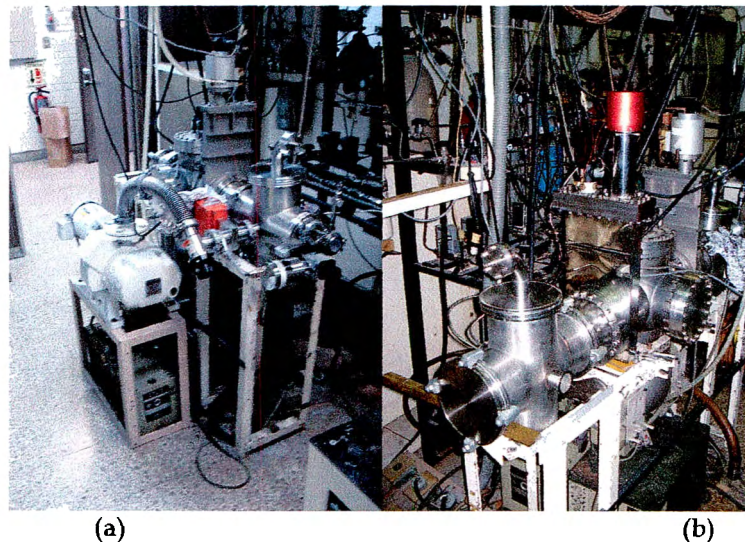


Imagen 3.4 La nueva cámara (b) es una réplica de la que ya se tenía (a) donde se crece solo con elementos puros. Ambas cámaras están conectadas en medio del sistema a la bomba de vacío turbo molecular mediante sus respectivas válvulas.

Teniendo esto en cuenta se procedió a la construcción del sistema, tomando como referencia la cámara adjunta. Se puede observar en la imagen 3.4 la extensión del sistema con la segunda cámara y cómo ésta es una reproducción de la primera. La válvula empleada en la nueva cámara varía ligeramente en su diseño de la primera y es por ello que fue necesaria la identificación de las terminales de conexión con el controlador pues no cuenta con una clavija compatible a la válvula.

En la siguiente imagen se muestra una vista explotada de las piezas que componen la segunda cámara. Por la parte inferior se encuentra la base para el calentador de sustrato que se fabrico, la cual va conectada a una señal de excitación y embonada a la cámara de crecimiento, la cual se encuentra conectada a la bomba de vacío turbo molecular mediante la válvula mostrada en la parte derecha.

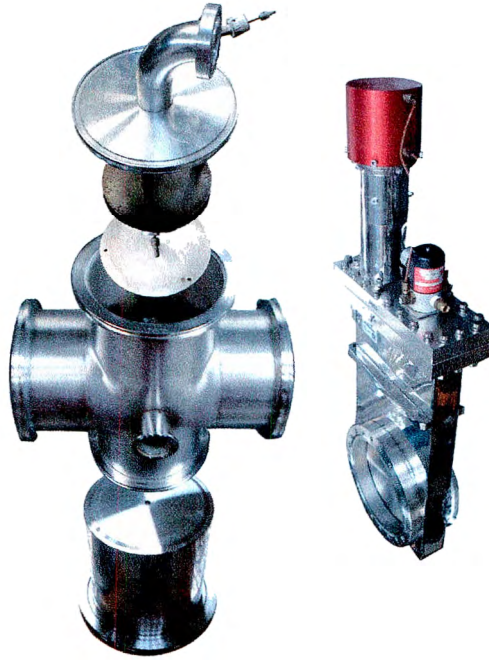


Imagen 3.5 Vista explotada del ensamblaje de la segunda cámara. Todas las piezas ya se tenían disponibles con excepción de la base para el calentador, que se encuentra en la parte inferior. El cable que sobresale en la parte superior lleva la señal de excitación y también se reconstruyó.

Por la parte superior de la cámara se encuentra conectado el otro calentador el cual requiere que la señal de excitación se encuentre aislada de los componentes metálicos que la rodean. La placa mostrada en la imagen 3.5, calienta a la cámara por la parte superior y se encuentra inmediatamente arriba de la base construida dentro de la cámara, pero sin hacer contacto. En este punto es importante señalar que para el trabajo a futuro, una de las condiciones de gran importancia para lograr la repetibilidad de los crecimientos es la distancia que separa a la placa superior y la base.

En la imagen 3.4 podemos ver esta bomba conectada a la cámara previa. Como se vio en el marco teórico, para lograr un alto vacío se emplean cámaras conectadas en serie, en este caso una mecánica y una de alto vacío turbo molecular. La bomba turbo molecular si se encuentra conectada al mismo tiempo a las dos cámaras de crecimiento, pero solo puede trabajar con una a la vez. La bomba turbo molecular necesita tener un medio vacío generado para poder elevarlo hasta el alto vacío requerido. La bomba mecánica no requiere un vacío previo pero solo puede trabajar para una cámara la vez debido a que se conecta en el extremo del sistema.

3.2.2 Control del sistema

Para lograr la deposición química de la película delgada sobre el sustrato es necesario cumplir con ciertos parámetros como los son:

- **Presión** - El primer paso para realizar la deposición de películas delgadas es establecer el vacío en la cámara. En el equipo utilizado para lograr el vacío no existe un controlador que ajuste la presión a un valor específico, sino lo que se hace es generar el vacío a través de las tres diferentes bombas, mecánica, roots y turbo molecular, en ese orden respectivamente. Se monitorea la presión actual de la cámara para saber en que momento se debe cambiar de bomba. Se alcanza una presión de orden de 10^{-7} torr. El tiempo en que se alcanzan estos valores dependen de la limpieza que haya en la cámara ya que si existe una gran cantidad de impurezas la bomba tardará más en llegar al valor adecuado.
- **Temperatura** - La base de la cámara esta conectada a una resistencia que provee la temperatura necesaria para que ocurra la reacción química. La temperatura puede ser ajustada a un valor deseado y se puede observar la temperatura actual por medio de un termopar conectado al sistema. La temperatura tarda en estabilizarse a la deseada ya que tiende a oscilar por algunos minutos.
- **Flujo de gases** - La tubería ya establecida en el sistema permite que se conecten una gran variedad de gases que pueden recorrer diversos caminos antes de llegar a la cámara. Los gases no llegan directamente sino que hay que abrir una serie de llaves según la ruta que se haya escogido para los diferentes gases. También por medio de unos controladores de flujo que se encuentran en la tubería antes de llegar a la cámara se establecen los centímetros cúbicos que pasan para cada gas. El valor de los cc se introducen en un gabinete con display que está conectado a un lado del sistema. Una vez establecido los valores de flujo, el operador puede determinar el momento o el orden en que pasan los gases por medio de unos switches que abren unas válvulas que son normalmente cerradas.
- **Frecuencia AC** - Para generar el plasma es necesario introducir una señal de AC para ionizar el gas. Por medio de un panel colocado cerca del sistema se puede establecer la potencia y la frecuencia de esta señal. Esta señal se tiene que sintonizar ya que puede ser reflejada y no se logra generar el plasma, por medio de un par de perillas y la medición de la señal reflejada se puede manipular la señal de AC hasta que la señal reflejada sea de cero y se genere el plasma.

3.2.3 Descripción del sistema

Sistema de Crecimiento de Películas Delgadas por la técnica PECVD

El sistema de crecimiento para películas delgadas cuenta con:

- Sistema de Bombeo
- Sistema Calefactor
- Sensores Presión
- Controladores de Flujo
- Sistema de Excitación AC

Sistema de Bombeo

El sistema de bombeo es el que se encarga para poder producir una atmósfera controlada en el sistema. Este sistema cuenta con dos bombas mecánicas una turbo molecular y una tipo Ruth. La bomba turbo molecular trabaja solo con presiones mejores a 10^{-4} torr hasta 10^{-7} torr. El trabajo de esta bomba en el sistema es poder eliminar cualquier impureza que pueda existir en el medio. La cual reaccionaria con la superficie del sustrato. Para lograr dicho efecto primero se empieza a generar un vacío con una bomba mecánica conectada en serie con la bomba tipo Ruth, que lleva al sistema a una presión del orden de 10^{-4} torr. Una vez alcanzada este orden de magnitud se le da el paso a la bomba turbo molecular que a su vez esta conectada en serie con una bomba mecánica. Una vez alcanzado el orden de magnitud de 10^{-7} torr se vuelve a cerrar el sistema turbo molecular, y se regresa a la bomba tipo Ruth con la cual se realiza el resto del crecimiento.

Sistema Calefactor

Es sistema calefactor es conformado por una resistencia circular en la parte inferior de la superficie de crecimiento. La resistencia esta controlada por un termopar conecta al controlador que busca mantener la temperatura en un valor constante. Este controlador fluctúa con varios minutos hasta que se mantiene en la temperatura deseada.

Sensores de presión

En el sistema de crecimiento se encuentran dos sensores de presión, uno por cada par de bombas de vacío. Estos sensores son de cátodo frío, y funcionan con la relación de cambio de la corriente inducida en el gas del ambiente al excitarlo con una descarga de electrones. La descarga de electrones en un área controlada busca generar iones que a su vez crean la corriente eléctrica la cual varía según aumente o disminuya la densidad del gas. Los sensores dependen del tamaño de los ánodos y cátodos, para poder determinar el vacío dentro de un rango de presión. Es por esto que se utilizan dos diferentes, para medir por arriba de 10^{-3} y otro para valores menores.

Controladores de Flujo

Una vez que se genera una atmósfera inerte es muy importante tener el control sobre las diferentes cantidades de gas precursor y donante que se suministra en el sistema. Los controladores de flujo son los encargados de mantener una relación de gases que entran a la cámara de crecimiento y conjunto a la bomba de vacío tipo Ruth la extracción de sus subproductos. Es por esto que se cuenta con un sensor de flujo por gas a la entrada del sistema, y uno general a la salida. De esta forma se obtiene una relación estequiométrica constante.

Sistema de excitación AC

Para la parte final de se cuenta con un generador de onda alterna la cual se transmite a la cámara de crecimiento por un cable coaxial blindado. Este generador de onda, cuenta con un sintonizador el cual nos permite variar la señal de salida y medirla hasta que el total de la señal inyectada sea absorbida por el sistema, esto lo podemos sintonizar manualmente con el constante monitoreo del la señal reflejada. Ya que la señal es transmitida al interior de la cámara con todos los gases y la temperatura adecuada, se crea el plasma y se inicia la deposición.

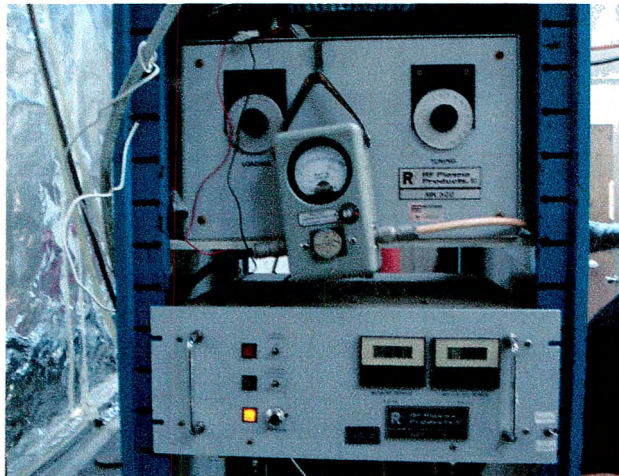


Imagen 3.6 Sistema de excitación AC

3.2 PRUEBAS

3.3.1 Pruebas de fuga a la base de calentador para sustrato

Una vez que se obtuvo la base para el sustrato, se procedió a verificar que no tuviera fugas. Esto se hizo reemplazándola en la cámara de crecimiento con la que ya se cuenta y generando vacío en ella. Se esperaba llegar a un vacío de 1×10^{-5} torr en 10 minutos con la base con la que se cuenta en esa cámara pero debido a que la pieza nueva ha estado en contacto con el ambiente, se espera un tiempo mayor por las impurezas que a nivel atómico quedan atrapadas en su superficie.

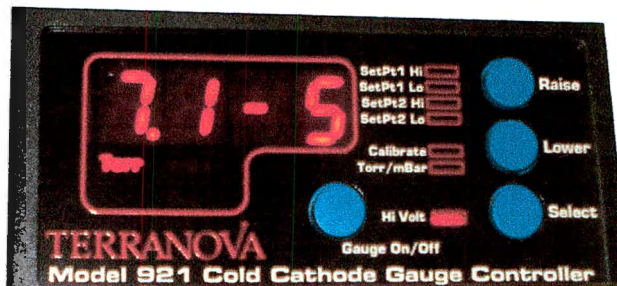


Imagen 3.7 Medición de la presión dentro de la cámara existente empleando la nueva base.

La imagen 3.6 fue obtenida 15 minutos después del inicio de la generación de vacío en la cámara. Como se puede apreciar, se logró el orden de magnitud (10^{-5} torr) en un tiempo adecuado.

3.3.2 Pruebas eléctricas

Se realizó una prueba al conector del controlador de la válvula para determinar las terminales de conexión entre éste y la válvula. Sin embargo se encontró que el controlador de la válvula trabaja a 220V debido a que está hecho para la válvula de la cámara de crecimiento original, la cual es de manufactura europea. La nueva válvula, sin embargo, es estadounidense por lo que se requiere que su switch de activación/desactivación sea conectado a la red eléctrica normal, y trabajar a 120 V.

Se realizaron pruebas de continuidad eléctrica entre las diferentes partes del calentador superior para verificar que la señal de excitación sólo viaje a través del cable conductor y no se introduzca ruido por el exterior o por las mismas piezas metálicas que lo soportan.

De esta forma se comprobará que los aislantes que se le cambiaron al cable de excitación y a la parte superior del calentador funcionen correctamente, y que no hay necesidad de reemplazar los aislantes de teflón que se hicieron manualmente.

3.3.3 Pruebas de vacío

Se tomaron en cuenta dos factores para realizar la prueba de vacío de la segunda cámara, y la excitación de ésta:

- a) Los aislantes empleados no son cerámicos, sino de teflón que aunque soporta temperaturas altas, no es tan buen aislante térmico como lo sería un cerámico.
- b) Los tornillos empleados en la válvula pueden impedir la generación de vacío al no entrar todos de manera homogénea, originado por ser de una longitud mayor a la necesaria. Considerando la longitud y peso de la válvula de alto vacío es recomendable cambiar por tornillos más cortos para eliminar la existencia de algún momento generado debido a la falta de posible homogeneidad en el apriete.

En cuanto al primer factor, no fue un problema. Sin embargo, los tornillos empleados si cedieron y fue necesario reemplazarlos por unos más cortos. Una vez realizado esto se comprobó que efectivamente se realizara el vacío. En cada una de las etapas de vacío se lograron las presiones esperadas, y el proceso de crecimiento se realizó exitosamente, el cual se describe a continuación.

3.4 CRECIMIENTO DE PELÍCULAS

A pesar de que la cámara que armamos no es funcional aún, la que ya existía se encuentra a nuestra disposición y es así que hemos empezado a usarla de tal forma que cuando se emplee la que se armó el semestre pasado ya no invirtamos más tiempo en el aprendizaje de su manejo.

Los crecimientos que hemos realizado no son meramente como prueba del sistema PECVD o para sólo enseñarnos su manejo. Se ha seguido una metodología pues en base a los gases con los que se crecen se pretende encontrar un material que presente propiedades intermedias entre el silicio cristalino y el silicio amorfo. De esta forma se emplearon tres diferentes gases para crecer silicio: Dicloro-silano, silano y tetrafluoruro de silicio. Las demás condiciones de crecimiento se mantuvieron constantes para poder realizar posteriormente una comparación, condiciones que acabamos de exponer.

3.4.1 Preparación del sustrato

Antes de meter los sustratos a la cámara de crecimiento se deben limpiar para asegurar un mínimo de impurezas en su superficie, pues éstas nos pueden dar resultados erróneos a la hora de la caracterización.

Los sustratos a usar son cuarzo y silicio. El modo de limpieza es el siguiente:

1. Introducirlos en tricloroetileno en ultrasonido durante 5 minutos, el cual logrará la limpieza de cualquier grasa que exista en su superficie. Por lo tanto, es importante que no entre en contacto con la piel después de esta etapa debido al alto contenido de grasa que se tienen en la mano.

2. Introducirlos en acetona en ultrasonido durante 3 minutos.
3. Para enjuagar y como última etapa de limpieza, usar isopropílico para los sustratos de cuarzo y solución P para el silicio.

La solución P consta de los siguientes elementos y concentraciones:

- 300 partes de H₂O
- 15 partes de HNO₃
- 10 partes de HF (49%)

Entre cada una de las etapas mencionadas es necesario eliminar todos los residuos de los líquidos en los que se sumergen los sustratos para evitar que se mezclen. Esto es debido a que una vez usados los líquidos se almacenan de nuevo en recipientes de reciclaje. La eliminación de esos líquidos se hace por medio de nitrógeno de alta pureza, como se observa en la imagen 3.8(b).



Imagen 3.8. (a) equipo de ultrasonido para la limpieza de los sustratos. (b) Limpieza de los residuos de líquidos de limpieza por medio de Nitrógeno de alta pureza.

3.4.2 Metodología de crecimiento

Los pasos a seguir para el uso del sistema PECVD se documentaron con detalle y se presentan a continuación:

1. Abrir la llave del agua que fluye por el sistema de bombeo.
2. Prender la bomba turbomolecular hasta alcanzar una presión de alto vacío de alrededor de 2.6×10^{-6} torr. Esto se debe hacer con la válvula cerrada. De no estar cerrada, activar el switch correspondiente.
3. Estando la válvula cerrada se puede abrir la cámara para la colocación de las muestras.
4. La cámara, la base para el calentador y el excitador deben encontrarse libres de impurezas antes de cualquier crecimiento. Para ello, es necesario limpiarle lo que

- se le haya depositado de crecimientos anteriores mediante un ácido, en nuestro caso el ácido fluorhídrico (HF) que exitosamente ataca los compuestos de silicio.
- Después, es necesario limpiarla rápidamente con acetona para eliminar otras impurezas.
 - Se colocan las muestras. En el caso de que la muestra sea de cuarzo, no importa la orientación aunque es importante marcar uno de sus lados para reconocer después el lado contrario que será donde se depositó la película. En el caso de una muestra de silicio se tiene que tener cuidado con el lado donde se crecen pues un lado siempre se encuentra pulido y es esta cara la que debe quedar hacia arriba para que ahí se deposite la película.
 - Cerrar la cámara. Es decir, la pieza que transporta la señal de excitación se coloca por arriba junto con su sello.
 - Encender la bomba mecánica. Se comienza entonces la creación de vacío dentro de la cámara donde ya se encuentran las muestras. La válvula que conecta las bombas a la cámara debe abrirse lentamente para evitar que la succión desplace a las muestras y se caigan de la base.
 - La bomba mecánica lleva el sistema a un bajo vacío. Es necesario que una vez que la presión se encuentre alrededor de 500 mTorr se prenda la bomba Roots para llegar a 1 mTorr (Estas presiones son sensadas por uno de los sensores de cátodo frío que está conectado a un display. Es necesario verificar que las válvulas que estos sensores tienen se encuentren abiertas para poder leer. Por lo general estas se encuentran cerradas para no someterlas al esfuerzo que les implicaría encontrarse a presión atmosférica).
 - Una vez logrado 1 mTorr se puede cerrar la válvula de la mecánica y abrir la válvula que conecta a la bomba turbomolecular pues con esa presión ya puede trabajar la turbomolecular y llevar al sistema completo a alrededor de 5×10^{-5} mtorr.
 - Prender el calentador. Aquí se deben esperar varios minutos para llegar a la temperatura establecida, además de que se debe tomar en cuenta que como cualquier sistema térmico, este oscila y tarda bastante en llegar a su valor estable que es el programado.
 - Una vez que se alcanza la temperatura de trabajo se cierra la válvula y como ya no se va a emplear la turbomolecular, ésta se apaga.
 - Al apagarse es necesario cerrar su válvula y ventearla. Esto es, abrir la mariposa que conecta la bomba mecánica que asiste a la turbomolecular para liberar el vacío que se encuentre entre ellas ya que este vacío puede provocar que se succione aceite hacia la bomba turbomolecular y afecte su funcionamiento.
 - Regresando a la cámara de crecimiento se abre ahora la válvula de la bomba mecánica y roots nuevamente y despacio para ya empezar a permitir el flujo de los gases de crecimiento y del plasma y establecer la presión de trabajo.
 - Se deben primero establecer los gases que se emplearán para el crecimiento. Una vez identificados se deben abrir las válvulas que los lleven a los diferentes controladores evitando que por una misma tubería circulen dos gases.
 - Se establecen los flujos en el panel de control, estableciendo el modo de paso en "Flow".

17. Una vez establecidos los valores de los flujos se puede ya activar el paso de los gases, comenzando por el gas de menor flujo. El siguiente gas, que por lo general corresponde al Hidrógeno debe permitirse su paso hasta llegar a los 100 mTorr, y finalmente se activa el paso del Argón que es el gas que en nuestro sistema se emplea para el plasma.
18. En la perilla del control de presión colocada a un lado del display de presión de la cámara, se debe establecer el modo automático para definir la presión de trabajo que por lo general es de 500 mTorr. Es decir, con los pasos que se han seguido se establece una relación de flujos constante y un equilibrio entre los gases que ingresan y los que se bombean de tal forma que la presión se mantenga constante a 500 mTorr.
19. Una vez establecido un flujo constante de gases sólo queda activar el plasma para que comience la deposición. Para ello primero se conecta el cable a la pieza de excitación de la cámara.
20. Después se sintoniza la señal de tal forma que la potencia que le especificamos en el panel sea efectivamente la que le esté llegando al sistema. Para ello, es necesario no sólo regular la potencia incidente sino también la reflejada de tal forma que la reflejada la llevemos a cero.
21. Una vez establecidos estos parámetros es que comienza la deposición de los materiales. A partir de este momento se toma el tiempo.
22. Una vez concluido el tiempo de crecimiento primero se apaga todo lo relacionado a la señal de excitación. Después se apaga el calentador y se abre la llave del aire para enfriar al sistema.
23. Comenzamos después a desalojar el sistema de los gases residuales para dejar las tuberías en vacío. Para desalojar por completo las tuberías el modo de flujo se debe colocar en "Ext". Ya que las tuberías se aseguran se encuentran limpias se cierran sus válvulas hasta los controladores.
24. Se sigue desalojando el sistema ahora en la cámara y una vez logrado se cierra la válvula de la bomba mecánica, y se apaga tanto la roots como la mecánica. De igual forma que como con la turbomolecular, se ventea para evitar la succión de aceite hacia el sistema.
25. Se cierra la válvula del sensor de presión y se abre la válvula de la cámara para perder el vacío ahí y poder abrirla para extraer las muestras.
26. Se limpia la cámara, las paredes, la base y el excitador ya sea con HF o con acetona.



Imagen 3.9 (de izq. a der. y de arriba abajo) (a) Colocación de las muestras dentro de la cámara sobre la pieza que se mandó construir. (b) Display del sensor de presión de la bomba turbomolecular. (c) Panel de entrada y control de las variables de flujo de cada gas. (c) Sistema de excitación AC

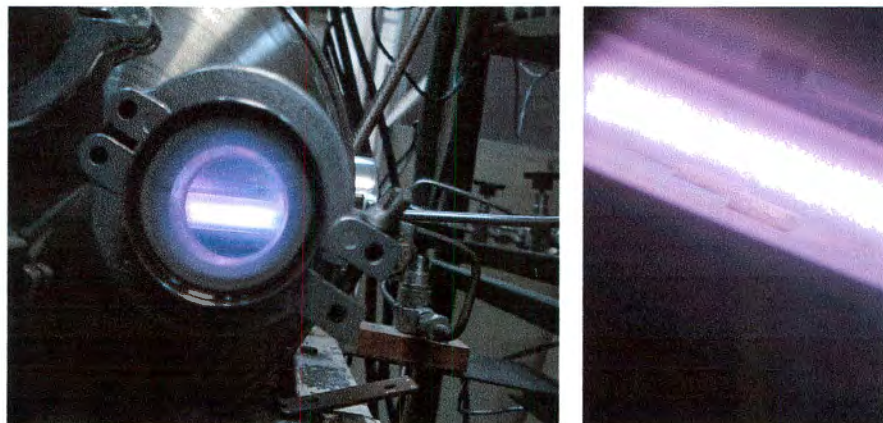


Imagen 3.10 Proceso de crecimiento de películas de Si nanoestructurado. El característico color morado corresponde a la activación de plasma gracias al Argón.

3.5 CARACTERIZACIÓN

3.5.1 Uso de perfilometro

Para emplear el perfilómetro se requiere de un escalón dentro de nuestra muestra. Es decir, necesitamos crecer sólo en una porción de la muestra y dejar otra intacta para identificar el espesor de la capa. Esto se hace simplemente colocando otro pedazo de silicio encima de la muestra que evite que en esa zona se pueda depositar el material. De esta forma al retirar las muestras tendremos claramente identificada la zona de crecimiento y la zona intacta.

Para emplear el perfilómetro se siguen los siguientes pasos:

1. La muestra debe colocarse de tal forma que se vea claramente en la pantalla de video la zona donde existe el escalón. Dicha zona debe verse a lo largo del eje vertical pues el perfilómetro hace su medición a lo largo de dicho eje.
2. Para comenzar la medición se presiona el botón SCAN que se encuentra en el teclado del módulo de video. Se debe considerar que dicho equipo realiza mediciones en el orden de Ångstrom (10^{-5} m) por lo que es importante mantenerse a cierta distancia de los controles para evitar cualquier interferencia.
3. Una vez que se escanea la imagen se obtiene una gráfica de espesor vs distancia escaneada. Sin embargo, como por lo general la distancia escaneada tiene unidades mucho mayores que el espesor no se aprecia el cambio de espesor. Es por ello que se emplean ejes auxiliares para acotar la gráfica y por medio del botón REPLOT se logra la escala deseada.
4. Una vez obtenida la gráfica buscada se puede enviar los datos con SEND DATA a la computadora conectada para este fin.
5. Dicha computadora cuenta con un programa realizado en LabView llamado Perfilómetro el cual puede recibir los datos y manipularlos. A partir de este programa es que nosotros adquiriremos las gráficas que deseamos de espesor.

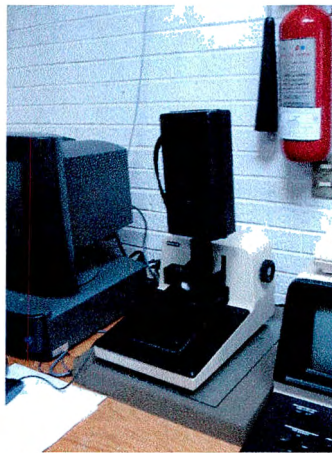


Imagen 3.11 Equipo de perfilometría.

3.5.2 Uso de FTIR

El empleo del FTIR no requiere de gran preparación, tanto de la muestra como del usuario. El único requerimiento es que la película a analizar no sea transparente a los rayos infrarrojos, situación que no ocurre en los sustratos de cuarzo. Es por ello que sólo se pueden analizar en este equipo las películas crecidas sobre silicio.

Antes de realizar la medición de la película crecida es necesario que el programa registre una medición de un sustrato sin crecer para así hacer la comparación y registrar en la lectura la resta de las dos mediciones, de tal forma que estemos obteniendo así la existencia de los enlaces que sólo corresponden a la película crecida.

Otra cosa que es necesario cuidar es la correcta colocación de la muestra para que el rayo sea emitido y las ondas resultantes sean propiamente detectadas como se describe en el marco teórico.

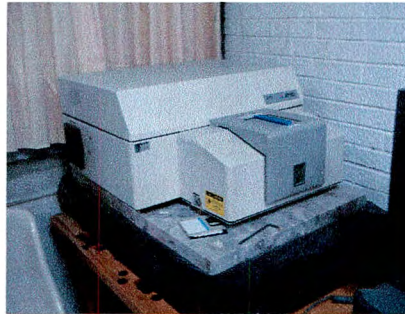


Imagen 3.12. Equipo FTIR

3.5.3 Uso del UV-visible

Al igual que el FTIR lo único que hay que cuidar en este caso es la colocación de las muestras en un principio. Después es necesario realizar una lectura de un sustrato sin crecer, en lo que se denomina como baseline, y con esta referencia realizar las mediciones de absorción en UV-visible correspondientes.

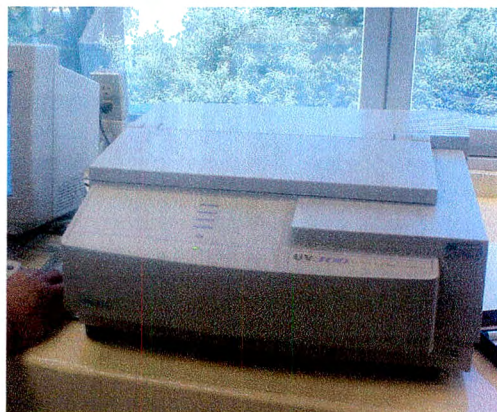


Imagen 3.13. Equipo UV-visible

3.5.4 Uso del Fluorómetro

En el caso del fluorómetro no se tiene que colocar un sustrato de referencia ya que las mediciones son absolutas. Como se vio en el marco teórico sólo se necesita especificar una longitud de onda del rayo incidente, y las mediciones, al igual que en todos los demás equipos, se registran automáticamente en la computadora a la cual se encuentran conectado cada equipo.

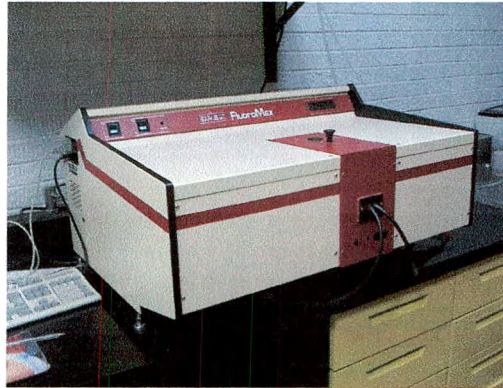


Imagen 3.14. Fluorómetro FluoroMax

4. RESULTADOS

4.1 CONSTRUCCIÓN DE LA CÁMARA DE CRECIMIENTO DE PECVD PARA SU USO CON GASES DOPANTES

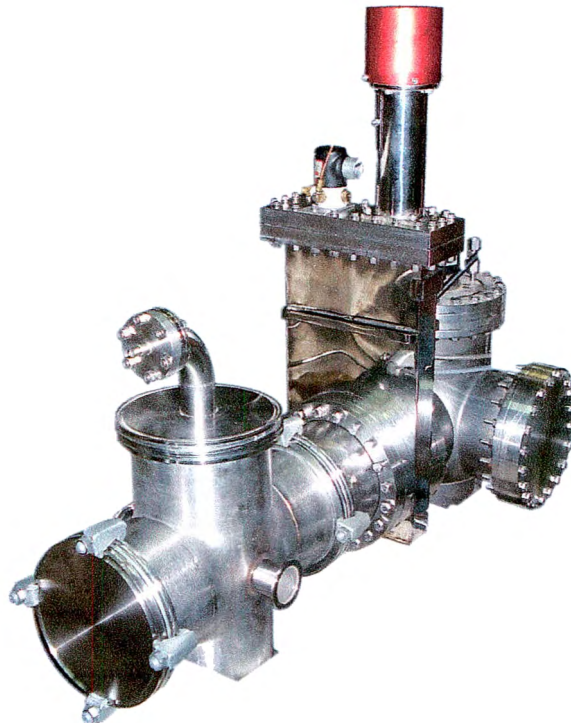


Imagen 4.1 Cámara de crecimiento de películas delgadas para su uso con agentes dopantes. La cámara de crecimiento (izquierda) se conecta mediante la válvula a la bomba de vacío turbo molecular (derecha)

El armado de la cámara aunque presentó dificultades debido a los tornillos empleados inicialmente para ello, se completó con satisfacción. Las pruebas de vacío hacia la pieza y después a la cámara ya con la válvula integrada se han realizado de forma exitosa, obteniendo presiones del orden de 10^{-5} que nos indican el alto vacío que estamos buscando. La cámara se encuentra ya instalada con la válvula y las conexiones eléctricas correspondientes. Sin embargo, no se ha realizado ningún crecimiento en la nueva cámara debido a la falta de material para ello.

En específico se requieren aún la tubería y los elementos de conexión para los gases tanto precursores como del plasma. Los tanques y el controlador de flujo se encuentran ya dispuestos en su lugar para ser conectados y configurado en el caso del controlador. Se esperaba que estos tubos se encontraran ya disponibles para la tercera semana de agosto, así como varias obleas de silicio requeridas para este proyecto, sin embargo no fue así y la alternativa a seguir fue el crecimiento de películas sin dopar para buscar silicio nanoestructurado.

Al recibir la tubería faltante ya se podrá inmediatamente comenzar el crecimiento de películas de Silicio variando su resistividad y su posterior caracterización.

La construcción de la cámara no se limitó sólo al trabajo físico que ésta requirió sino que estuvo apoyada en una porción muy grande por la investigación teórica sobre su funcionamiento, sus componentes y en especial para las siguientes etapas, sobre los crecimientos y caracterización de las películas de Si, investigación de competitividad internacional.

En las siguientes imágenes se muestra tanto el tanque de fosfina que se colocó como las conexiones de aire y eléctricas de la válvula.

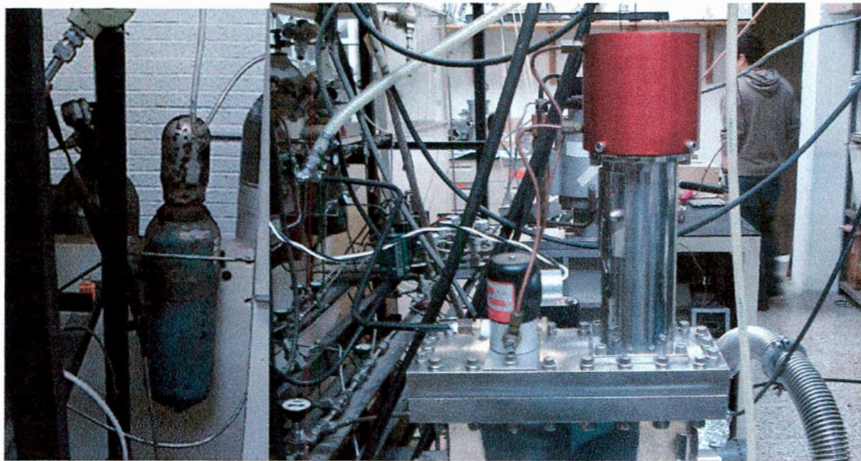


Imagen 4.2 a) Colocación de un tanque de gas (fosfina) y b) conexiones eléctricas de la válvula.

4.2 Perfilometría

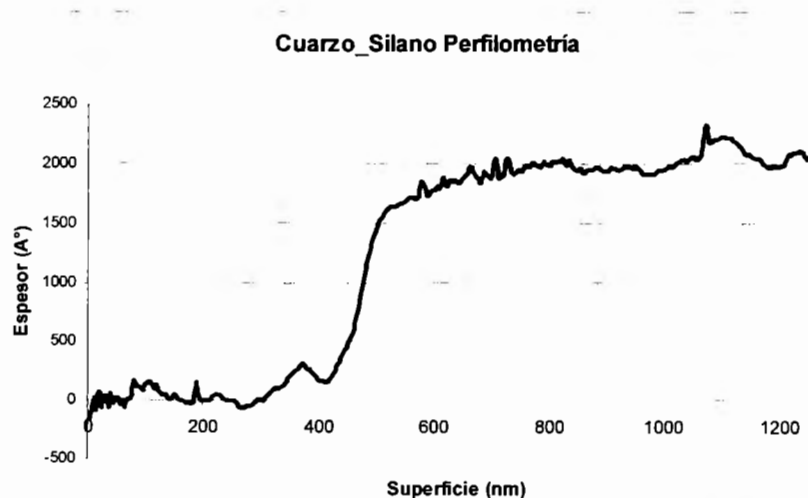


Imagen 4.3 Medición del espesor de la película crecida con Silano en Cuarzo

La medición del espesor solo se realizó en la muestra de cuarzo crecida con silano, debido a fallas en el perfilómetro. El escalón entonces sólo se realizó en estas muestras. El espesor que se observa es de 200 nm, lo cual en esta clase de películas delgadas se considera como un espesor bastante considerable.

4.3 FTIR

La medición por FTIR mostró que se están obteniendo películas en las que no existen enlaces Si-H las cuales podrían provocar degradación en ellas. Se ha demostrado que la fotodegradación está altamente relacionada con la densidad de SiH₂ en una película. De igual forma se sabe que se puede disminuir esta degradación reduciendo la contribución de radicales de silano en el proceso de crecimiento. El aumento de la presión de trabajo a 500 mTorr se realizó debido a que gracias a ello se puede evitar el deterioro del material por una tasa de deposición rápida [52]. La medición de FTIR se realizó a la película de silicio crecida con Silano (SiH₄) pues es en ésta donde debíamos verificar que no se hubieran formado enlaces Si-H que provocaran la degradación.

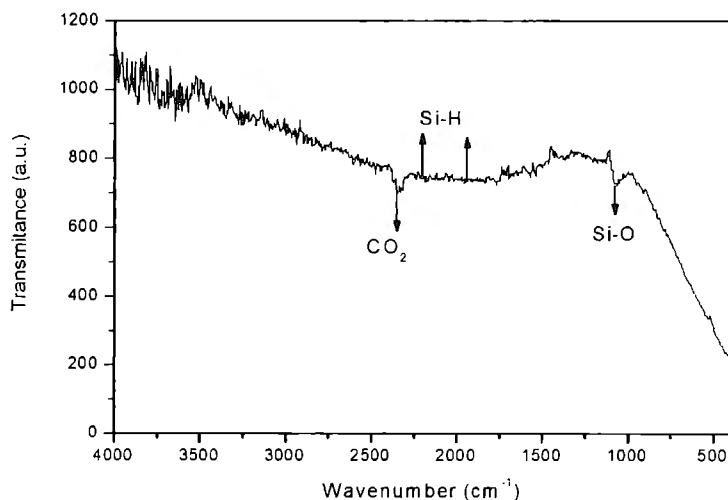


Imagen 4.5 Imagen FTIR de la película delgada crecida con Silano

Como se puede observar, no existen picos en la zona donde se vería la presencia de enlaces Si-H. Esto indica la ausencia de estos enlaces lo cual teóricamente resulta en una menor degradación de la película al contacto con el ambiente.

4.4 FLUORÓMETRO

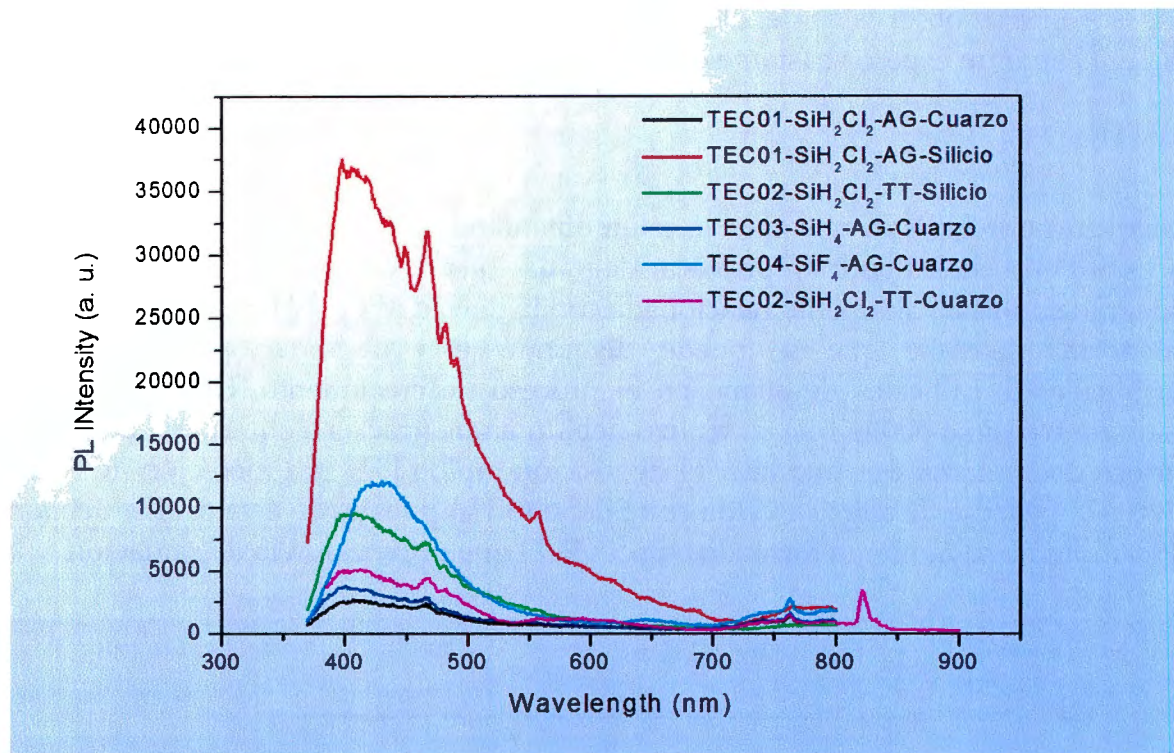


Imagen 4.5 Imagen de emisión de las diferentes películas excitadas con una longitud de onda de 350 nm

Esta imagen nos muestra la emisión de luz de las diferentes películas. Debido a que el sustrato de las películas cambia, no se puede realizar un análisis directo en función de la amplitud de la emisión. El único parámetro de interés es la variación de la longitud de onda máximo que cada película alcanza. Nos interesa conocer mediante este método que la longitud de onda en la que se emite pertenece al rango del azul, y en menor medida al rojo, en el caso de la muestra crecida con diclorosilano en cuarzo.

4.5 UV-visible

En las mediciones de UV-visible se obtuvieron las siguientes gráficas, las cuales hemos dispuesto en una sola para propósitos de comparación. Todas las mediciones se hacen sobre las películas crecidas sobre cuarzo. Sin embargo, por sí solas no nos dicen mucho sobre el comportamiento óptico de ellas. Empleando la transformación de Tauc, se obtuvieron por separado las gráficas de Tauc con las cuales se puede calcular el gap de cada película.

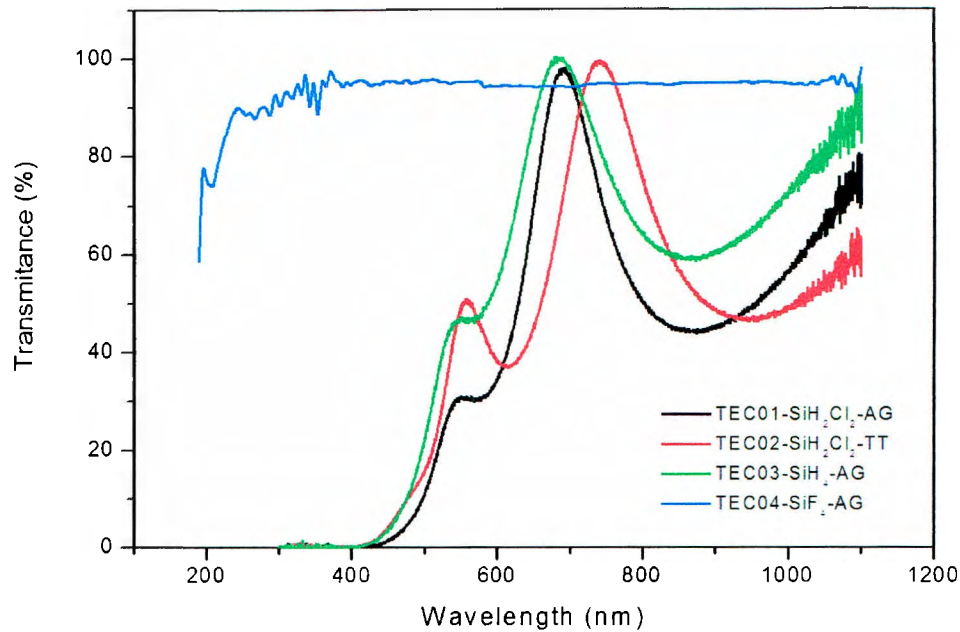


Imagen 4.6 Absorción de las diferentes películas en UV-visible.

Como se puede observar casi todas las películas presentan comportamientos similares. Es decir, las mediciones se están llevando a cabo correctamente y podremos identificar a continuación los *gaps* de cada material. Sin embargo, se observa que en el caso del tetrafluoruro (SiF_4) no se obtiene una medición clara. Arroja mucho ruido y sobre todo, no presenta puntos de inflexión ni crestas lo cual indica una total transparencia de la película, que está siendo medida como si no existiera película alguna.

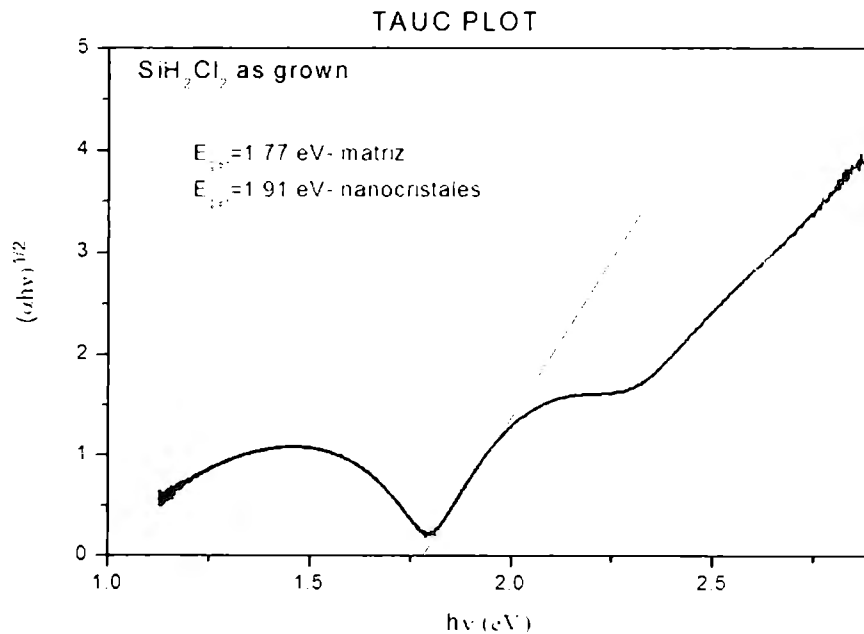


Imagen 4.7. Diagrama Tauc de una película crecida con Dicloro-silano

De esta forma analizando la curva mediante el software Origin encontramos el punto de intersección de la recta tangente a la curva Tauc. La curva Tauc relaciona la energía $h\nu$ con la longitud de onda mediante la relación $(\alpha h\nu)^{1/2}$ y es así como encontramos la banda prohibida de la película. En las curvas que obtuvimos se tienen dos zonas lineales, de las cuales obtenemos dos rectas tangentes. La propuesta que planteamos es la existencia de dos zonas de transmisión en la película: una gracias a la matriz amorfa y otra gracias a los nanocristales.

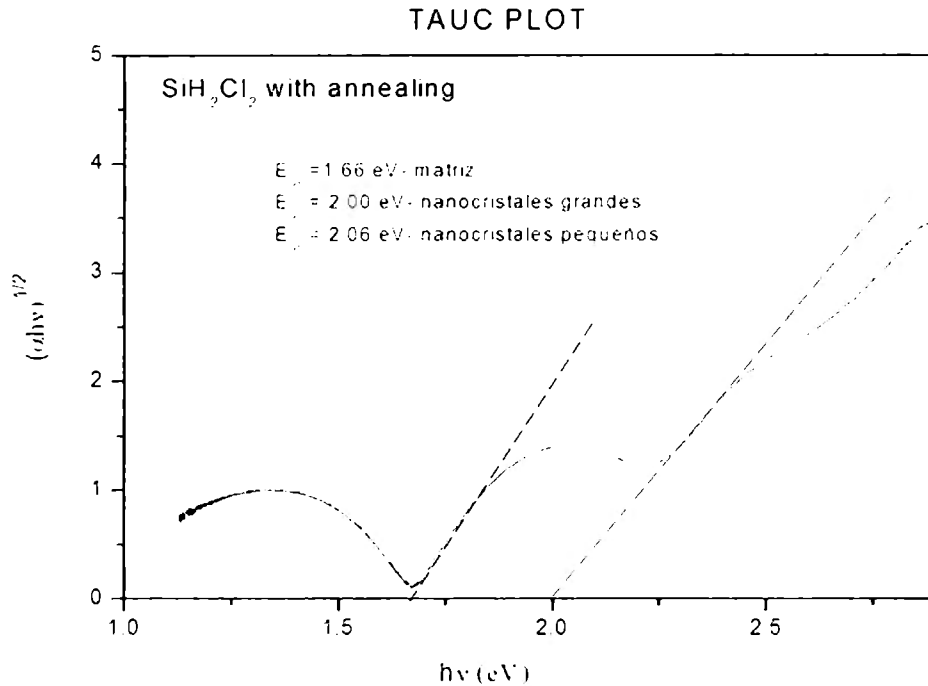


Imagen 4.7. Diagrama Tauc de una película crecida con Dicloro-silano y tratada térmicamente

Al realizarle un recocido a las muestras de dicloro-silano se observó que se creaba otra zona lineal en la curva Tauc. El gap de la matriz disminuye y aquel gap atribuido a los nanocristales aumenta ligeramente. Creemos que al realizarse el recocido aquellos enlaces Si-H que existían se perdieron lo cual provocó una caída en el gap de la matriz. En cuanto a los nanocristales se propone que se presentan fenómenos de nucleación los cuales provocan que se generen dos tipos de nanocristales de diferentes tamaños a partir de los ya existentes, que provocan dos gaps de 2.00 y 2.06 eV.

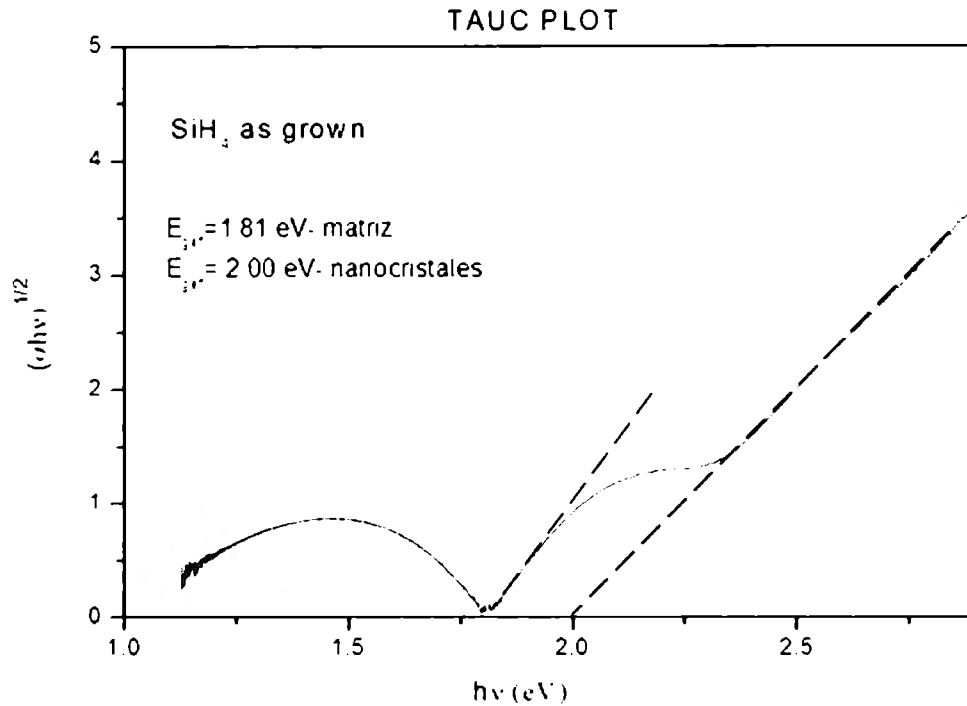


Imagen 4.8 Diagrama Tauc crecida con Silano

Por último se presenta la gráfica Tauc de la película crecida con Silano. Al igual que en las demás estamos obteniendo un aumento del gap del Silicio hasta los 2.00 eV. Proponemos que los nanocristales son los causantes de ello, pues como se vio en la gráfica del FTIR no existen enlaces Si-H que pudieran ocasionar también este aumento.

5. CONCLUSIONES

5.1 OBSERVACIONES Y COMENTARIOS

1. Posible presencia de nanocristales, excepto en las películas crecidas con SiF₄.

Como se mencionó en las películas crecidas con SiF₄ no se tomaron buenas lecturas en el UV-visible debido a que la película es totalmente transparente. Sin embargo, la película existe pues es visible a simple vista (no es evidente pero a ciertos ángulos se logra apreciar). Los mecanismos de crecimiento y lo que se obtuvo en este material aún no es claro. Se esperaba poca deposición debido al fuerte enlace que representa el Si-F pero la transparencia de la película aún se discute.

En las demás películas se cree que efectivamente se logró el crecimiento de nanocristales debido a las gráficas Tauc obtenidas. Sin embargo, la evidencia definitiva de ello se dará cuando se pueda tener acceso a un microscopio de transmisión de alta resolución (HRTEM).

2. Ausencia de enlace Si-H en las películas crecidas, que implica poca degradación en ellas.

Como se mencionó en los resultados, se cree que en la película con mayor posibilidad de tener estos enlaces, la de silano, se logró prácticamente una existencia nula de ellos ya que no se presentan los picos correspondientes a la longitud de onda en la que normalmente se hacen evidentes. Esto significa que la eficiencia del dispositivo se mantiene constante mejorando cualquier celda empleada en la actualidad.

3. Aumento del gap electrónico en relación al Si amorfo.

El gap de las películas, estableciendo un promedio entre los de la matriz amorfa y los nanocristales, aumentó en relación al Si amorfo. Se propone que se están presentando los fenómenos relacionados a los pozos cuánticos que aumentan el gap de los semiconductores y que sí estamos obteniendo los nanocristales requeridos.

Una vez que los hayamos localizado con ayuda del HRTEM se podrá entonces escribir un artículo que defina las condiciones de crecimiento y estime el aumento en la eficiencia esperado en dispositivos obtenidos a partir de ello.

4. Con recocido se presentan fenómenos de nucleación.

Al aplicarse un recocido vimos cómo cambiaba la gráfica de Tauc indicándonos una presencia de una nueva estructura en la película. Se piensa que existieron fenómenos de nucleación que provocaron que hubiera dos tamaños de nanocristales. Nuevamente, faltaría realizar las imágenes HRTEM para verificarlo.

5.2 TRABAJO A FUTURO

Comprobación de la existencia de nanocristales por HRTEM.

El empleo del HRTEM se ha visto complicado por causas de fuerza mayor y es necesario esperar a que se vuelva disponible el HRTEM para poder entonces verificar la existencia de nanocristales. Debido a las dimensiones que estamos buscando, sólo con HRTEM seremos capaces de encontrar dichas estructuras.

Medición del tamaño de éstos.

En el semestre anterior, se hizo uso de un programa para la medición de las estructuras nanocristalinas el cual empleaba un análisis por FFT (Transformada Rápida de Fourier) para en una imagen en base al patrón de pixeles determinar las zonas donde existían cristales. Dicho software, llamado Digital Micrograph podrá ser empleado para dicho propósito y también para contar el número y distribución de ellos.

Redacción de artículo.

En este artículo se describirían los parámetros de crecimiento y se presentarían los resultados ópticos obtenidos, haciendo énfasis en el aumento del *gap* teniendo como consecuencia la posibilidad de un aprovechamiento mejor de la energía en estos dispositivos.

Dopamiento de las estructuras.

Dicho dopamiento se haría usando la cámara que se construyó y aplicando los parámetros de crecimiento encontrados en este proyecto. Se deberán hacer nuevas pruebas para determinar aquellos parámetros adicionales relacionados a los gases dopantes. Una vez que se determine esto se deberá seguir el mismo procedimiento descrito en este reporte para el crecimiento y caracterización de las muestras dopadas. Si resultaran películas con propiedades luminiscentes altas y la variabilidad de la resistividad fuera adecuada, se podría entonces plantear el paso hacia la construcción de un dispositivo que aprovechara estos resultados.

Este proyecto por lo tanto aún tiene varias fases a desarrollar, y es un área interesante de ingeniería para la colaboración de otros equipos de trabajo que pueden continuar con el apoyo al IIM en su investigación.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Jasprit Singh, *Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures*, University of Michigan: Cambridge University Press. 2003
- [2] P. K. Basu. *Theory of Optical Processes in Semiconductors. Bulk and Microstructures*. Oxford Science Publications. 1997
- [3] M. Cruz, M. R. Beltrán, C. Wang y J. Taqueña-Martínez, "Silicio poroso: propiedades ópticas",
- [4] F. Agullo Rueda y J. M. Albella, "Aplicaciones en Microelectrónica y Fotónica", en *Películas Delgadas*. Dpto. de Propiedades Ópticas, Magnéticas y de Transporte y Dpto. de Física e Ingeniería de Superficies. Instituto de Ciencia de Materiales, Cantoblanco.
- [5] J. M. Albella, "Ciencia y Tecnología de Capas Delgadas", Depto. de Física e Ingeniería de Superficies. Instituto de Ciencia de Materiales, Cantoblanco, Madrid.
- [6] Donald P. Askeland y Pradeep P. Phulé, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, México: Thomson. 4ª edición, 2005
- [7] B. Webb, "Quantum Dots", Departments of Chemistry and Physics, Utah State University, <http://www.chem.usu.edu/~tapaskar/Britt-Quantum%20Dots.pdf>
- [8] "Quantum dots" <http://www.viewsfromscience.com/documents/webpages/nanocrystals.html>
- [9] M. Batista-Carver, "Quantum Dots aka Nanocrystals" from Intro into the Engineering and Science of Nanotechnology, http://users.rowan.edu/~krchnavek/Nanotechnology/Papers/Quantum_Dots_Presentation.pdf, Abril 10, 2006.
- [10] Canham LT, *Nature* **408** (2000) 411. *Gaining light from silicon*.
- [11] Canham LT, *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 1046. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers.
- [12] Delerue C, Allan G y Lannoo M, *J. Lumin.* **80** (1999) 65. *Optical band gap of Si nanoclusters*.
- [13] Lu ZH, Lockwood DJ y Baribeau JM, *Nature* **378** (1995) 258. Quantum confinement and light-emission in SiO₂/Si superlattices.
- [14] Ng WL, Lourenço MA, Gwilliam RM, Ledain S, Shao G y Homewood KP. *Nature* **410** (2001) 192. *An efficient room temperature silicon-based light emitting diode*.
- [15] Baojie Yan, Shenlin Chen and P.C. Taylor, "Kinetics Of Light-Induced Defect Formation and Annealing in Hydrogenated Amorphous Silicon Alloyed with Sulfur." Department of Physics, University of Utah, Salt Lake City, UT 84112
- [16] Gelloz B y Koshida N, *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 4319. *Electroluminescence with high and stable quantum efficiency and low threshold voltage from anodically oxidized thin porous silicon diode*.
- [17] Cullis AG, y Canham LT, *Nature* **353** (1997) 335. "Visible-light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon".

- [18] Leong D, Harry M, Reeson KJ y Homewood KP, *Nature* **387** (1997) 686. *A silicon/iron-disilicide light-emitting diode operating at a wavelength of 1.5 μm .*
- [19] Homewood KP, Reeson KJ, Gwilliam RM, Kewell AK, Lourenço MA, Shao G, Chen YL, Sharpe JS, McKinty CN y Butler T, *Thin Solid Films* **381** (2001) 188. *Ion beam synthesized silicides: growth, characterization and devices.*
- [20] Komoda T, Kelly J, Cristiano F, Nejim A, Hemment PLF, Homewood KP, Gwilliam R, Sealy BJ y Mynard JE, *Nucl. Instr. Meth. B* **96** (1995) 387. *Visible photoluminescence at room temperature from microcrystalline silicon precipitates in SiO₂ formed by ion implantation.*
- [21] Shimizu-Iwayama T, Hole DE y Townsend PD, *J. Lumin.* **80** (1999) 235. *Excess Si concentration dependence of the photoluminescence of Si nanoclusters in SiO₂ fabricated by ion implantation.*
- [22] Gritsenko VA y Pundur PA, *Fizika Tverdogo Tela* **25** (1983) 1560. *Cathodoluminescence of amorphous Si₃N₄.*
- [23] Mo CM, Zhang LD, Xie CY y Wang T, *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 5185. *Luminescence of nanometer-sized amorphous-silicon nitride solids.*
- [24] Giorgis F; Ballarini V; Ferrero S; Mandracci P; Ricciardi C y Pirri CF, *J. Non-Cryst. Solids* **299** (2002) 653. *Luminescence properties of amorphous silicon-nitride-based optical microcavities.*
- [25] Belyi VI y Rastorguev AA, *J. Struct. Chem.* **41** (2000) 526. *Luminescence and electronic structure of amorphous silicon nitride. Silicon subsystem.*
- [26] Zheng B, Michel J, Ren FYG, Kimerling LC, Jacobson DC y Poate JM, *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 2842. *Room temperature sharp line electroluminescence at $\lambda=1.54 \mu\text{m}$ from an erbium-doped, silicon light-emitting diode.*
- [27] Terashima K y Matsuda T, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) 1203. *Luminescence centres in indium-implanted silicon.*
- [28] Marotti, R.E, Rondoni A., Quagliata E. y Dalchiele E. A. "Emisión Óptica en Silicio Poroso" Instituto de Física, Facultad de Ingeniería, Universidad de la República. Montevideo, Uruguay.
- [29] B. Garrido, "Nanocristales semiconductores del grupo IV. Aplicación a dispositivos nanoelectrónicos y fotónicos", de *Seminario para la UIMP "Nanotecnología y Nanociencia"*, Departamento de Electrónica de la Universidad de Barcelona, Valencia, 2003.
- [30] B. P. Nelson et. al "Hydrogenated Amorphous Silicon Germanium Alloys Grown by Hot-Wire Chemical Vapour Deposition Technique". National Renewable Energy Laboratory, Golden, Department of Physics, Colorado School of Mines, University of Colorado and National Institute of Standards and Technology, Boulder.
- [31] G. Santana, PROTOCOLO UNAM-CONACYT "Estudio de las propiedades electrónicas y electro-ópticas de películas y estructuras de silicio polimorfo nanoestructurado, obtenidas por depósito químico en fase vapor asistido por plasma"
- [32] F. Agullo Rueda, "Técnicas de crecimiento" en *Películas Delgadas*. Dpto. de Física e Ingeniería de Superficies. Instituto de Ciencia de Materiales, Cantoblanco.
- [33] ASM, *The Process of Innovation*, "Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)" http://www.asm.com/proc_pecvd.asp

- [34] U. Ruiz-Rivas, "Tecnología del Vacío". Ingeniería Térmica de la Universidad Carlos III de Madrid, <http://bicho.uc3m.es/alumn/TV/index.html>
- [35] J. L. de Segovia, "Tecnología de Vacío" en *Películas Delgadas*. Dpto. de Física e Ingeniería de Superficies. Instituto de Ciencia de Materiales, CSIC, Cantoblanco, Madrid (jldsegovia@icmm.csic.es).
- [36] M. Farías y L. Talavera "IV. Los Dispositivos para hacer Vacío", http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/131/htm/sec_8.htm
- [37] M. Farías y L. Talavera "VI. Las Cámaras, los Sellos y las Válvulas para Vacío", http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/131/htm/sec_10.htm
- [38] E. Gershman, "Bombas de vacío" en *Sistemas para la creación de vacío, bombas mecánicas y de difusión*, Febrero, 2007. http://www.galileog.com/tecnologia/vacio/bomba_mecanica/bomba_mecanica.htm
- [39] Acerind, S. C. "Resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables" <http://www.inoxidable.com/corrosion.htm>
- [40] Thomas M. Christensen, "Thin Film Characterization - Overview" in *Physics of Thin Films*, PES 449/PHYS 549, <http://www.uccs.edu/~tchrste/courses/PHYS549/549lectures/characterize.html>
- [41] Schmitt Industries, Inc. "Technology Overview" in Support, Technical Papers. <http://www.schmitt-ind.com/support-technical-papers-scatter.shtml>
- [42] L. Vázquez, "Medida del Espesor y Análisis de la Rugosidad" en *Películas Delgadas*. Dpto. de Física e Ingeniería de Superficies. Instituto de Ciencia de Materiales. Cantoblanco, Madrid. (lvp@icmm.csic.es)
- [43] F. Agulló-Rueda y R. Serna. "Métodos Ópticos" en *Películas Delgadas*. Dpto. de Propiedades Ópticas, Magnéticas y de Transporte; Instituto de Óptica. Instituto de Ciencia de Materiales. Cantoblanco, Madrid.
- [44] I. Ohlidal y D. Franta, "Choosing techniques for the optical characterization of thin films". Department of Physical Electronics; Laboratory of Plasma Physics and Plasma Sources. Masaryk University, Brno, Czech Republic. <http://spie.org/x8638.xml>
- [45] UNAM, Centro de Ciencias de la Materia Condensada, "Caracterización óptica de materiales" <http://optica.ccmc.unam.mx/CaractOpt/>
- [46] Dietel K. Schroder, "Semiconductor Material and Device Characterization". Arizon State University. John Wiley & Sons, Inc. USA: 1998.
- [47] J. Workman, Spectroscopy now, "An Introductin to Near Infrared Spectroscopy" <http://www.spectroscopynow.com/coi/cda/detail.cda?id=1881&type=EducationFeature&chId=2&page=1> Septiembre 2005.
- [48] Materials Research Lab, "Introduction to X-Ray Diffraction" University of California, Santa Barbara <http://www.mrl.ucsb.edu/mrl/centralfacilities/xray/xray-basics/index.html>
- [49] Scanning Electron Microscopy, "How the SEM Works" Museum of Science, Boston <http://www.mos.org/sln/SEM/seminfo.html>
- [50] D.B. Williams and C.B. Carter, "Transmission Electron Microscopy" Matter, July 2000 <http://www.matter.org.uk/tem/>
- [51] ETH, "Electron Microscopy" Image Modes in TEM, November 2007 http://www.microscopy.ethz.ch/TEM_HRTEM.htm

- [52] M. K. Chu, J. S. Byun et al, "Improvement of Film Stability of a Si-H deposited by RPCVD using SiH₂Cl₂" Photovoltaic Energy Conversion, 1994., Conference Record of the Twenty Fourth ; IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1994, 1994 IEEE First World Conference on Volume 1, 5-9 Dec. 1994 Page(s):547 - 550 vol.1
- [53] Nanotech wire. http://nanotechwire.com/news_list.asp?ntid=188



TECNOLÓGICO DE MONTERREY.

Departamento de Mecatrónica
División de Ingeniería y Arquitectura
Campus Ciudad de México

Construcción y Uso de un Sistema PECVD para el Crecimiento y Posterior Caracterización de Películas de Si nanoestructurado



Instituto de Investigaciones en Materiales

Profesor: Dr. Raúl Crespo Saucedo

Noviembre de 2007

Yah-in Pliego Osorio 375618
Ulises Valdez Medina 955261

Autores

A. Benjamín Cruz Galeana 995888
Abraham Oyoqui Arellano 1060419

Asesor: Dr. Arturo Ponce Pedraza
Coasesor: Dr. Guillermo Santana

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Construcción de una Cámara PECVD para el crecimiento y posterior caracterización de películas delgadas polimorfas nanoestructuradas de silicio con diferente resistividad y tipo de conductividad así como el estudio básico de sus propiedades electrónicas, electroquímicas y ópticas.

DESARROLLO



Diseño de la base para calentador de sustrato

Acero inoxidable 316L
Alta resistencia a la corrosión
Mayor estabilidad a altas temperaturas

Fig. 1. Base para calentador de sustrato

CONSTRUCCIÓN → PRUEBAS → CRECIMIENTO



Fig. 2. Componentes de la cámara.

Vacío
Eléctricas
Crecimiento



Fig. 3. Proceso de crecimiento.

Condiciones de crecimiento

- Gases precursores: SiH_2Cl_2 , SiH_4 y SiF_4 .
- Flujos: Argón: 50 ccm; Gas precursor: 5 ccm.
- Sustratos de cuarzo y silicio.
- Potencia de 50 W.
- Temperatura: 200 °C.
- Presión de trabajo: 500 mTorr
- Tiempo: 30 min.

CONCLUSIONES

- ✓ Posible presencia de nanocristales.
- ✓ Ausencia de enlace Si-H en las películas crecidas, que implica poca degradación en ellas.
- ✓ Aumento del gap electrónico en relación al Si amorfo.
- ✓ Con recocido se presentan fenómenos de nucleación.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Construcción de una segunda cámara de crecimiento.
- Pruebas a la segunda cámara.
- Crecimiento de películas delgadas en búsqueda de estructuras nanocristalinas.
- Crecimiento de películas de silicio polimorfo nanoestructuradas dopadas tipo n y tipo p.
- Caracterización por diferentes técnicas (fotoluminiscencia).

RESULTADOS



Figura 4. Segunda cámara de crecimiento armada.

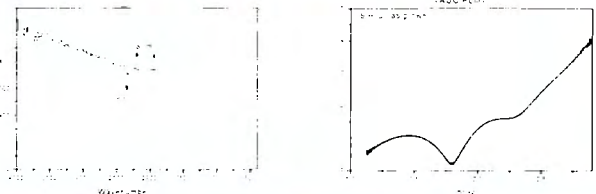


Fig. 5. (a) Análisis FTIR. Ausencia de enlace Si-H, el cual provoca degradación en las películas (b) Diagrama Tauc de muestra con SiH_2Cl_2 . Aumento del gap del Si amorfo y de la película.

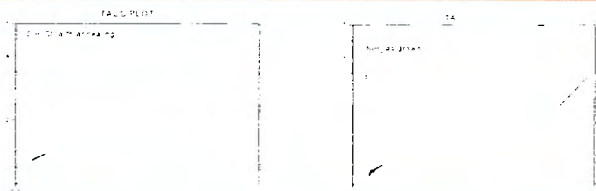


Fig. 6. (a) Desplazamiento en la gráfica Tauc del gap de las diferentes estructuras SiH_2Cl_2 al ser recocido, y aparición de nuevas; (b) Gráfica Tauc del SiH_4 . Aumento del gap del Si amorfo y de la película

TRABAJO RESTANTE

- ✓ Comprobación de la existencia de nanocristales por HRTEM y medición de ellos.
- ✓ Cambio de resistividad de las películas con dopantes.
- ✓ Redacción de artículo.